INSTITUTO DE QUÍMICA

Universidade de São Paulo

L: 19.067

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS
ENVOLVENDO PROCESSOS CATALÍTICOS E SUA
EXTENSÃO À ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO**

MARCO ANTÔNIO SOUZA AGUIAR

Tese de Doutorado

Prof. Dr. IVANO G. R. GUTZ

Orientador

São Paulo

2000

872

L

DEDALUS - Acervo - CQ

30100002907

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

A282d Aguiar, Marco Antônio Souza
Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos envolvendo
processos catalíticos e sua extensão à análise por injeção em
fluxo / Marco Antônio Souza Aguiar. -- São Paulo, 2000.
160p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador : Gutz, Ivano Gebhardt Rolf

1. Amperometria : Química analítica 2. Análise por injeção em
fluxo : Química 3. Voltametria : Química analítica I. T. II.
Gutz, Ivano Gebhardt Rolf, orientador.

543.0872 CDD

**“Desenvolvimento de Métodos Eletroanalíticos
Envolvendo Processos Catalíticos e sua Extensão
à Análise por Injeção em Fluxo”.**

MARCO ANTÔNIO SOUZA AGUIAR

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ - USP

Profa. Dra. MARIA INÊS COSTA CANTAGALO
IPEN - SP

Prof. Dr. ARMI NÓBREGA
CNEN/IEN - RJ

Prof. Dr. JAIRO JOSÉ PEDROTTI
MACKENZIE

SÃO PAULO
21 DE JANEIRO DE 2000.

*“Não existe nenhum
caminho lógico para o
descobrimento das leis
elementares. O único caminho
é o da intuição.”*

Albert Einstein

*Dedico esta tese à memória
de meu querido Pai Aluizio e
de minha querida irmã Alice.*

Agradecimentos:

Agradeço a minha Família e a minha companheira Vânia Mori pelo incentivo, carinho e compreensão nos momentos mais críticos deste trabalho.

Agradeço também ao meu orientador Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz pelo apoio, estímulo, paciência e orientação que foram indubitavelmente indispensáveis no decorrer deste trabalho.

Quero também apresentar profundos agradecimentos à Professora Elizabeth de Oliveira pela sua ajuda, ao colocar a minha disposição seu laboratório, reagentes e equipamentos.

Aos amigos da Pós-graduação, Silvio, Valberes, Simone, Carolina, Márcio, Alberto, Gisele, Horácio, Renato, Mauro Aquiles, Paulo César e outros pelo incentivo e estímulo.

Aos professores, Lúcio Angnes, Mauro Bertotti, Tokoro, Silvia Serrano, Claudimir e Jairo pelo apoio e importantes comentários.

Ao Departamento de Pós-Graduação do Instituto de Química da USP, especialmente aos competentes funcionários Cibeles, Milton e Inês que com paciência e profissionalismo sabem exercer com brilho suas funções.

À eterna amiga Karem S. G. Marquez pelo seu incentivo e companheirismo nos momentos mais difíceis do trabalho.

Aos funcionários do Almoxarifado, da oficina Mecânica e oficina de Vidrarias.

A fonte financiadora Capes e a USP por todo o apoio prestado.

ÍNDICE

	Páginas
I. Introdução	1
II. REVISÃO SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA URÂNIO	5
II. 1 Espectrometria de Massa	7
II. 1. 1 Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Acoplado (ICP-MS)	7
II. 1. 2 Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Acoplado (ICP-AES)	8
II. 1. 3 Espectrometria de Massa-Diluição Isotópica	8
II. 1. 4 Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Acoplado e Vaporização Eletrotérmica	9
II. 2 Fluorescência de Raio – X	10
II. 3 Espectrofotometria	11
II. 4 Técnicas Eletroanalíticas	12
II. 4. 1 Coulometria	12
II. 4. 2 Polarografia e Voltametria	14
II. 4. 2. 1 Polarografia	14
II. 4. 2. 2 Voltametria	16
III. Considerações Gerais Sobre a Eletroquímica do Urânio, Conoamperometria e Métodos Automatizados de Análises	19
III. 1 Eletroquímica do Urânio	19
III. 1 .1 Comportamento do Urânio em Solução Aquosa	19
III. 1. 2 O Estado de Oxidação do Urânio em Solução Aquosa	19
III. 1. 3 Hidrólise do Urânio	21

III. 1. 4 Correntes Catalíticas e o Sistema Catalítico Urânio/Nitrato	23
III. 2 Cronoamperometria	25
II. 2. 1 Fundamentos da Cronoamperometria	25
II. 2. 1. 1 Difusão em Eletrodo Planar e Esférico	27
II. 2. 2 Comportamento de uma Reação Catalítica	
Frente à Cronoamperometria	28
III. 3 Métodos de Análises Automatizados	30
III.3. 1 Análise com Injeção em Fluxo	31
III. 3. 2 Considerações Práticas	32
IV Detalhes Experimentais	33
IV. 1 Análise de Traços	33
IV. 2 Soluções, Reagentes, Outros Materiais e Equipamentos	34
V. Resultados e discussões	37
V. 1 Definição dos Parâmetros Experimentais Gerais	37
V. 1. 1 Escolha do Eletrólito Suporte	37
V. 1. 2 Escolha do Potencial de Medida	47
V. 1. 3 Influência da Temperatura	50
V. 1. 4 Influência da Agitação da Solução no Sistema Catalítico Urânio/Nitrato	50
V. 1. 5 Influência de Oxigênio Dissolvido nas Determinações Amperométricas	52
V. 1. 5. 1 Dispositivo de Desgaseificação Contínua (DDC)	53
V. 1. 6 Modificação da Célula Voltamétrica para Análise em Fluxo	57
V. 1. 6. 1 Modelo Principal da Célula Eletroquímica	57

V.2 Definição dos Parâmetros experimentais Relacionados à FIA	61
V. 2. 1 Sistema de Injeção em Fluxo	61
V. 2. 1. 1 Módulo de Injeção Manual de Amostras	61
V. 2. 1. 2 Módulo Automático de Injeção de Amostras	62
V. 2. 2 Remoção do Oxigênio Dissolvido “in line”	67
V. 2. 3 Volume Ideal de Amostra Injetada	69
V. 2. 4 Verificação Preliminar das Medidas Amperométricas em Fluxo	69
V. 2. 5 Reprodutibilidade dos Diagramas	73
V. 2. 6 Corrente Residual e Potencial Aplicado	75
V. 3 Sincronismo no Descarte/formação da gota de Hg	82
V. 4 Considerações Gerais Sobre Tratamento de Amostras	88
V. 5 Mineralização de Amostras Sólidas Naturais e Certificadas	92
V. 6 Procedimentos de Separação Química para Amostras Sólidas	95
V. 6. 1 Extração Líquido-Líquido com TBP 10% em Éter de Petróleo	95
V. 7 Faixa de Trabalho e Limite de Detecção	98
V. 7. 1 Determinação Amperométrica com Injeção em Fluxo	101
V. 8 Estudo de Interferentes	104
V. 8. 1 Interferência de Cátions e ânions	104
V. 8. 2 Interferência de ânions	106
V. 9 Decomposição da Matéria Orgânica Dissolvida em Amostras Líquidas	111
V. 9. 1 Digestor de UV	112
V. 9. 2 Dispositivo Removedor de Bolhas de Ar “in line”	114

V. 10 Procedimentos Experimentais para Decomposição de Ácidos Húmicos	117
V. 11 Detecção Voltamétrica com Sistema de Injeção	117
V. 12 Influência de Ácidos Húmicos no Processo Catalítico Urânio/Nitrato	120
V. 13 Determinação de Urânio em Amostras de Águas Naturais	127
VI. Conclusões e Perspectivas de Trabalhos Futuros	133
VI. 1 Conclusões Gerais	133
VI. 2 Perspectivas de Trabalhos Futuros	133
VII. Bibliografia	137
<u>Apêndice I</u> : Esquemas simplificados dos supostos ciclos catalíticos	146
<u>Apêndice II</u> : Onda de redução catalítica de nitrito na presença de urânio	147
<u>Apêndice III</u> : Ação eletroativa da enzima catalase	150

GLOSSÁRIO DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES

A: área do eletrodo

AF: Ácido Fórmico

A-FIA: Amperometria com sistema de injeção em fluxo

AH: Ácidos Húmicos

CMD: Concentração Mínima Detectável

DCE: Dupla Camada Elétrica

DCP: Polarografia de amostragem de corrente

DDC: Dispositivo de Desgaseificação Contínua

DNP: Voltametria com pulso normal diferencial

DPP : Polarografia de Pulso Diferencial

DPS: Differential Pulse Stripping ou Voltametria de redissolução

E: Potencial de um eletrodo em relação a um eletrodo de referência

E_{ac} : Potencial de acumulação da espécie eletroativa

$E_{1/2}$: Medida do potencial de meia-onda em polarografia

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

EDTA: Ácido etilenodiamino tetracético

EGEM: Eletrodo de Gota Estática de Mercúrio

EGM: Eletrodo Gotejante de Mercúrio

EGPM: Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio

ENH: Eletrodo Normal de Hidrogênio

ETV - ICP – MS: Espectrometria de Massa com Vaporização Eletrotérmica e

Fonte de Plasma Acoplado.

FIA : Análise com Injeção em Fluxo

GC: Cromatografia Gasosa

I: Corrente

ICP – MS: Espectrometria de Massa e Fonte de Plasma Acoplado

ICP-MS: Espectrometria de Emissão Atômica e Fonte de Plasma Acoplado

K_a : Constante de ionização dos ácidos

MCA: Ácido Monocloro Acético

MOD: Matéria Orgânica Dissolvida

PPN: Polarografia de Pulso Normal (diferencial)

PTFE: Politetrafluoretileno - Teflon

R: Coeficiente de correlação linear

SWV: Square Wave Voltammetry ou VOQ (Voltametria de Ondas Quadradas

UV: Radiação ultravioleta

v: vazão

V: Volume

VRA: Voltametria de Redissolução Anódica

v: Velocidade de varredura de potencial em polarografia e voltametria

XRF: Fluorescência de Raio X

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS ENVOLVENDO PROCESSOS CATALÍTICOS E SUA EXTENSÃO À ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

RESUMO

Com o objetivo de implementar um procedimento eletroquímico rápido para determinar urânio em diferentes matrizes, desenvolveu-se um método eletroanalítico simples e de baixo custo operacional, mas com características analíticas desejáveis tais como: rapidez de análise, boa exatidão, reprodutível e suficientemente sensível. Recorreu-se para isto, à bem conhecida redução catalítica do íon nitrato (em excesso), por U(III) que é gerado eletroquimicamente no eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM), após a redução de U(IV) em meio ácido ($\text{pH} \approx 2,5$). A reação catalítica entre urânio/nitrato, é capaz de aumentar a sensibilidade de um método voltamétrico quando comparado ao obtido com uma reação de caráter meramente difusional.

A Amperometria, cuja potencialidade analítica parecia estar estagnada voltou a ressurgir nas últimas décadas devido ao rápido desenvolvimento de sistemas analíticos automáticos. Esta técnica mostrou-se adequada ao desenvolvimento de um método analítico baseado no processo catalítico entre urânio/nitrato no EGPM sob condições de fluxo. Diante disso, diversos parâmetros experimentais foram investigados visando melhores condições de análise.

A melhor combinação de ácido e eletrólito (gerador de nitrato) necessários ao processo catalítico foi conseguida com a mistura de 10 mM de HNO_3 e 10 mM de LiNO_3 ou 10 mM de NaNO_3 . A disponibilidade de um eficiente método de degaseificação em fluxo permitiu a adaptação do método amperométrico para medidas em fluxo. Entretanto, esta adaptação só foi conseguida após a modificação na célula voltamétrica convencional desenhada para sistemas em batelada (batch). Desta maneira, construiu-se um dispositivo para tornar a célula voltamétrica apta a realizar medidas em fluxo a partir de um pequeno bloco de acrílico usinado e adaptado na ponta do EGPM.

O limite de detecção determinado para este método foi de 3×10^{-9} M, porém a possibilidade de expandir este limite uma unidade de grandeza é perfeitamente viável recorrendo a uma nova combinação de parâmetros experimentais principalmente no que diz respeito ao sincronismo no descarte e geração da gota de mercúrio e a redução ou minimização da corrente residual.

O método amperométrico em fluxo desenvolvido foi aplicado a soluções padrão, amostras reais e amostras certificadas. Para determinar urânio em matrizes complexas, foram efetuados procedimentos usuais de separação química por extração líquido-líquido. As amostras sólidas foram mineralizadas por incidência de radiação de microondas associado ao ataque ácido. Utilizou-se para isso, um forno de microondas apropriado para digestão em vasos de PTFE, devidamente selados e sob controle de temperatura e pressão.

Procedimentos de decomposição “on line” da matéria orgânica dissolvida em águas naturais (MOD), foram efetuados com um sistema de radiação ultravioleta. Além disso, procedimentos de extração líquido-líquido também foram testadas para amostras de água do mar. Os resultados para amostras reais e certificadas de rochas e solos apresentaram resultados concordantes com os conseguidos por outras técnicas analíticas. Os resultados para amostras de água do mar e água mineral também foram concordantes com os resultados esperados.

DEVELOPMENT OF ELECTROANALYTICS METHODS INVOLVING CATALYTIC PROCESSES AND THEIR EXTENSION TO FLOW INJECTION ANALYSIS

Abstract

With the aim of implementing an electrochemical method for determination of uranium in different matrices, a simple electroanalytical method was developed with low operational cost, but with such desirable analytic characteristics: fast analysis, good accuracy, reproducibility and sufficiently sensitivity. The method was based on the catalytic reduction of the nitrate ion (in excess) by U(III) (electrochemically generated on the hanging mercury drop electrode, HMDE), after reduction of U(IV) in acid solutions ($\text{pH} \approx 2,5$). The catalytic reaction between uranium/nitrate allows the increase of the sensibility of the voltammetric method when compared to the obtained from a reaction of a merely diffusional process.

Amperometry, of which analytic potentiality seemed to have been stagnated, came back again in the last decades due to the fast development of automatic analytic systems. This technique seemed to be appropriate to the development of an analytic method based on the catalytic process among uranium/nitrate on HMDE under flow conditions. Therefore, some experimental parameters were investigated in order to provide better conditions of analysis.

The best combination of acid and electrolyte (generator of nitrate) needed to the catalytic process was obtained with the mixture of 10 mM of HNO_3 and 10 mM of LiNO_3 or 10 mM NaNO_3 . The availability of an efficient degassing method in flow allowed the adaptation of the amperometric method for measures in flow. However, this adaptation was gotten only after modification was made in the conventional voltammetric batch cell designed for systems on batches. This way, a cell for measures in flow was built, from a little block of acrylic and adapted to the tip of HMDE.

The detection limit determined for this method was of 3 nM, but the possibility of that limit expansion is perfectly viable, falling back upon a new combination of experimental parameters, mainly on the subject of synchronism on mercury drop discarding and generation, and also the reduction of residual current.

The amperometric method on flowing was applied to standard solutions, real samples and certified samples. To determine uranium in complex matrices, usual procedures of chemical separation were taken by liquid-liquid extraction. The solid samples were mineralized by incidence of microwaves radiation combined with acid digestion. An appropriate microwaves oven (with controlled temperature and pressure) was used for digestion samples in PTFE vessels properly closed e duly sealed.

Procedures of "on line" decomposition of the dissolved organic matter (DOM), in natural waters were home made by ultraviolet radiation system. Besides, liquid-liquid extraction procedures were tested for seawater samples as well. The results for real and certified rocks and soils samples, showed agreement when compared by other analytic techniques. The results for seawater and fresh water samples were also in agreement with the expected result.

I. Introdução

A Química analítica é uma disciplina científica que desenvolve e aplica métodos, instrumentos e estratégias para obter informações preciosas sobre a composição e a natureza da matéria no tempo e espaço (Kellner et al., 1998).

Nos últimos anos temos visto o crescente desenvolvimento de métodos de análise química qualitativa e quantitativa, visando a determinação de espécies de interesse nos mais variados ramos de atividades antropomórficas. Dentre estes ramos podemos citar as pesquisas que envolvem o controle ambiental, indústrias farmacêuticas que procuram aprimorar cada vez mais o controle da qualidade de seus medicamentos, indústrias de alimentos, indústrias de matérias primas e insumos agrícolas (Skoog et al., 1998).

A pesquisa de métodos analíticos para elementos tóxicos ou essenciais como micronutrientes, raros ou de importância ainda pouco conhecida, bem como os de interesse como matéria prima, são de grande atualidade em função da crescente demanda de informações analíticas colocada pela sociedade contemporânea, em decorrência de motivações científicas, ambientais ou econômicas.

Urânio não é um elemento muito raro e encontra-se bem distribuído na natureza. Seus minerais ocorrem com mais freqüência em rochas constituídas principalmente de silício, granitos e rochas sedimentares. Este elemento apresenta-se combinado com rochas de silicatos, fosfatos, zirconatos de terras raras, nióbio, tântalo e tório. Desta forma, deve ser separado e purificado, na forma de óxidos, sais de urânio e ligas metálicas (Furman et al., 1965).

Sua importância reside na utilização como combustível em processos de fissão nuclear, após complexo processo de enriquecimento. O interesse no progressivo avanço da sua química analítica advém das necessidades no campo da prospecção, purificação, contaminação e salvaguarda.

Recentemente, diversos pesquisadores têm procurado investigar o ciclo geoquímico e a distribuição de urânio no meio ambiente, e em áreas residenciais impactadas por atividades de extração e mineração (Danko e Dybczynski, 1997; Georgescu et al., 1997; McConnell et al., 1998; Hidaka e Holliger, 1998).

Embora existam métodos analíticos satisfatórios desenvolvidos para determinar urânio, estes métodos geralmente dependem de instrumentação de custo elevado ou inadequados para operação em campo. Este não é o caso para as técnicas eletroanalíticas, especialmente as voltamétricas envolvendo pré-concentração e ou processos catalíticos no eletrodo de mercúrio, pois fornecem métodos suficientemente sensíveis, seletivos, com instrumentação portátil e de baixo custo que podem ser adaptadas para aplicações *in situ*.

Assim sendo, o desenvolvimento de novos métodos analíticos suficientemente sensíveis, seletivos, de baixo custo operacional e susceptíveis de automação é relevante, visto que poderiam ser incorporados à rotina de análise química para se determinar urânio em áreas de prospecção mineral, análise de fluidos biológicos, especiação química em águas naturais, controle de despejos de resíduos químicos em usinas nucleares, etc.

A utilização da técnica de injeção em fluxo (FIA) associada a um método analítico tem mostrado que muitas características analíticas desejáveis como: rapidez de análise, boa exatidão, reprodutibilidade e sensibilidade podem ser conseguidas com pouco consumo de amostra e reagente, apesar da simplicidade e baixo custo do dispositivo de análise (Ruzicka e Hansen, 1988 e Reis, 1996).

Neste trabalho, a disponibilidade de um eficiente método de desgaseificação em fluxo permitiu o desenvolvimento de um método eletroquímico de análise em fluxo baseado na redução catalítica do íon nitrato (em excesso) por U(III) regenerado eletroquimicamente no eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM), a partir da sua re-oxidação química a U(IV).

Em um trabalho anterior desenvolvido por Cantagallo (1988), sob a orientação do prof. Dr. Ivano Gutz (orientador desta tese), um método cronocoulométrico foi desenvolvido visando sua aplicação à determinação de traços de urânio com base na redução catalítica de nitrato, em eletrodo de mercúrio. O método foi testado com êxito em amostras de rochas e minérios, após a utilização de métodos de separação e extração química com fosfato de tri-n-butila (TBP) e éter de petróleo.

Mediante a programação das medições da carga em função do tempo com auxílio de computador o limite de detecção alcançado por esta técnica foi estendido para 3×10^{-10} M.

Nesta tese, não houve um compromisso maior em baixar o limite de detecção do método cronocoulométrico citado anteriormente, mas sim de investigar sua compatibilidade com a técnica de análise de injeção em fluxo, visando à possível automação do método (utilização de um microcomputador).

Também se almejou a verificação de novos procedimentos e parâmetros experimentais na busca de sensibilidade, seletividade, confiabilidade e produtividade para o método analítico. Convém citar ainda, a extensão analítica do método visando a sua aplicação em diferentes tipos de matrizes tais como, águas naturais, rochas, solos, sedimentos, ligas, matrizes industriais (vidros para equipamentos ópticos), fluidos biológicos, etc.

Desta forma, um método amperométrico (sem integração da corrente), foi desenvolvido para determinar traços de urânio baseado na redução catalítica de nitrato usando injeção em fluxo e detecção amperométrica no eletrodo de mercúrio, precedido pela remoção de O_2 através da desgaseificação *in line*.

II. REVISÃO SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA URÂNIO

Das técnicas eletroanalíticas, a voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE ou EGPM) é uma das mais utilizadas. Esta técnica apresenta uma sensibilidade muito superior à polarografia convencional e tem sido amplamente aplicada para determinar urânio em diferentes matrizes ambientais.

Nos últimos dez anos, uma boa parte dos trabalhos publicados sobre urânio relacionam-se ao uso da técnica de voltametria adsortiva. Esta técnica utilizada com o recurso de pulso diferencial, ou de ondas quadradas tem sido empregada para determinações diretas ou seletivas de urânio, fazendo-se uso de vários agentes quelantes, como os utilizados por Wang e Setiadji (1992), Farias e Ohara (1992), Setiadji, et.al., 1993; Wang et al., 1994; Economou et al., 1994; Yukomanovic e vanLoon (1994); Paneli et al., 1995; Sander et al., 1995; Djogic e Branica (1995); Sreenivasan et al., 1995; Azza et al. (1995); Sawant et al., 1996.

Na maioria das vezes os eletrodos de trabalho utilizados eram de gota de mercúrio, filme de mercúrio ou eletrodos modificados (Dueber et al., 1992; Sander et al., 1995; e Wang et al., 1995).

Diversos pesquisadores (Bahadur e Pandey (1990); Ismail et al., 1990; Dueber et al., 1992) têm realizado suas investigações relacionadas ao mecanismo de reações de adsorção, complexação, cinética química e reações enzimáticas fazendo uso das técnicas voltamétricas ou polarográficas.

Macaskie et al. (1995), por exemplo, acumulou e recuperou urânio mediado por enzimas, usando uma *citrobacter sp.* imobilizada em um biofilme. O eletrodo

foi adaptado na ponta de um suporte conectado à tubulação de um reator enzimático.

Alguns pesquisadores (Pournaghi e Zargharian, 1991; Das et al., 1993; Pournaghi e Zargharian, 1996; Degueldre e Taibi, 1996) utilizaram a polarografia de pulso diferencial (DPP) para quantificar urânio e tório em matrizes conhecidas, substituindo o eletrólito suporte em fase aquosa por uma fase orgânica após procedimentos de extração dos elementos com compostos orgânicos.

O emprego de métodos de injeção em fluxo (FIA) tem se mostrado muito viável não só para técnicas eletroanalíticas, mas também para diversas outras técnicas como as espectrofotométricas e fluorimétrica.

A concentração de urânio e outros elementos tem sido determinada como rotina por ICP-MS em matrizes biológicas (fluido sangüíneo, urina, cabelo, tecidos, etc) e em diferentes matrizes ambientais como por exemplo: rochas, solos, sedimentos e águas naturais (Kawashima e Nakano, 1992; Dadfarnia e McLeod, 1994; Sun et al., 1994; Grudpan et al., 1995; Lorber et al., 1996; Aldstadt et al., 1996; e Fang et al.; 1997).

Para aumentar a sensibilidade das várias técnicas analíticas e reduzir ou eliminar procedimentos longos de tratamento e separação química das amostras naturais, o analito vem sendo concentrado "on line" com auxílio de resinas de troca iônica (Grudpan et al., 1995; Lee et al., 1999).

Os interferentes orgânicos presentes nas amostras de águas naturais têm sofrido decomposição "on line" por radiação ultra-violeta (UV) ou por radiação de microondas, sendo representativos os trabalhos realizados por Pávon et al., 1992;

Havel et al., 1992; Burguera e Burguera, 1997; Fadini e Jardim, 1997; e Baasner et al., 1997.

Dentro deste contexto, uma abordagem será feita no próximo item, com o intuito de aprofundar o conhecimento sobre as principais técnicas que tratam da determinação de urânio nas concentrações consideradas em nível de traços.

II.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA

II.1.1 Espectrometria de massa e fonte de plasma acoplado (ICP-MS)

Desde o início da década de oitenta, a espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado tem sido uma das técnicas mais importantes em análise elementar devido ao baixo limite de detecção para muitos elementos, alto grau de seletividade e sua razoável precisão e exatidão (Vela, et. Al., 1993).

Na década atual (anos 90), esta técnica tem sido explorada extensivamente em diversas áreas (p.ex.: controle ambiental, indústrias, centros de pesquisas nucleares, etc.), visando a determinação de urânio em diferentes matrizes (Shiraishi et al., 1994; Rohr et al., 1994; Halicz et al., 1997 e Martin et al., 1998).

Lorber et al. (1996), desenvolveram um método de injeção de amostra para determinar urânio em urina e soro por ICP-MS e alcançaram um limite de detecção de $1,5 \text{ ng L}^{-1}$.

Recentemente, Yokoyama et al. (1999), isolaram urânio e tório de amostras de rochas contendo silicatos através da separação química com resina cromatográfica e determinaram teores de urânio na ordem de pg/g com recuperação de urânio acima de 90 %.

Embora a técnica de ICP-MS seja de alta precisão e utilize apenas uma pequena quantidade de amostra, apresenta alguns fatores decisivos que dificultam sua aplicação: o alto custo de aquisição, operação e manutenção do equipamento.

II. 1.2 Espectrometria de emissão atômica e fonte de plasma acoplado (ICP-AES)

Esta técnica não é tão sensível quanto a técnica de ICP-MS na análise de urânio, entretanto, concentrações da ordem de ng/g de urânio podem ser determinadas com boa precisão, desde que se faça uma separação prévia dos elementos interferentes que estão normalmente presentes numa amostra ambiental e se escolha uma raia espectral adequada para evitar a interferência de outros elementos. O fator limitante do uso desta técnica é o seu alto custo de aquisição, operação e manutenção do equipamento utilizado.

II.1.3 Espectrometria de massa-diluição isotópica

Esta técnica se baseia na medida da variação da composição isotópica induzida pela adição de uma quantidade conhecida e definida de um isótopo do elemento a ser analisado.

Segundo Olesik (1991), Jarvis et al. (1992) e Vela et al. (1993), esta técnica apresenta alto grau de seletividade, boa precisão e exatidão. Seu uso na área nuclear decorre das vantagens oferecidas pela seletividade, necessidade de microgramas de amostras e dispensa de separação química quantitativa.

No entanto, um fator crítico para o uso rotineiro desta técnica está relacionado aos equipamentos necessários para a realização das análises, pois são extremamente dispendiosos e requerem boa capacitação técnica por parte do operador.

II.1.4 Espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado e vaporização eletrotérmica

As técnicas de ICP-MS e ICP-AES que fazem uso de um nebulizador da solução são consideradas aceitáveis para determinação de urânio com limites de detecção da ordem de $40\mu\text{g L}^{-1}$ e $0,01\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente (Grégoire (1993) e Sturgeon et al., 1998).

A utilização da técnica de vaporização eletrotérmica ou ETV-ICP-MS ("Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry") tem como vantagens a necessidade do uso de pequena quantidade de amostra (2-50 μL), redução da interferência espectral, alta eficiência no transporte do analito (20-80 %) e a possibilidade de remoção completa do analito da matriz analisada, fazendo etapas prévias de secagem e pirólise à etapa de vaporização com altas temperaturas (Goltz et al., 1998).

Alguns elementos (p. ex., B, U e Mo) quando analisado por ETV-ICP-MS ou ETV-ICP-AES podem formar carbeto refratários, se a célula de vaporização for de grafite, dificultando assim, a vaporização do analito.

Wanner et al. (1996), estudando o uso de modificadores de matrizes em ETV-ICP-MS para determinar B, La e U em quantidades mínimas de amostras, obtiveram uma reprodutibilidade de sinal de 0,5 - 3,0 % para uma concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de La e U.

Mais recentemente, Pozebon et al. (1998), fazendo uso de modificadores de matrizes determinaram urânio em amostras certificadas de água do mar e de rios usando ETV-ICP-MS e obtiveram resultados com boa exatidão e limite de detecção de $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$.

Embora o uso de modificadores de matriz tenha reduzido os efeitos de memória, aumentado a sensibilidade e ampliado o limite de detecção, a limitação destas técnicas continua sendo o seu alto custo de aquisição, a dificuldade de operação e manutenção do equipamento.

II. 2 Fluorescência de Raio-X

A fluorescência de raio X (X-ray fluorescence, XRF), é uma das técnicas analíticas mais amplamente utilizadas. As vantagens desta versátil técnica resulta da rapidez, capacidade de determinação multielementar e principalmente, do fato de não haver destruição da amostra. Entretanto, esta técnica é bastante afetada pela natureza da amostra, e efeitos de matriz são facilmente sentidos e podem originar erros significativos.

O'Meara et al. (1997) investigou a aplicação de XRF para medir a concentração de urânio em ossos usando uma fonte de ^{57}Co para excitar o urânio.

Medidas preliminares *in vivo* indicaram uma concentração mínima detectável (CMD) de aproximadamente $20 \mu\text{g g}^{-1}$, que não foi suficientemente

sensível para monitorar a saúde ocupacional dos trabalhadores envolvidos no estudo de contaminação por urânio.

Recentemente, Carvalho et al. (1998), desenvolveram um método para determinar urânio em águas, após a pré-concentração de urânio em espuma de poliuretano. Para $50\mu\text{g L}^{-1}$ de urânio o coeficiente de variação para 5 medidas foi de 5% e o limite de detecção de $5,5\mu\text{g L}^{-1}$.

II. 3 Espectrofotometria

Geralmente os procedimentos que envolvem a determinação quantitativa de urânio fazem uso de reagentes inorgânicos e orgânicos. Este último, é o mais utilizado pois são suficientemente seletivos e sensíveis à presença do analito.

Existem na literatura diversos trabalhos publicados sobre métodos analíticos espectrofotométricos usados na determinação de urânio. Dentre estes métodos destacam-se nas análises quantitativas de urânio, aqueles que envolvem pré-concentração do elemento e adaptação do método à análise por injeção em fluxo.

A pré-concentração de tório e urânio em resina quelante Dowex 50-X8 foi estudada por Pavón et al. (1992), como um método de concentração prévia destes dois elementos antes da sua determinação por detecção espectrofotométrica com sistema FIA.

Arsenazo III foi usado como reagente cromogênico em 3,6M HCl e estabilizado com Triton X-100. O método foi aplicado em amostras de água de rio e o limite de detecção encontrado para U(VI) foi de $0,5\mu\text{g L}^{-1}$ com um desvio padrão relativo de 2,4%.

Grudpan e Laiwraungrath (1995), determinaram urânio usando técnica de injeção em fluxo com procedimentos de separação e pré-concentração em coluna trocadora de íons, obtendo um limite de detecção de $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$ e desvio padrão relativo de 2,1% (N=12).

II.4 Técnicas Eletroanalíticas

II.4.1 Coulometria

A coulometria faz parte de um grupo de métodos analíticos que envolve a medida da quantidade de eletricidade (em coulombs) necessária para converter quantitativamente um analito a um determinado estado de oxidação.

Quanto a calibração e padronização das soluções em estudo, esta técnica tem em comum com os métodos gravimétricos, a vantagem de que a constante de proporcionalidade entre a quantidade medida (coulombs) e o peso do analito podem ser derivados de uma constante física conhecida, isto é, a relação funcional entre a quantidade medida e o peso do analito pode ser obtido teoricamente (Skoog, 1998).

Existem duas técnicas normalmente usadas nas determinações coulométricas. Uma é a coulometria com potencial controlado no eletrodo de trabalho, onde a espécie de interesse reage com 100% de eficiência. Desta forma, a corrente no instante inicial é alta mas cai exponencialmente com o tempo. A quantidade de eletricidade consumida na reação geralmente é medida com auxílio de um integrador, embora outras técnicas possam ser utilizadas.

A outra técnica é a coulometria com corrente constante (ou titulações coulométricas), onde a substância de interesse ou um mediador reage diretamente no eletrodo. Como no caso anterior, é indispensável que a corrente elétrica atue com 100% de eficiência e que o potencial do eletrodo de trabalho seja controlado, de modo a impedir que outras reações interfiram.

Como a corrente, obviamente, é mantida constante durante toda a eletrólise, sua integração é feita, simplesmente, através do produto entre a corrente em amperes e o tempo necessário para que o ponto estequiométrico da reação seja atingido. Portanto, deve-se prever nesse caso, um meio adequado para localizar o ponto estequiométrico da reação (Giolito, 1980).

No campo da química analítica a coulometria não tem merecido muita atenção por parte da maioria dos pesquisadores. Esta técnica tem sido mais utilizada em estudos eletroquímicos de natureza fundamental, como processos cinéticos e de adsorção.

Nos últimos anos a potencialidade analítica da cronocoulometria, foi explorada com bastante sucesso por parte de alguns pesquisadores. Neste contexto destacam-se os trabalhos realizados por Gutz, (1978 e 1985) e Cantagalo et al. (1988), os quais permitiram alcançar limites de detecção de 3×10^{-10} M para urânio.

Tal avanço foi conseguido selecionando um novo eletrólito e recorrendo à combinação do uso do eletrodo de gota estática de mercúrio e da programação das medições de forma que a carga referente aos segundos iniciais é desprezada.

Como resultado de tais pesquisas dois trabalhos foram publicados por Cantagallo et al. (1994) e Cantagallo e Gutz (1994), nas quais descreveram o desenvolvimento de um método cronocoulométrico para determinação de urânio ao nível de traços usando redução catalítica de nitrato e determinação de traços de urânio em rochas por cronocoulometria respectivamente.

II. 4. 2 Polarografia e Voltametria

II.4.2.1 Polarografia

A técnica polarográfica foi o primeiro método voltamétrico a ser estabelecido. Baseia-se na interpretação das curvas corrente vs. potencial, obtidas quando uma solução muito diluída contendo uma espécie eletroativa sofre eletrólise na presença de um eletrólito inerte em alta concentração, sem agitação e usando como micro-eletrodo polarizável, um eletrodo de mercúrio gotejante (Polarografia clássica).

A partir da polarografia clássica foram desenvolvidos outros métodos analíticos que, ao incorporar melhorias oriundas do avanço no campo da instrumentação e automação tornaram-se mais sensíveis, passando assim, a encontrar enorme campo de aplicação em química analítica e mesmo fora dela.

Assim como os métodos radiométricos, fluorescentes, espectrométricos e coulométricos os métodos polarográficos têm sido amplamente utilizado na determinação de urânio.

Existem na literatura numerosos trabalhos publicados relativos à determinação de urânio por polarografia e técnicas correlatas. Dentre esses pode-se citar os seguintes:

Nozaki et al. (1989), determinaram urânio em eletrólito suporte constituído de 50 mM HNO_3 + 20 mM quinol (pH 2), por polarografia de pulso diferencial (PPD). O método foi aplicado para determinar urânio em nódulos de manganês após remoção dos ions interferentes usando-se uma coluna de troca iônica Amberlite IRA-410. O gráfico de calibração foi linear de 0,4 a 4 μM de U(VI).

Nogami et al. (1997), observaram efeitos sinérgicos numa extração líquido-líquido, após terem combinado 2-tenoil-tri-fluoroacetona (TTA), tri-butil fosfato (TBP) e metil isobutil-cetona (MIB). A separação dos íons interferentes foi feita por precipitação com uma solução alcoólica de tioacetamida, e a determinação foi realizada por PPD usando uma 1,0 M de TRIS-HCl como eletrólito suporte. O teor médio de urânio em carvão betuminoso foi concordante com o método espectrofotométrico usando 4-(2-piridilazo)resorcinol.

Mais recentemente, Dojozan et al. (1998) desenvolveram um método de separação e pré-concentração de U(VI) por extração na fase sólida (EFS). Neste procedimento, oxinato de U(VI) é formado pela reação de U(VI) com 8-hidróxi-quinolina e adsorvido em um cartucho de octilsilano (C8). O analito foi então completamente eluido com clorofórmio e determinado por PPD. Nas condições deste método um fator de concentração maior do que 100 foi obtido para uma recuperação de U(VI) de 99,8%. O desvio padrão foi de 1,6% em sete determinações de ion uranilo numa solução contendo 84 nM de U(VI).

II.4.2.2 Voltametria

Historicamente, a voltametria se originou da polarografia, hoje classificada como um tipo particular de voltametria em que se usa eletrodo de gota de mercúrio renovada periodicamente ao longo da obtenção do polarograma.

No final da década de cinquenta, as técnicas voltamétricas clássicas começaram a ser superadas por vários métodos espectroscópicos. Entretanto com as modificações efetuadas nessas técnicas, visando o aumento da sensibilidade e seletividade, novos métodos foram desenvolvidos. Por outro lado, o surgimento de amplificadores operacionais tornou possível o desenvolvimento comercial de equipamentos de baixo custo inicial e de manutenção, o que vale até hoje.

O resultado disto tem sido o ressurgimento da pesquisa e aplicação de métodos voltamétricos à determinação de espécies químicas de interesse farmacêutico, ambiental e biológico.

Atualmente existem diversos procedimentos de pré-concentração do analito na superfície de um EGPM ou eletrodo sólido. A pré-concentração dessas espécies por processos de eletrodeposição ou adsorção é o fator que permite aumentar em algumas ordens de grandeza a sensibilidade dos métodos de determinação de traços de um elemento, complexo ou espécie orgânica.

Dentre os métodos voltamétricos baseado na pré-concentração adsortiva está a voltametria adsortiva de redissolução (VAR). Esta técnica tem sido investigada também visando a determinação de urânio a partir da adsorção de complexos de U(VI) no EGPM.

Como exemplo da utilização da VRA na determinação de urânio, podemos citar o método desenvolvido por Wang et al. (1992), os quais desenvolveram um sistema automatizado em fluxo para o monitoramento voltamétrico de traços de urânio. A formação “on line” do complexo oxina-urânio foi seguida de acumulação e quantificação no EGPM. A frequência de análise variou de 10 - 60 por hora com reprodutibilidade de 3-5% e um limite de detecção de $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$.

Posteriormente Wang et al. (1997), utilizaram um eletrodo de irídio-mercúrio para determinar urânio por voltametria adsortiva em presença dos ligantes propilgalato e ácido dietilenotriamina-penta-acético (DTPA), alcançando com isto, um limite de detecção de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ num período de acumulação 10 minutos.

Komersova et al. (1998), propuseram um método para determinar as concentrações de urânio ao nível de traços em amostras de águas e solo. Neste método, urânio foi determinado de forma indireta por voltametria adsortiva de redissolução anódica e como agente complexante o Arsenazo III.

As melhores condições experimentais foram obtidas com eletrólito suporte de 0,1 M KCl + HCl (pH 1,8) contendo Arsenazo II ($0,57 \mu\text{M}$), potencial de acumulação de 0 V vs. ECS, na faixa de - 0,4V a 0 V usando EGPM. Para um período de acumulação de 120s, limite de detecção de 10 nM de urânio foi reportado.

Wagner e Henze (1997) descreveram um método de determinação de U(VI) em água de superfície sem a necessidade de digestão da amostra, convertendo apenas o analito em um complexo com ácido cloroanílico. As amostras foram ajustadas para o pH 2,5 com HCl; e a concentração de ácido cloroanílico foi de 0,15 mM.

Estes pesquisadores usaram então, a polarografia de pulso diferencial com gota estática de mercúrio e urânio foi determinado na faixa de 0,1-1,5 mg L⁻¹. Com voltametria em pulso diferencial (EGPM), a sensibilidade foi melhorada e urânio pode ser determinado na faixa de 10-500 µg L⁻¹.

Usando a voltametria adsortiva com redissolução anódica, urânio foi determinado na faixa de 24 ng L⁻¹ a 40 µg L⁻¹ e o limite de detecção encontrado por Wagner e Henze nesta determinação alcançou 0,5 µg L⁻¹.

III. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A ELETROQUÍMICA DO URÂNIO, CRONOAMPEROMETRIA E MÉTODOS AUTOMATIZADOS DE ANÁLISES.

III. 1 Eletroquímica do Urânio

III. 1. 1 Comportamento do Urânio em solução Aquosa

O elemento urânio possui seis elétrons na camada de valência com a configuração eletrônica $5f^3, 6d^1, 7s^2$. O estado de oxidação mais comum envolve a perda de seis elétrons, entretanto, em solução aquosa quatro estados de oxidação são bem conhecidos: +6, +5, +4 e +3.

III. 1. 2 O estado de oxidação do urânio em solução aquosa

O comportamento dos íons de urânio em solução aquosa tem merecido a atenção de muitos pesquisadores, devido não só às reações que envolvem o equilíbrio de oxidação/redução e formação de complexos, mas também ao desenvolvimento de metodologias com propósitos analíticos.

Algumas das semi-reações que relacionam os estados de oxidação do urânio e seus potenciais padrão foram citados por Farrington e Lingane (1972), e podem ser verificadas a seguir:

A forma como os íons de urânio estão presentes em solução deve ser considerada em razão de seus potenciais. Em solução de ácido perclórico com acidez moderada, a hidrólise é insignificante e as espécies iônicas estão presente como íons hidratados.

Harris e Kolthoff (1945) estudando o comportamento do íon uranilo em meio relativamente ácido (0,01M e 0,2 M de HCl), verificaram que a redução do íon ocorre em dois estágios. Concluíram que o primeiro estágio corresponde à redução reversível do uranilo, pelo ganho de um elétron formando UO_2^+ com $E_{1/2} \cong -0,18 \text{ V vs. ECS}$.

Este fato foi confirmado posteriormente por Heal (1946 e 1949) que em soluções ácidas, observou uma terceira onda de redução/oxidação no polarograma do uranilo envolvendo um elétron. Concluiu tratar-se da reação $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$, que caracterizou como sendo reversível.

Kritchevski e Hindman (1949), determinaram o potencial das reações $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ e $\text{U}^{6+}/\text{U}^{5+}$ em meio de ácido perclórico por método polarográfico e também constataram a reversibilidade da reação $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ no eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) com a seguinte reação de oxidação: $\text{U}^{3+} \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{e}^-$.

Posteriormente Sipos et al. (1971), confirmaram a reversibilidade da reação $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ observada anteriormente por Harris e Kolthoff, (1945).

Diante deste fato bem como da observação de que o $E_{1/2}$ é independente do pH em cada estágio da redução do uranilo, o mecanismo de redução deste íon foi proposto por Heal (1946) de acordo com as seguintes reações:

A irreversibilidade da reação (2) foi atribuída à formação de um filme insolúvel de UO_2 que pode dar continuidade às reações (3) e (4) em soluções suficientemente ácidas.

III.1. 3 Hidrólise do Uranilo

Soluções aquosas de sais de urânio apresentam reação ácida como resultado da hidrólise, por exemplo: $\text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{U(OH)}^{3+} + \text{H}^+$ (5)

Dados da literatura (Cordfunke, 1969), indicam que o aumento da hidrólise depende da carga e do tamanho do íon conforme a seguinte seqüência:

Desta maneira, o íon U^{4+} é a espécie mais facilmente hidrolisada e consequentemente, com relação ao UO_2^{2+} forma complexos mais fortes com um determinado tipo de ligante.

A hidrólise do uranilo foi estudada por muitos pesquisadores, os quais propuseram uma grande variedade de espécies químicas para explicar o fenômeno.

Harris e Kolthoff (1947) realizaram estudos polarográficos com soluções contendo sais de urânio em meios ácidos, neutros ou básicos e verificaram que as ondas de redução do uranilo são fortemente afetadas pela hidrólise, por exemplo:

A partir da verificação dos polarogramas de uma solução de 0,1M de KCl contendo 1 mM de cloreto de uranilo, 2×10^{-4} % de timol e concentração variada de HCl (0 a 3,4 mM), estes pesquisadores concluíram que a primeira onda polarográfica corresponde à redução do uranilo e o produto da hidrólise do uranilo (UO_2OH^+) é reduzido ao estado pentavalente na segunda onda junto com U(V) que passa a U(IV). Para suportar esta hipótese, admitiram que sob condições específicas os produtos da redução de UO_2^+ e UO_2OH^+ formam um filme insolúvel na superfície do EGM conforme as seguintes reações:

Djogic e Branica (1993) investigaram a hidrólise do U(VI) em solução de NaClO_4 em diferentes forças iônicas usando voltametria de ondas quadradas (VOQ) e EGPM. Com isso, verificaram que dependendo da acidez da solução e da força iônica (0,1 e 5 M), o primeiro pico de redução ocorre na região de pH 1,5 - 5 e o segundo pico entre pH 3,4 e 5. O primeiro pico de redução foi descrito posteriormente por estes mesmos autores (Djogic e Branica, 1992), como sendo a redução do íon U(VI) hidratado e lábil a íon U(V).

Observaram também que o potencial do primeiro pico em pH ≈ 4 e 4M de NaClO_4 não era antecipado para valor menos negativo. Entretanto, a partir de 5M de NaClO_4 este potencial é antecipado.

Segundo estes pesquisadores, isto é uma indicação de que em solução de força iônica alta, existe uma interação mais pronunciada entre U(VI) e o ligante OH^- , e portanto, a hidrólise dos íons U(VI) não hidratados inicia-se em pH ≈ 4 .

Após a verificação desses resultados, concluíram que os íons U(VI) em solução aquosa mostram uma forte interação com moléculas de água, e a hipótese mais provável é que o número de hidratação do U(VI) têm um papel fundamental no mecanismo de redução.

De acordo com dados da literatura (Kraus et al., 1949), a estabilidade do íon U(V) aumenta com a diminuição da acidez e uma condição de estabilidade maior pode ser alcançada na região de pH entre 2 - 4. Em outras palavras, a velocidade de desproporcionamento do U(V) diminui com o aumento de pH.

III. 1. 4 Correntes Catalíticas e o Sistema Catalítico Urânio/Nitrato

Correntes catalíticas foram tratadas inicialmente por Brdicka e Wiesner (1947), com base no conceito de reações na camada elétrica circundante à superfície do eletrodo (EGM). Neste trabalho, os efeitos de migração e convecção foram negligenciados.

Orleman e Kern (1953) investigando processos catalíticos de segunda ordem, quando o produto de uma reação química se desproporciona, propuseram o seguinte mecanismo de reação:

Este desproporcionamento foi observado por alguns pesquisadores (Kolthoff e Harris (1946), Heal e Thomas (1949), e estudado quantitativamente por Olerman e Kern (1953), e posteriormente Din et al. (1977).

Segundo estes pesquisadores, íons uranilo em solução com eletrólito suporte de acidez alta são reduzidos polarograficamente com a formação de $U(V)$, o qual se desproporciona nas espécies $U(IV)$ e $U(VI)$.

A segunda redução polarográfica do íon uranilo foi verificada por Starik (1937) em solução de ácido nítrico e posteriormente por Kolthoff et al. (1944) e Harris e Kolthoff (1945). Eles constataram que a corrente catalítica era causada pela reação catalítica entre urânio/nitrato.

Estudos envolvendo o processo de redução catalítica de nitrato por $U(III)$ (gerado eletroquimicamente a partir de $U(IV)$ em soluções ácidas) foram realizados por diversos pesquisadores (Harris e Kolthoff (1945), Heal, (1949), Korita e Koutecky (1955), Sipos et al. (1971), Bansal e Plambeck (1978), Dubey e Singh (1979), Nikolaeva e Zhdanov (1979) e Ugo et al. (1992). Entretanto, este mecanismo ainda não foi completamente elucidado.

Existe um consenso geral de que o processo catalítico deriva de processo redox com transferência homogênea de elétrons. Entretanto, uma forma coordenativa que envolve um mecanismo de esfera interna de transferência de carga também foi proposto.

De acordo com os resultados realizados por Colat e Lingane (1954), Alekperov e Zhdanov (1960) e Nikolaeva e Zhdanov (1979), os produtos formados no processo de redução catalítica do nitrato por $U(III)$, levam preferencialmente à formação de hidroxilamina (vide Apêndice I).

III. 2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica em que o potencial do eletrodo de trabalho pode ser mantido constante variando-se o tempo e medindo-se a corrente em função do tempo. Sua aplicação deve-se principalmente aos estudos que envolviam processos de adsorção de espécies eletroativas na interface eletrodo/solução.

Em alguns experimentos é importante registrar a integral da corrente (carga) em função do tempo, após a aplicação de um transiente no potencial aplicado a uma célula eletroquímica. Estes métodos são chamados de cronocoulometria e cronocoulometria com degrau duplo de potencial.

A cronocoulometria foi introduzida por Anson e colaboradores (Anson, 1964 e Christie et al., 1964), e veio substituir as técnicas de cronoamperometria e cronopotenciometria devido às vantagens experimentais que a cronocoulometria oferece (Murray, 1971; Bard e Faulkner, 1980; Betteridge et al., 1982; Cantagallo, 1988).

III. 2. 1 Fundamentos da cronoamperometria

Num experimento onde a manutenção de um potencial é capaz de produzir corrente faradaica (processo estritamente difusional), podemos encontrar um valor de potencial onde a redução de uma espécie eletroativa torna-se tão rápida que esta espécie não pode coexistir com o eletrodo (desde que não haja problemas de natureza cinética), e a concentração na superfície do eletrodo aproxima-se de zero (Bard e Faulkner, 1980).

Considerando este potencial como estando na região de “limite de transferência de massa” uma espécie oxidada O consome no eletrodo, n elétrons, resultando na espécie R reduzida, segundo a reação (10).

Neste processo de redução um gradiente de concentração é formado causando um fluxo de espécie eletroativa para a superfície do eletrodo.

A continuidade deste fluxo causa uma depleção da espécie eletroativa na dupla camada elétrica; então o perfil de concentração na superfície do eletrodo declina com o tempo. Este tipo de experimento é chamado de cronoamperometria e o registro deste experimento pode ser verificado conforme o esquema da Figura 1.

Figura 1: (a) Formato da onda para um experimento realizado numa etapa a qual a espécie O é eletroativa no potencial E_1 mas é reduzida numa velocidade controlada por difusão limitada ao E_2 . (b) Perfil de concentração à vários tempos no experimento. (c) Fluxo de corrente vs. tempo. (Ref.: Bard e Faulkner, 1980).

III. 2. 1. 1 Difusão em Eletrodo Planar e Esférico

Pode-se medir a corrente ou a carga que flui no eletrodo, resultante da reação (10) durante um determinado tempo, mantendo-se o potencial constante num determinado valor. Neste sistema governado estritamente por processo difusional, como função do tempo num eletrodo de gota pendente de mercúrio, verifica-se que a corrente é dada pela equação de Cottrell:

$$i = n F A D_o^{1/2} C_o \cdot 1/(\pi t)^{1/2} \quad (11)$$

onde: n = número de elétrons envolvido na redução da espécie oxidada.

F = Faraday (96.486 coulomb)

A = área do eletrodo (cm^2)

D_o = coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C_o = concentração da espécie eletroativa (mol cm^{-3})

t = tempo (s)

No caso do eletrodo ser até certo ponto mais esférico do que plano (EGPM), deve ser levado em consideração a área de difusão esférica, com isto, a equação de Cottrell passa a apresentar alterações devido a 2ª lei de Fick, na qual leva em consideração a distância radial do centro de um eletrodo esférico (r), em condições limites.

Sendo assim, para um eletrodo esférico, obtém-se a corrente de difusão pela equação abaixo:

$$i = n F A D_o C_o \cdot [1/(\pi D_o t)^{1/2} + 1/r_o] \quad (12)$$

onde r_o = raio do eletrodo esférico

Duas importantes propriedades da corrente podem ser deduzidas da equação (11) e (12):

- (a) a corrente num determinado tempo é proporcional à concentração da substância a ser reduzida no eletrodo;
- (b) a corrente é inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo.

Desta forma, a relação entre corrente e tempo pode ser utilizada para fins analíticos desde que sejam levadas em consideração as limitações de caráter instrumental e experimental (corrente alta em tempos curtos; corrente capacitiva; limitações devido à convecção, etc).

II. 2. 2 Comportamento de uma Reação Catalítica Frente à Cronoamperometria

Numa reação catalítica conforme a reação genérica descrita abaixo

uma substância O é transformada na superfície de um eletrodo, em uma outra substância R, por redução; após esta etapa, ocorre a regeneração da substância O por reação com uma substância Y, contida em excesso na solução tal que sua concentração permaneça praticamente constante, durante todo o experimento cronoamperométrico.

Por causa da regeneração da espécie O (reação 13) a corrente de redução desta substância depende da difusão das espécies envolvidas e da velocidade de oxidação da substância R por Y (Delahay, 1954; Bard e Faulkner, 1980).

Considerando que a corrente resultante da redução de O regenerado pela reação catalítica é somada à corrente de difusão da reação eletroquímica (reação catódica), podemos obter um registro de corrente em função do tempo e caracterizar as componentes envolvidas no sistema (Figura 2).

Figura 2: Cronoamperometria com potencial mantido constante em E_2 durante amostragem de corrente. Condições do sistema eletroquímico: (A) excitação; (B) registros das correntes: (a) capacitiva (b) corrente difusional (c) corrente difusional somada da corrente catalítica.

Aplicando-se ao sistema o potencial mais adequado ao processo catalítico e considerando o EGPM, como eletrodo de trabalho, verifica-se a corrente resultante como sendo a contribuição da corrente capacitiva devido ao aumento de carga na dupla camada elétrica, e a corrente faradaica resultante da reação de redução controlada por transporte difusional.

Apesar de haver na literatura trabalhos descrevendo que a discriminação do processo catalítico e difusional (obtido pela integração das correntes), permite aumentar a sensibilidade e a seletividade em relação ao método polarográfico, nesta tese optou-se pela não discriminação das correntes, e sim pela realização das medidas cronoamperométricas diretas com o EGPM.

III. 3 Métodos de Análise Automatizados

Um dos principais desenvolvimentos na química analítica durante as quatro últimas décadas tem sido o aparecimento de sistemas analíticos automáticos comerciais, os quais fornecem dados analíticos bastante confiáveis e com a mínima intervenção do operador.

Estes sistemas são, de maneira geral, de dois tipos: analisadores em batelada “batch” e analisadores com fluxo contínuo; ocasionalmente uma combinação de ambos.

Inicialmente os sistemas analíticos foram construídos para preencher as necessidades dos laboratórios clínicos, onde a demanda analítica de rotina era intensa. Obviamente que a necessidade de redução do custo das análises foi um fator crucial. Estas duas considerações motivaram o rápido desenvolvimento de sistemas analíticos automáticos.

Nas duas últimas décadas, a automação tem sido uma necessidade essencial e tem encontrado aplicações nas diversas áreas de atividades, como controle de processos industriais, pesquisas acadêmicas, estudos ambientais, determinações analíticas de rotina para produtos farmacêuticos e agrícolas (Valcarcel e Luque de Castro, 1988; Karlberg e Pacey, 1989; Cerda e Ramis, 1990).

III. 3. 1 Análise com Injeção em Fluxo

Métodos de injeção em fluxo, na sua forma atual, foram descritos inicialmente por Ruzicka e Hansen na Dinamarca e Stewart e colaboradores nos EUA em meados da década de 1970 (Ruzicka e Hansen, 1975 e Stewart et al., 1976).

A análise com injeção em fluxo (FIA) é baseada na injeção de uma amostra líquida em movimento, no fluxo contínuo não segmentado, de um conveniente líquido transportador.

A amostra injetada forma uma zona, a qual é transportada em direção a um detector que registra continuamente a absorvência de energia, potencial do eletrodo, corrente, ou outro parâmetro físico ou físico-químico que possa sofrer alteração devido à passagem de um material através da célula em fluxo (Ruzicka e Hansen, 1975 e 1981).

III. 3. 2 Considerações Práticas

Antes que um método de análise química seja adaptado para FIA, existem várias considerações de natureza prática a serem feitas, como verificar se os reagentes usados atacarão o material de um ou vários componentes do dispositivo de análise, ou se as amostras necessitam de pré-tratamento (filtração, diluição, neutralização ou acidificação) para serem injetadas no percurso analítico.

Ignorando-se estes requisitos básicos poderão ocorrer sérios problemas durante a análise (Ruzicka e Hansen, 1988).

IV. Detalhes Experimentais

IV. 1 Análise de Traços

Nos trabalhos de pesquisas em que os analitos apresentam-se em concentrações extremamente baixas (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$), deve-se levar em consideração diversos fatores que podem ocasionar avaliações imprecisas nas análises.

Uma das fontes de contaminações durante uma análise química de metais com a concentração em nível de traços tem sido relatado por vários pesquisadores como sendo originada do próprio laboratório de análises. Tintas, objetos metálicos e principalmente poeiras são apontados como as causas principais dessas contaminações (Batley e Gardner, 1977).

Dentre as normas usualmente preestabelecidas para determinações de metais pesados por métodos eletroanalíticos, podemos citar: bancada sem poeiras e preferencialmente cobertas com plásticos, micropipetas, ponteiros e balões volumétricos necessários para o preparo de padrões especialmente definidos para um determinado tipo de metal, reagentes de pureza absoluta ou Suprapur, temperatura e umidade do laboratório devidamente controlados, controle de contaminação das células eletroquímicas, eletrodos, vidrarias utilizadas no preparo de soluções e reagentes (através da análise prévia do branco).

Neste trabalho, objetivou-se durante o desenvolvimento da metodologia analítica seguir as normas usuais já preestabelecidas para análise de traços de metais. Os procedimentos tediosos para limpeza e descontaminação de vidrarias e dispositivos de uso analítico foram menos rigorosos devido à introdução da técnica de injeção em fluxo (FIA), bem como o fato do íon uranilo não ser um contaminante comum e inclusive, facilmente removido por soluções ligeiramente ácidas.

IV. 2 Soluções, Reagentes, Outros materiais e Equipamentos

a) Água e Soluções:

Água destilada foi usada depois de sua passagem por um sistema de desionização (Sistema Nanopure[®]), para remoção de impurezas metálicas. O gás nitrogênio pré-purificado (White Martins), foi empregado na desgaseificação das amostras e soluções padrão durante as análises voltamétricas.

b) U (VI):

As soluções padrões de U (VI) foram preparadas pela dissolução de uma quantidade adequada do sal $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), em água desionizada e 0,5M de HNO_3 . Em algumas situações, utilizou-se como solução padrão de U (VI) o sal acetato de uranilo (Merck). As soluções estoques dos respectivos padrões tiveram a concentração de 1g/L de U. As soluções diluídas de U (VI) foram preparadas diariamente.

c) Soluções ácidas:

As soluções diluídas de ácidos clorídrico (P.A), fórmico (P.A) , monocloroacético (P.A) e nítrico (Suprapur[®]) foram tituladas com solução padronizada de NaOH.

d) Mercúrio:

O mercúrio utilizado na voltametria e amperometria foi tratado previamente com HNO_3 10%, sob agitação constante. Após esta etapa, foi lavado com água desionizada e seco durante a filtração em papel de filtro. Em seguida foi bidestilado e acondicionado em recipiente apropriado.

e) Reagentes:

Outros reagentes utilizados no preparo de soluções e que não foram citados anteriormente, tiveram procedência analítica ou de maior pureza (Suprapur®).

f) Outros Materiais:

Como é usual nas determinações de metais traços, todo o material utilizado foi limpo e livre de contaminantes metálicos. A descontaminação de vidrarias, ponteiros, eletrodos foi realizada de acordo com os procedimentos estabelecidos rotineiramente já descritos na literatura, tais como Grasshoff e Kremling, 1972; Batley e Gardner, 1977; Castro, 1979 e Aguiar, 1994.

g) Equipamentos

Utilizou-se nas análises voltamétricas um analisador polarográfico modelo 384B EG & E PAR, que inclui um registrador digital R0093 conectado à célula eletroquímica modelo 303A EG & G PAR. As medidas com FIA foram obtidas por um potenciostato modelo 273 EG & G PAR com a mesma célula usada na voltametria porém adaptado para FIA.

A aquisição dos dados cronoamperométricos em FIA foi obtido por um modelo HP 7090A Measurement Plotting System Hewlett Packard conectado ao potenciostato 273 EG & G PAR. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($25^{\circ} \pm 3^{\circ} \text{C}$).

O equipamento voltamétrico adaptado com sistema de injeção em fluxo e decomposição "on line" da MOD foi o polarógrafo modelo 646 VA Processor fabricado pela Metrohm. A célula eletroquímica consistiu no modelo 647 VA do mesmo fabricante e que já vem associada ao polarógrafo 646 VA. Este equipamento utiliza o sistema "Multi Mode Electrode" (MME), que combina o eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), o eletrodo de gota estática de mercúrio (EGEM) e o EGPM, em uma única unidade.

O eletrodo de referência utilizado na célula eletroquímica foi de Ag/AgCl (3M KCl), e o eletrodo auxiliar constituído de um fio de Pt. O volume de amostra colocado na célula voltamétrica quando se efetuaram medidas em "batch" foi de 15 mL e a área superficial da gota de mercúrio foi de 0,40 mm².

V. RESULTADOS e DISCUSSÕES

V. 1 Definição dos Parâmetros Experimentais

V. 1. 1 Escolha do Eletrólito Suporte

A definição dos parâmetros experimentais relativos à escolha do eletrólito pertinente para a determinação de urânio pela onda catalítica gerada na presença de nitrato, baseia-se fundamentalmente na adequada combinação de ácido (íons hidrogênio livre) e íons nitrato.

Na literatura, diversos eletrólitos foram utilizados tais como: KNO_3 1 mM, KCl 100 mM e HCl 10mM (Kolthoff et al., 1944; Harris e Kolthoff, 1945; Collat e Lingane, 1954); HCl 10 mM e HNO_3 20 mM (Betteridge et al., 1982); HNO_3 20 mM (Keil, 1978) e HCOOH 50mM e LiNO_3 10 mM (Cantagallo, 1988 e Cantagallo et al., 1994).

Nesta tese, a escolha da concentração de nitrato, foi preliminarmente baseada nas concentrações de nitrato utilizadas por Betteridge et al. (1982); Keil, (1978) e Cantagallo, (1988). Nestes trabalhos, os pesquisadores relataram a importância fundamental da adequada combinação do ácido (íon hidrogênio) e do ânion nitrato. Sendo assim, a escolha do pH foi efetuada considerando os aspectos referentes à hidrólise do urânio e à possível interferência da onda de redução do íon hidrogênio.

Os íons U(IV) em solução de ácidos diluídos podem ser facilmente hidrolisados relativamente ao cátion urânio, UO_2^{2+} , um íon estável em solução razoavelmente ácida, mas que sofre hidrólise e polimerização, através de pontes de hidroxila em valores maiores de pH (Lee, 1980).

Estudos realizados por Ahrlund et al. (1984) envolvendo equilíbrio químico do urânio em baixas concentrações indicam que um pH entre 2,0 - 3,0 é suficiente para minimizar a hidrólise de U(IV) e U(VI).

O comportamento eletroquímico de U(VI) em soluções aquosas ácidas foi extensivamente estudado por alguns pesquisadores (Harris e Kolthoff, 1945; Habashi, 1959; Nikolaeva et al., 1979; Szefer, 1979; Ugo et al., 1992), principalmente através de métodos de polarografia e voltametria.

A presença de duas ou mais ondas para urânio foi relatada e constatou-se que o pH do meio, a natureza do eletrólito suporte e a concentração de urânio são responsáveis por este comportamento devido aos consecutivos processos de desproporcionamento de U(V) a U(IV) e U(VI) gerados no eletrodo gotejante de mercúrio (Best et al. 1988) e Cantagallo et al., 1994 (Figura 3).

Pesquisas anteriores realizadas por Habashi, 1959; Nikolaeva et al. (1979), Keil, (1978), Betteridge et al. (1982) e Cantagallo et al. (1994), demonstraram que a onda de redução eletrocatalítica de nitrato na presença de urânio é antecipada e intensificada com o abaixamento do pH. Entretanto, para baixas concentrações de urânio um pH menor do que 2,5 é inconveniente, devido à onda de redução do íon hidrogênio.

Nesta tese, foi realizado um estudo comparativo entre quatro ácidos cuja finalidade principal recai na escolha de um ácido fraco que seja capaz de manter a acidez livre de uma solução contendo U(VI) e nitrato de sódio, baixa o suficiente para evitar a interferência da onda de redução de íons H^+ sobre a onda de redução do urânio/nitrato.

Figura 3: Polarogramas em pulso normal para as seguintes soluções: 0: H_2SO_4 5 mM; 1: solução 0 + $U(VI)$ 0,2 mM; e 2: solução 1 + $NaNO_3$ 2 mM. $E(V)$ vs. ECS. (Referência: Cantagallo et al., 1994).

Dentre os quatro ácidos estudados (HCl, ácido monocloroacético, ácido fórmico e ácido nítrico), alguns já foram experimentados com sucesso por outros pesquisadores: ácido nítrico (Keil, 1978), ácido fórmico (Cantagallo, 1988), ácido clorídrico (Harris e Kolthoff, 1947).

Neste trabalho o ácido monocloroacético (MCA) foi testado levando-se em consideração a sua estrutura molecular, cuja presença de um átomo de cloro substituinte ligado ao carbono “alfa” é capaz de intensificar e estabilizar ainda mais a carga negativa do ânion carboxilato devido ao seu efeito indutor sobre a molécula (Morrison e Boyd, 1981).

A constante de dissociação para o ácido fórmico e ácido monocloroacético corresponde respectivamente a $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$, 20° C; $K_a = 1,36 \times 10^{-3}$, 25° C (Dean, 1985), e portanto, suas soluções apresentam acidez livre ($\text{pH} \approx 2,5$), nas concentrações adequadas ao desenvolvimento do processo catalítico entre urânio e nitrato.

Para comparar o uso dos ácidos fórmico, monocloroacético e ácido nítrico em combinação com o eletrólito contendo nitrato, no sistema catalítico entre urânio e nitrato, realizaram-se vários experimentos cronoamperométricos.

Na Figura 4 é possível verificar que o aumento de corrente catalítica ocorre com os três ácidos inicialmente selecionados, entretanto, o ácido nítrico mostrou ser o que melhor estabelece a relação sinal/ruído, quando comparado ao ácido fórmico e ácido monocloroacético.

Figura 4: Cronoamperogramas registrados para verificar o efeito de diferentes ácidos no processo catalítico envolvendo os íons uranilo e nitrato.

a) NaNO_3 10 mM + HNO_3 5 mM; pH 2,3 e (a') (a) + $[\text{U}] = 84$ nM

b) NaNO_3 10 mM + HCOOH 20 mM; pH 2,3 e (b') (b) + $[\text{U}] = 84$ nM

c) NaNO_3 10 mM + ClCH_2COOH 20 mM; pH 2,3 ; (c') (c) + $[\text{U}] = 84$ nM;

$A_{\text{Hg}} = 0,0015 \text{ cm}^2$; sem agitação da solução; $E_0 = -1,15\text{V}$ x Ag/AgCl; EGPM.

Um outro fator considerado para a escolha final do eletrólito foi a capacidade do ácido em formar complexos com urânio, os quais poderiam atuar na superfície do eletrodo de mercúrio bloqueando-a e consequentemente impedindo o desenvolvimento do processo catalítico.

Vários outros ácidos já foram utilizados para estudar o comportamento do íon uranilo, por exemplo: ácido cítrico, ácido tartárico e ácido fosfórico. Entretanto, o comportamento da onda catalítica gerada no meio destes ácidos apresentava deslocamento do patamar da onda de urânio para potenciais mais negativos e portanto, favorecia a superposição da onda catalítica pela onda de redução do hidrogênio.

A utilização de ácido fosfórico não é muito recomendável pois possibilita a formação de compostos de baixa solubilidade, que podem ocasionar precipitados durante uma eventual separação química por extração, na etapa de reversão do urânio da fase orgânica para a fase aquosa com carbonato de amônio.

Os ânions citrato e tartarato em meio aquoso, formam complexos fortes com metais que não sejam alcalinos. Em pH 2,5 a concentração destes ânions é baixa, porém suficiente para provocar a complexação dos íons uranilo. Desta forma, a utilização dos respectivos ácidos na determinação de urânio em baixas concentrações não é muito recomendável.

De acordo com Cantagallo (1988), o ânion acetato proveniente do ácido acético também complexa o uranilo em soluções cujo pH fica próximo de 2,5 por uma estimativa de metade da concentração do uranilo. O potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) aparente situa-se em potencial mais negativo, aproximadamente $-1,18V$.

Voltamogramas em modo DCP mostrados na figura 5 mostram que a onda polarográfica do urânio em ácido fórmico 50 mM e 10 mM em NaNO_3 é semelhante à obtida na presença de 10 mM de HCl em NaNO_3 (Figura 6). No entanto, a corrente residual da solução de ácido fórmico 50 mM é maior do que a solução 10 mM de HCl ou ácido monocloroacético 10 mM (Figura 7).

Verificou-se através dos voltamogramas mostrados nas figuras 5, 6 e 7, que para uma concentração de nitrato de sódio igual a 5 mM obtém-se um bom compromisso entre um patamar bem definido da onda e sensibilidade aceitável e a adição de mais íons nitrato a esta solução proporciona aumento substancial da corrente catalítica.

No experimento voltamétrico realizado com uma solução 10 mM de ácido monocloroacético e condições experimentais similares, a corrente residual deste ácido foi menor do que a do ácido fórmico, entretanto o patamar da onda de urânio foi mais afetado pela sobreposição da onda de redução de hidrogênio e o $E_{1/2}$ ligeiramente deslocado para valores mais negativos (Figura 7).

Levando-se em consideração que a estrutura do ácido monocloroacético é semelhante à do ácido acético e de que a formação de complexos com o urânio seja possível, ainda assim optou-se por prosseguir os estudos com os ácidos fórmico e monocloroacético.

Como Betteridge et al. (1982) e Cantagallo (1988) verificaram que a natureza dos cátions provenientes do eletrólito intensificam a corrente catalítica, os experimentos desta tese foram realizados utilizando-se preferencialmente dois eletrólitos: nitratos de lítio ou nitrato de sódio.

Figura 5: Polarogramas em modo DCP para soluções de:

- (a) HCOOH 50 mM; (b) (a) + $[\text{U}^{\text{VI}}] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$; (c) (b) + $[\text{U}^{\text{VI}}] = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$;
 (d) (b) + $[\text{NaNO}_3] = 5 \text{ mM}$; (e) (b) + $[\text{NaNO}_3] = 10 \text{ mM}$.

Figura 6: Polarogramas em modo DCP para soluções de:

- (a) HCl 10 mM; (b) (a) + $[U^{VI}] = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$; (c) (b) + $[U^{VI}] = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$;
 (d) (b) + $[\text{NaNO}_3] = 5 \text{ mM}$; (e) (b) + $[\text{NaNO}_3] = 10 \text{ mM}$; (f) (b) + $[\text{NaNO}_3] = 15 \text{ mM}$;
 (g) (b) + $[\text{NaNO}_3] = 20 \text{ mM}$; (h) (b) + $[\text{NaNO}_3] = 30 \text{ mM}$.

Figura 7: Polarogramas em modo DCP para soluções de:
 (a) CH_2ClCOOH 10 mM, (b) (a) + $[\text{U}^{\text{VI}}] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, (c) (b) + $[\text{U}^{\text{VI}}] = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$,
 (d) (b) + $[\text{NaNO}_3] = 5 \text{ mM}$, (e) (b) + $[\text{NaNO}_3] = 10 \text{ mM}$.

Selecionou-se pois, como eletrólito mais satisfatório para a determinação de urânio pela onda catalítica urânio/nitrato, a mistura de ácido nítrico 10 mM e nitrato de lítio ou de sódio 10 mM.

V .1. 2 Escolha do Potencial de Medida

De acordo com trabalhos publicados por Habashi (1959), o potencial de meia onda correspondente à segunda redução do urânio, em um eletrólito suporte constituído de ácido nítrico 10 mM fica em torno de $-1.05V \times ECS$.

Para o desenvolvimento de um método amperométrico em fluxo, há necessidade de escolher criteriosamente um potencial de trabalho que melhor concilie os vários fatores envolvidos e assegure melhores condições de análise. Desta forma, dois experimentos cronoamperométricos foram realizados a diferentes potenciais.

Na figura 8(A), observa-se que para uma solução contendo ácido monocloroacético 20 mM + 10 mM $NaNO_3$ (eletrólito suporte) e concentração de 2 μM de urânio, ocorre aumento considerável de corrente quando o potencial é levado para valores negativos; a partir do potencial de $-1.15V \times Ag/AgCl$, começa a ocorrer estabilização na corrente catalítica e pequenos ruídos aparecem e se desenvolvem devido à redução de hidrogênio na superfície do eletrodo.

Resultado semelhante também foi observado para uma solução contendo ácido fórmico 20 mM e nitrato de sódio 10 mM e urânio 2 μM nas mesmas concentrações do experimento realizado com o ácido monocloroacético.

Figura 8: Cronoamperogramas em potenciais variados para as seguintes soluções:

(A) 20 mM de ácido monocloroacético + 10 mM de HNO_3 + 2 μM de U(VI).

(B) 20 mM de ácido fórmico + $[\text{U(VI)}] = 2 \mu\text{M}$ + $[\text{NaNO}_3] = 10 \text{ mM}$.

E(V) vs. Ag/AgCl(sat.).

Desta forma, o aumento de corrente com o tempo de amostragem é confirmado em ambos os experimentos e a corrente catalítica torna-se mais intensa com o aumento do intervalo de tempo a potenciais mais negativos conforme pode ser verificado na Figura 8.

Segundo Cantagallo et al. (1994), este comportamento deve-se ao fato do pH do meio ter uma importância fundamental no ciclo catalítico, com a redução de UO_2^{+2} e NO_3^- consumindo íons H^+ e fazendo com que o pH da solução próximo à superfície do eletrodo aumente após a etapa de potencial aplicado. Com isto, o catalisador torna-se mais ativo e conseqüentemente aumenta a velocidade da reação química (Apêndice I - Esquema do suposto ciclo catalítico).

Nos cronoamperogramas mostrados na Figura 8, constatou-se a redução da corrente catalítica proporcionada pela mudança de ácido, sendo o ácido monocloraacético, o que estabelece a melhor faixa de potencial de trabalho.

Este fato deve estar relacionado ao melhor equilíbrio estabelecido entre o ácido monocloraacético e monocloraacetato, que permite com isto, estabelecer um pH bem próximo do ideal ao desenvolvimento do processo catalítico ($\text{pH} \cong 2,5$).

Para consolidar a escolha do melhor potencial de trabalho, um outro experimento cronoamperométrico utilizando ácido nítrico, nitrato de sódio e íons uranilo será mostrado em um item posterior.

V. 1. 3 Influência da Temperatura

Embora seja conhecido que processos catalíticos são mais influenciados pela temperatura do que os processos governados por transporte difusional, sua utilização em aplicações analíticas visando a melhoria na sensibilidade e limite de detecção, não tem sido muito aproveitada. Contribuem para isto, os inconvenientes resultantes da aplicação prática de procedimentos de controle da temperatura durante uma análise química.

Tendo em vista que o desenvolvimento de um método para determinação de urânio deverá recair em procedimentos de análise em fluxo e o controle de temperatura dificulta sua aplicação prática, optou-se por realizar o trabalho à temperatura ambiente do laboratório.

V. 1. 4 Influência da Agitação da Solução no Sistema Catalítico Urânio/Nitrato

A implementação da técnica de injeção em fluxo (FIA) associada à amperometria requer a necessidade de se conhecer o efeito do movimento convectivo na solução em estudo, capaz de acelerar a reação catalítica na superfície do eletrodo de Hg. Com isto, alguns experimentos cronoamperométricos e voltamétricos foram realizados com este propósito.

No cronoamperograma da Figura 9, pode-se observar que quando o potencial de acumulação é mantido fixo em $-1.15V$ x Ag/AgCl, durante 20 segundos ocorre crescimento da corrente catalítica com o tempo transcorrido.

A comparação da família de curvas da figura 9A com a figura 9B revela que o fluxo turbulento no interior da solução em estudo (causado pela barra de agitação magnética) foi capaz de retardar a intensificação do sinal catalítico.

Figura 9 : Efeito da agitação da solução no processo catalítico entre urânio e nitrato.

(A) Amperogramas de uma solução (sem agitação) constituída inicialmente de 10 mM de ácido monocloroacético + 10 mM de NaNO_3 e adições sucessivas de acetato de urânio nas seguintes concentrações: (a) 20 nM (b) 40 nM (c) 60 nM (d) 80 nM.

(B) Amperogramas de uma solução (agitação com fluxo turbulento) constituída inicialmente de 10 mM de ácido monocloroacético + 10 mM NaNO_3 e adições sucessivas de acetato de urânio nas seguintes concentrações: (a') 20 nM (b') 40 nM (c') 60 nM (d') 80 nM.

Supõem-se que nos instantes iniciais do intervalo de tempo selecionado o sistema sem agitação da solução, apresenta aumento de concentração das espécies que participam do ciclo catalítico na região bem próxima à superfície da gota de mercúrio (dupla camada elétrica), enquanto que no sistema sob agitação com fluxo turbulento, a concentração destas espécies se mantém uniforme e igual à concentração do resto da solução, até uma determinada distância do eletrodo, retardando assim o ciclo catalítico.

A determinação da razão entre as correntes com a solução sob agitação com fluxo turbulento e também sem agitação, obtidas a cada concentração de íons uranilo demonstrou que existe aumento considerável da corrente (28,6% até 48,4%) causado pela agitação com fluxo turbulento da solução. Este fato traz conseqüências benéficas quanto ao aumento da sensibilidade do método amperométrico em desenvolvimento, principalmente se adaptado para análise com injeção em fluxo (FIA).

V. 1. 5 Influência de oxigênio dissolvido nas determinações amperométricas

Soluções aquosas normalmente estão saturadas com ar, e quando são utilizadas nas análises voltamétricas precisam passar por processos de degaseificação, pois o oxigênio que se encontra dissolvido nestas soluções é facilmente reduzido em um eletrodo, gerando peróxido de hidrogênio e água. Consequentemente, a determinação de espécies eletroativas na faixa de potencial de redução do oxigênio fica bastante prejudicada.

Diante deste fato, a remoção de oxigênio é fundamental na primeira etapa dos procedimentos amperométricos. Para resolver este inconveniente, um procedimento de desgaseificação da solução é feito por vários minutos com um gás inerte (purga); um fluxo do mesmo gás, geralmente nitrogênio, é passado sobre a superfície da solução durante a análise para prevenir a reabsorção de oxigênio.

Nesta tese, com a implementação de procedimentos com injeção em fluxo durante as determinações amperométricas, foi necessário construir um dispositivo de desgaseificação contínua (DDC), que pudesse ser adaptado ao conjunto célula eletroquímica e injetor de amostras.

Pedrotti et al. (1993), desenvolveram um dispositivo para desgaseificação contínua, rápido e eficiente. Este dispositivo foi usado para remover oxigênio em análise com injeção em fluxo e detecção amperométrica. Este dispositivo serviu de modelo para a construção de uma versão mais simplificada, visando sua aplicação na determinação amperométrica de urânio. Detalhes sobre a nova versão do dispositivo desgaseificador serão apresentados no próximo item.

V. 1. 5. 1 Dispositivo de Desgaseificação Contínua (DDC)

A Figura 10 mostra o diagrama esquemático do DDC. O frasco de vidro que contém um tubo de silicone permeável à passagem de gás é do tipo Duram^R 100 ml, modelo n 82.2.1330.4 Schott.

O tubo de silicone possui 3 m de comprimento com diâmetro interno de 0.5 mm e 0.2 mm de espessura, estando enrolado em forma de bobina num

suporte de nylon com corte lateral e espaço interno livre de forma a promover um aumento de área no tubo de silicone, facilitando assim, a permeação de gases.

A solução degaseificada é levada para a célula adaptada para medidas em fluxo, através de um tubo de sílica fundida recoberto externamente (para conferir resistência mecânica) com um filme de poliimida, com diâmetro interno de 0.5 mm e conectada na entrada da célula a um tubo de silicone de 10 cm de comprimento e 0.8 mm de diâmetro interno.

Figura 10: Esquema do dispositivo de degaseificação contínua (DDC): (a) entrada de N_2 ; (b) saída para a bomba de vácuo; (c) saída de solução; (d) entrada de solução; (e) suporte de Nylon (carretel); (f) tubo de silicone permeável; (g) parede de vidro (frasco); (h) tampa de rosca.

O tubo de sílica fundida é do tipo usado como coluna capilar em cromatografia gasosa. Isto previne a recontaminação da solução em fluxo pelo oxigênio atmosférico ao longo do percurso que leva do degaseificador à célula eletroquímica (Pedrotti et al., 1993).

Para causar um vácuo no interior do degaseificador (DDC) foi usada uma bomba mecânica de vácuo do tipo Leybold 52 (E. Leybold's Nachfolger) e a pressão reduzida no DDC ficou em torno de 2 mm de Hg.

Dando prosseguimento ao aprimoramento de um eficiente dispositivo para degaseificação em fluxo contínuo, foi construída uma segunda versão do degaseificador conforme pode ser observada no esquema da Figura 11.

Este modelo é similar a primeira versão mostrada na figura anterior, porém apresenta como novidade um volume interno menor (25 cm³ de capacidade), ausência de entrada de gás nitrogênio que estava presente na versão original e modificada (figura anterior), ao qual foi colocada com o intuito de favorecer a remoção de gases do interior do DDC.

Além disso, a bobina de tubo de silicone foi disposta no fundo do frasco tornando esta nova versão, muito mais fácil de ser construída e de ser reparada em caso de ruptura do tubo de silicone ou desprendimento do contato com o capilar de vidro devido ao fluxo excessivo do fluido transportador.

Figura 11: Esquema do dispositivo desgaseificador contínuo usado em FIA.
(a) entrada de solução (b) saída de solução (c) saída para vácuo (d) tampa rosqueada do frasco (e) parede de vidro (f) tubo de silicone.

V. 1. 6 Modificação da célula voltamétrica para análise em fluxo

A operação com o EGPM sob condições de fluxo tem atraído a atenção de muitos pesquisadores e o objetivo principal recai nas determinações diretas de um analito ou após etapa de pré-concentração.

Saur e Spahn (1995) demonstraram diversas vantagens no uso de uma célula eletroquímica em fluxo em comparação com os métodos em batelada.

Como vantagens verificaram a maior velocidade de deposição para determinações por *stripping*, curto tempo de análise, menor volume de amostra, melhores limites de detecção, facilidade de automação do sistema e redução dos ruídos durante aquisição do sinal analítico. Com isso, propuseram o uso de célula eletroquímica em fluxo adaptável ao eletrodos de gota pendente de mercúrio.

V. 1. 6. 1 Modelo Principal da Célula eletroquímica

Nesta tese, almejou-se utilizar uma célula polarográfica convencional (usada normalmente para operação em batelada), visando determinações amperométricas com o sistema em fluxo. Para tanto, foram desenvolvidos 3 tipos de adaptadores para fluxo e então, realizadas algumas modificações na célula polarográfica modelo 303A EG & G PAR.

Na Figura 12, são apresentadas duas variantes de adaptador para fluxo. Esta modificação foi implementada com o uso de tubos de silicone, Tygon e Teflon adaptados à ponta do capilar de vidro (EGPM), de modo a permitir a entrada da solução em estudo, numa região próxima à gota de mercúrio. Uma delas apresenta fluxo ascendente e a outra, fluxo lateral em relação à gota de mercúrio.

Figura 12: Esquema representativo da célula eletroquímica com tubo de silicone adaptador para medidas em Análise por Injeção em Fluxo (FIA).

(A) Configuração do tipo Wall-Jet (B) Configuração do tipo "tubular"

Buscando reduzir ainda mais o volume “morto” nas vizinhanças da gota foi projetado e construído outro modelo de célula de concepção distinta da apresentada na figura anterior (Figura 12), porém mais próxima da proposta por Pedrotti et al. (1993).

O adaptador consta de um pequeno bloco de acrílico perfurado e usinado de modo a possibilitar sua fixação direta e precisa à extremidade do capilar de vidro, conforme ilustra a Figura 13.

O ajuste do bloco ao capilar de vidro, dá-se sob pressão, após revestimento do cilindro de vidro com algumas camadas de fita de PTFE. Para possibilitar a entrada de solução em um fluxo transversal à posição do eletrodo de trabalho fez-se uma perfuração no bloco de acrílico com auxílio de uma broca de 1,5 mm de diâmetro.

A comparação das células baseadas nos dispositivos da Figura 12 e da Figura 13 demonstrou que as três funcionam satisfatoriamente.

A superioridade da célula referente à Figura 13 (bloco de acrílico) está no menor volume morto e na facilidade de expelir bolhas de gás que eventualmente cheguem a atingir a região do eletrodo.

Assim, doravante nesta tese, os principais resultados amperométricos em fluxo encontrados no item posterior chamado “Resultados e Discussões” estarão se referindo ao uso do bloco de acrílico.

Figura 13: Célula eletroquímica adaptada para medidas amperométricas em fluxo. Esquema expandido da seção transversal de um bloco de acrílico usinado e adaptado à ponta do capilar de vidro (EGPM).

(A) entrada de fluido transportador e amostras (B) saída de fluido transportador e amostras (C) capilar de vidro (D) eletrodo de referência (E) eletrodo auxiliar (F) entrada de fluido transportador e amostras (G) saída de fluido transportador e amostras (H) bloco de acrílico; (I) tubo de silicone; (J) tubo de Teflon; (K) fita de Teflon.

V. 2 Definição dos Parâmetros Experimentais Relacionados a FIA

Dando prosseguimento ao desenvolvimento de um método de FIA para urânio com detecção eletroquímica baseada na redução catalítica de nitrato alguns parâmetros experimentais foram testados, usando-se a célula eletroquímica da Figura 13.

V. 2. 1 Sistema de Injeção em Fluxo

Uma maneira simples de propulsão de fluidos foi testada tirando vantagem da ação gravitacional (colocando o reservatório do eletrólito a 2m acima do nível da célula). Observou-se no entanto, uma redução considerável no fluxo da solução em comparação ao obtido com bomba peristáltica devido à restrição imposta pelo comprimento do percurso analítico que vai do reservatório até o detector eletroquímico passando pelo desgaseificador.

Assim, optou-se por usar como propulsor de fluxo uma bomba peristáltica Modelo MS REGLO com velocidade de rotação ajustável.

V. 2. 1. 1 Módulo de injeção Manual de Amostras

Um injetor de acrílico construído anteriormente no laboratório foi utilizado provisoriamente durante a etapa inicial de otimização dos parâmetros experimentais desta tese. O injetor era do tipo manual, e constava de uma alça de amostragem (tubo de Teflon em espiral) com capacidade variável de 50 a 300 μL .

A aspiração da amostra para a alça de amostragem foi feita com uma seringa descartável de uso farmacêutico e foi operada manualmente.

V. 2. 1. 2 Módulo Automático para Injeção de Amostras

O módulo automático de injeção de amostras para sistema de análise por injeção em fluxo foi construído conforme o modelo desenvolvido por Farias e Pasquini, (1991). Utilizou-se para tal finalidade três microválvulas eletromecânicas de três vias (modelo Cole Parmer Instruments CO P/N 01367-72, 12V DC, 80mA).

Uma placa de acrílico apresentando dimensões de 10, 7 e 1 cm de comprimento, largura e altura, respectivamente, foi usada como suporte para as válvulas. A disposição das válvulas sobre a placa de acrílico, foi implementada de forma que, quando as válvulas estão desligadas, o fluido transportador impulsionado por uma bomba peristáltica, passa através da válvula V_3 e do dispositivo desgaseificador contínuo até chegar ao detector amperométrico enquanto a amostra está sendo coletada (Figura 14A).

As linhas tracejadas indicam a obstrução do caminho seguido pela amostra durante o acionamento das válvulas eletromecânicas. As linhas cheias no percurso analítico (V_1 , V_2 e V_3) indicam o caminho por onde escoam o fluido transportador e a amostra.

Quando as válvulas estão ligadas conforme demonstrado na Figura 14B o fluido transportador é desviado em direção a V_2 , passando a conduzir a amostra através do “looping” de amostragem com capacidade variável de volume (geralmente de 50 - 200 μL), até chegar ao detector, enquanto isto, a entrada de amostra no percurso analítico é interrompida.

Figura 14: Diagrama de fluxo do módulo de injeção automática de amostras.

Legendas: V_1 , V_2 e V_3 , válvulas eletromecânicas; V_i , volume de amostra injetada; T, conector de acrílico; DDC, dispositivo desgaseificador contínuo; F, fluido transportador; D, detector; W, descarte.

O controle de tempo é efetuado por um potenciômetro (P_1), podendo-se selecionar tempos de espera para introdução de amostras de até 115 segundos. Intervalos de tempos maiores são possíveis, desde que haja aumento da capacitância no capacitor C_1 ou da resistência no potenciômetro P_1 .

Figura 15: Diagrama do circuito temporizador utilizado para controlar o tempo de injeção de amostra. Legendas: P₁, potenciômetro; C₁, capacitor de poliéster; CH₁, chave; V₁, V₂, V₃, válvulas eletromecânicas.

O sinal de disparo para o CI-555 operando no modo monoestável foi realizado manualmente pelo acionamento da chave CH₁ embora seu acionamento por computador seja mais conveniente em aplicações de rotina.

O módulo de introdução de amostras desenvolvido anteriormente por Farias e Pasquini (1991), foi testado com sucesso na determinação espectrofotométrica de Cr(VI), com difenilcarbazida, em meio ácido. Os sinais analíticos apresentaram um desvio padrão relativo de 0,5% (N = 15), quando foi introduzido 100 µL de uma solução padrão de Cr (VI) de 1 µg L⁻¹.

Para a determinação condutimétrica de NH₃, um desvio padrão relativo de 0,8% foi obtido usando-se o mesmo volume anterior (100 µL), de uma solução padrão de amônia (1 µg L⁻¹).

Nesta tese, o teste de repetibilidade apresentou desvio padrão relativo de 1% (N = 10), quando foram introduzidos 200 µL de uma solução padrão de uranilo de 80 nM (Figura 16).

Em concordância com as conclusões verificadas previamente por Farias e Pasquini (1991), as principais vantagens do módulo de injeção sobre outros já existentes no mercado são: confiabilidade de operação (livre de vazamento), emprego de qualquer tipo de solvente (as válvulas possuem corpo de Teflon) e facilidade de interfaceamento com microcomputadores. Portanto, o módulo foi considerado adequado para ser utilizado nas determinações amperométricas de urânio.

Figura 16: Teste para verificar a repetibilidade do sinal amperométrico em condições de fluxo.
 Fluido transportador: 10 mM de NaNO_3 ; “Branco”: 10 mM de HNO_3 ; $U(\text{VI}) = 80 \text{ nM}$.
 Vazão = 1 ml min^{-1} ; $E = -1.15 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (sat.) .

V. 2. 2 Remoção de Oxigênio dissolvido “in line”

Na tentativa de verificar a remoção de oxigênio dissolvido, foram realizados alguns experimentos voltamétricos usando como eletrólito uma solução constituída de ácido clorídrico 10 mM e LiNO_3 10 mM.

No voltamograma (a) da Figura 17, pode-se verificar a presença da primeira onda de redução de O_2 para 10 mL do eletrólito não desgaseificado, contido na célula eletroquímica.

Para poder comparar uma solução não desgaseificada analisada em “batch” com outra solução analisada em fluxo, o experimento anterior foi repetido estando o mesmo sistema, em condições de fluxo.

No voltamograma (b) mostrado na figura 17, é possível notar o aumento substancial da corrente resultante da redução do oxigênio dissolvido no fluido transportador (eletrólito não desgaseificado). Este aumento de corrente já era previsto devido à maior quantidade de O_2 que alcança a superfície do eletrodo em virtude da movimentação do fluido transportador na superfície do eletrodo de gota pendente de mercúrio, modificado para medidas em fluxo conforme demonstrado anteriormente na figura 12.

Para constatar a remoção do oxigênio dissolvido do fluido transportador o dispositivo de desgaseificação contínua foi acionado durante a etapa de varredura de potencial. O voltamograma (c) da figura 17 indica claramente o desaparecimento quase que completo da onda de oxigênio, comprovando assim, a eficiência do DDC na remoção de oxigênio dissolvido das soluções de análise, em um tempo relativamente curto (60s).

Figura 17: Voltamogramas de um eletrólito constituído de 10 mM HCl + 10 mM LiNO₃.

- (a) voltamograma obtido com a solução em regime estacionário e não desgaseificada;
- (b) voltamograma obtido com a solução em fluxo contínuo e não desgaseificada;
- (c) voltamograma obtido com a solução em fluxo contínuo e desgaseificada em linha.

Condições Experimentais: EGPM; $A_{Hg} = 0,015 \text{ cm}^2$; $V \cong 0,50 \text{ ml min}^{-1}$; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

V. 2. 3 Volume Ideal de Amostra Injetada

Com a troca do injetor manual pelo dispositivo de injeção automática, foi realizado um experimento para verificar a melhor relação existente entre o volume da amostra injetada e a altura do sinal amperométrico. Sendo assim, foram introduzidos volumes variados de solução de HNO_3 10 mM + LiNO_3 10 mM contendo 84 nM de U(VI) no percurso do fluido transportador (LiNO_3 10 mM).

Conforme observado nos diagramas da Figura 18, o sinal de corrente cresce com o aumento do volume de amostra injetada, até que perto de 1 mL, o sinal começa a se aproximar de um valor limite.

Constatou-se pois, que a injeção de volumes acima de 300 μL não apresenta grandes vantagens e deve ser evitada, pois acarreta a diminuição da frequência de análise e maior consumo de amostra.

V. 2. 4 Verificação Preliminar das Medidas Amperométricas em Fluxo

Conhecidos os parâmetros iniciais descritos anteriormente, um procedimento para determinar urânio foi ensaiado, e uma curva de calibração obtida para urânio (em meio de HCl ou MCA, estando ambos, diluído ao lado de LiNO_3 10 mM). O LiNO_3 foi utilizado em substituição ao NaNO_3 por ser considerado como um eletrólito mais satisfatório, quando a concentração de nitrato situa-se entre 10 e 20 mM (Betteridge et al., 1982).

Figura 18: Efeito da variação do volume injetado na determinação catalítica do urânio. Condições:

$[\text{U(VI)}] = 84 \text{ nM}$ em 10 mM de HNO_3 ; Fluido transportador: 10 mM de LiNO_3 ;
 $A_{\text{Hg}} = 0.045 \text{ cm}^2$; $E = -1.15\text{V}$ vs. Ag/AgCl ; vazão = $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. (A) $V = 50\mu\text{L}$;
 (B) $V = 100\mu\text{L}$; (C) $V = 200\mu\text{L}$; (D) $300\mu\text{L}$; (E) $V = 1 \text{ mL}$; Célula: bloco de acrílico.

O resultado da adição crescente de padrão de urânio ao fluxo transportador (HCl ou MCA em meio nitrato), mostrou uma resposta no sinal analítico bem razoável para a reação catalítica do sistema urânio/nitrato em meio ácido (pH 2,4) estando o potencial de redução fixo em $-1,15\text{V}$ vs. Ag/AgCl, durante a passagem do padrão de urânio pelo eletrodo de gota estática de Hg.

Estes procedimentos proporcionaram a obtenção de uma curva de calibração com duas retas distintas em destaque (Figura 19). Os Diagramas amperométricos relativos às duas retas de calibração estão demonstrados nas Figuras 19A e 19B.

A reta relativa à mistura HCl e LiNO_3 apresentou um coeficiente de correlação linear ($R=0.997$) quase que similar a mistura MCA + LiNO_3 ($R=0,996$) entretanto, o coeficiente angular da reta relativa ao uso de ácido clorídrico apresentou-se maior caracterizando com isto, uma sensibilidade no sinal analítico maior do que a obtida com o uso do ácido MCA.

A reta relacionada ao uso do ácido MCA demonstra que o coeficiente linear está cerca de 2,5 vezes menor que o coeficiente linear do HCl indicando portanto, menor relação sinal/ruído para este sistema. Existe ainda assim, a possibilidade da ocorrência de erro sistemático durante a análise.

É conveniente enfatizar a importância dos resultados de FIA obtidos até o momento, quando comparados em termos de rapidez (frequência analítica) e repetibilidade das análises realizadas por métodos convencionais (batch).

Figura 19 : Diagramas das seguintes soluções: (A) 10 mM HCl + 10 mM LiNO₃ ; (B) 10 mM de ClCH₂COOH + 10 mM LiNO₃. Condições Experimentais: V: 300 μ L; $v \cong 0,50$ ml min⁻¹; $A_{Hg} \cong 0,045$ cm²; E = -1,15V x Ag/AgCl (sat.). a' e a'': fluido transportador. Concentrações: (a) 10 nM, (b) 20 nM, (c) 40 nM, (d) 60 nM (e) 80 nM. No alto, a curva de calibração de A e B.

V. 2. 5 Repetibilidade dos Diagramas

Durante os experimentos descritos acima, foi possível observar que a repetibilidade do sinal analítico para o sistema catalítico em questão está condicionada à renovação da gota de Hg entre injeções consecutivas e ao tempo transcorrido entre a renovação da gota de Hg e a chegada do analito ao eletrodo.

Para comprovar a suposição de que a repetibilidade dos diagramas está condicionada à renovação da gota de mercúrio, fez-se a determinação amperométrica para solução de U(VI) 10 μ M + 10 mM de HCl + 10 mM de LiNO₃ porém com as condições experimentais, sincronizadas no tempo de descarte/geração da gota de Hg e injeção de analito (Figura 20).

Nestes diagramas foi constatada que a variação na altura dos picos é de apenas 1% para 3 medições. Medidas realizadas sem a renovação da gota de mercúrio apresentam diminuição gradual no sinal de corrente.

Ainda não se tem uma explicação satisfatória para este comportamento. Uma possibilidade seria a progressiva restrição de acesso dos reagentes à superfície do mercúrio devido à formação de filme de H₂ adsorvido, uma vez que neste potencial (-1,15V vs. Ag/AgCl_{sat.}), já ocorre lentamente a formação de hidrogênio por redução de íons H⁺ no qual a retenção de espécies pouco solúveis de urânio também pode estar envolvida. No entanto, nesta tese não houve preocupação em estudar com mais atenção este fenômeno.

Para a definição de procedimento analítico a presença desta corrente residual não é essencial, pois basta manter o sincronismo da injeção em relação à

renovação da gota, o que é viável com operação manual e trivial, mediante automação do sistema FIA.

Figura 20: Diagrama de uma solução contendo $[U(VI)] = 10 \mu M$; e fluido transportador constituído de HCl $10 mM$ + $LiNO_3$ $10 mM$. Último pico: decaimento da corrente após “stopped-flow” no momento de maior intensidade da corrente. Condições experimentais: vazão: $1,2 mL min^{-1}$, EGPM; $A_{Hg} = 0,0155 cm^2$; volume da amostra injetada: $200 \mu L$; Potencial aplicado: $-1,15V x Ag/AgCl (sat.)$.

V. 2. 6. Corrente Residual e Potencial Aplicado

Devido ao consumo de íons hidrogênio em várias etapas no processo catalítico U(VI)/nitrato, o efeito da concentração de ácido no eletrólito suporte foi investigado sob condições de fluxo (FIA).

A Figura 21 mostra que a concentrações fixas de urânio e um grande excesso de LiNO_3 , a altura do pico depende da disponibilidade de H^+ abaixo de 5 mM de HNO_3 , e acima de 10 mM de HNO_3 é quase independente.

Figura 21: Efeito da concentração de ácido nítrico no processo de redução catalítica de nitrato para uma solução contendo 84 nM de urânio.

Condições experimentais:

EGPM; $E_{ac.} = -1,15 \text{ V vs. Ag/AgCl (3M)}$; Fluido transportador: LiNO_3 10 mM;

vazão = $0,3 \text{ mL min}^{-1}$; $A_{\text{Hg}} = 0,015 \text{ cm}^2$; $V_i = 200 \mu\text{L}$.

Visto que o eletrólito (HNO_3 e LiNO_3) é uma fonte potencial de impurezas e um aumento na concentração de íons hidrogênio também aumenta a corrente catódica residual devido à formação de hidrogênio no eletrodo de mercúrio, a concentração de 10 mM de HNO_3 foi adotada.

Os diagramas amperométricos do eletrólito ácido (contendo 10 mM de LiNO_3 e HNO_3) mostrados na Figura 22 (A), revelam que durante a passagem do fluido com o eletrodo em um dado potencial apresentam aumento inicialmente rápido de corrente residual com o tempo (ao passar de -1,10V para potenciais mais negativos) e atinge um patamar constante após alguns minutos.

Nos amperogramas mostrados no item (B) da Figura 22, foi observado o aumento do pico de corrente catalítica tal como a corrente residual após a injeção de 200 μL de solução padrão (contendo 0,1 μM de urânio), ao fluido transportador.

Desta forma, constatou-se mais uma vez, que o sinal catalítico cresce à medida que se coloca o potencial do eletrodo de trabalho em potenciais mais negativos conforme foi demonstrado anteriormente nos amperogramas da Figura 8.

No entanto, com o aumento inconveniente da corrente residual nestes experimentos cronoamperométricos observou-se que a melhor relação entre a corrente catalítica e a corrente residual situa-se entre os potenciais de -1,15V e -1,18V vs. Ag/AgCl (sat.).

Figura 22: Cronoamperogramas com sistema FIA obtido em vários potenciais.

Condições experimentais: EGPM; $E(V)$ vs. $Ag/AgCl$ (sat.); $V = 200 \mu L$; vazão = $0,50 mL \min^{-1}$ (A) fluido transportador: HNO_3 10 mM + $LiNO_3$ 10 mM; (B) (A) + $U(VI) = 0,1 \mu M$.

Collat e Lingane (1954) investigaram a redução de íons nitrato na presença de certos catalisadores usando eletrólise coulométrica a potencial controlado em um eletrodo de mercúrio. Verificaram então, que a redução de nitrato na presença de uranilo foi acompanhada por alguma redução do íon H^+ , ou pela reação direta no eletrodo, ou pelo íon $U(III)$ gerado na superfície do eletrodo. Evidenciaram assim, que uma fração considerável de corrente resultou da formação de hidrogênio.

A redução polarográfica de íon nitrato também foi demonstrada em meio ácido, sem catalisador específico presente. Os polarogramas foram obtidos para soluções contendo 0,1M de KCl, 0,005M de HCl, e concentrações de íon nitrato variando de 0,8 a 10 mM.

A redução de nitrato num potencial mais negativo que o potencial do íon hidrogênio foi evidenciada pela presença de um “mínimo” polarográfico no patamar da corrente limite de difusão quando nitrato foi adicionado à solução.

Segundo Collat e Lingane, este “mínimo” é causado por parte dos íons hidrogênio que se difundem para a superfície do eletrodo sendo consumido na redução do íon nitrato. Além disto, a eletrólise com potencial controlado deixou evidências de que uma mistura de nitrito e ácido nitroso é o produto preponderante deste fenômeno.

Com base nas investigações acima, e o resultado dos cronoamperogramas da figura 22(A), é possível supor que a redução direta de íon H^+ na superfície do eletrodo e seu consumo na redução do nitrato, sem a presença de um catalisador específico como sendo a causa principal do aumento da corrente nos cronoamperogramas do fluido transportador (10 mM de HNO_3 + 10 mM de $LiNO_3$).

Uma outra hipótese considerada seria a acumulação de um filme insolúvel composto por urânio na superfície do eletrodo de mercúrio. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de outra substância ter sido formada pelas impurezas presentes no eletrólito suporte.

Diante das evidências apresentadas até então, fica evidenciado que a escolha do potencial de trabalho juntamente com a presença de íons H^+ no eletrólito são fatores relevantes que devem ser controlados durante as medidas amperométricas.

O aumento gradual da corrente residual não é uma situação favorável para medidas em fluxo, pois determinações de urânio em baixas concentrações podem ser prejudicadas pela diminuição do sinal analítico de interesse.

Naturalmente, quanto menor a concentração de urânio, tanto maior a interferência da corrente residual, em termos relativos, sendo máxima no final do registro de cada pico. Isto dificulta a correção da linha base nos diagramas atípicos que são obtidos.

Visando contornar o problema, suprimiu-se o ácido nítrico do fluido transportador. Assim, em só havendo considerável presença de íons hidrogênio junto à gota de Hg durante a passagem da amostra, a corrente decai após sua eliminação. Consequentemente, a linha base original é recuperada rapidamente tão logo o eletrólito sem ácido volta a circular junto à gota de mercúrio

Desta forma, verifica-se pelos diagramas mostrados na Figura 23, que durante o tempo em que o EGPM fica em contato com o fluido transportador (10 mM de LiNO_3), mantido o potencial constante de -1.15V vs. Ag/AgCl , não se observa mais o aumento de corrente. Entretanto, a corrente residual se faz presente após injeções consecutivas do ácido utilizado (Figura 23A).

Os picos de corrente residual provenientes da injeção de “brancos” com 10 mM de HNO_3 + 10 mM de LiNO_3 se mantêm invariáveis quer tenha renovação da gota de mercúrio antes da chegada da solução, ou não; apresenta aproximadamente 7% da altura do pico da corrente proveniente da adição de 200 μL de solução padrão contendo 0,21 μM de urânio com a mesma concentração hidrogeniônica (Figura 23B).

A presença destes picos de corrente residual devido ao ácido utilizado não chega a ser um inconveniente analítico, pois podem ser descontados dos picos com urânio, ou então, minimizados por adição de menor quantidade de ácido às amostras.

Uma outra maneira, seria trabalhar em potencial de alguns milivolts menos negativo do que -1.15V , baixando assim, a cinética de redução dos íons H^+ na superfície do eletrodo de mercúrio, às custas do sacrifício de parte da sensibilidade.

Figura 23: Diagramas de: (A) 10 mM HNO₃ + 10 mM LiNO₃; (B) (A) + U(VI) = 0,21 μM; fluido transportador: 10 mM LiNO₃; vazão: 0,5 mL min⁻¹; volume injetado: 200 μL; potencial aplicado: -1,15 V x Ag/AgCl (sat.); A_{Hg} : 0,045 cm².

V. 3 Sincronismo no Descarte/Formação da Gota de Mercúrio

Já foi visto que a repetibilidade do sinal catalítico de interesse pode ser conseguida mediante a renovação da gota de Hg antes da chegada da amostra contendo urânio ao detector.

Após ter sido suprimida a adição de ácido ao eletrólito, continuou sendo necessária a renovação da gota de mercúrio para conseguir repetibilidade da altura dos picos.

Com o propósito de verificar o motivo da atenuação do sinal catalítico no sistema urânio/nitrato supostamente causada pela interferência específica do íon nitrato, procedeu-se um experimento amperométrico com três injeções consecutivas (200 μ L), de uma solução contendo 84 nM de urânio no fluido transportador, num intervalo de 90s entre cada amostra sem a necessária renovação da gota de mercúrio (Figura 24).

Após as três primeiras injeções, foi dado um intervalo de tempo para as três próximas injeções. Como a diminuição dos picos de corrente deveria ser relativamente concordante a cada nova sequência de injeção (sem a renovação da gota de mercúrio), seria possível comprovar que a diminuição da corrente deveria ser de fato, causada pelo produto da reação do nitrato na superfície da gota de mercúrio.

No entanto, os picos de corrente apresentaram um decaimento ligeiramente exponencial. Desta forma, supõe-se que a atenuação do sinal não é devido somente a presença do íon nitrato, e sim por todos os reagentes envolvidos no processo catalítico.

Figura 24: Diagramas para averiguar a interferência de íons nitrato proveniente do fluido transportador (10 mM LiNO₃) durante a determinação amperométrica de urânio. Condições experimentais: vazão=0,50mL min⁻¹; A_{Hg} =0,030 cm²; V_i = 200µL; U(VI) = 84 nM.

Na Figura 25 (A) são mostradas três injeções consecutivas de solução padrão de urânio (84 nM) com descarte e geração de uma nova gota de Hg, 20s antes da chegada de cada amostra. Uma interrupção na injeção da amostra foi efetuada e novamente injeções consecutivas de urânio foram feitas a cada 90s sem o descarte da gota de Hg conforme observado na Figura 25 (B).

O resultado dos diagramas apresentados na Figura 25 (B) mostra que a corrente diminui gradativamente até se manter constante após terem se passado 20 minutos. A retomada ao maior sinal de corrente para urânio foi novamente conseguido com o descarte da gota de Hg, 20 segundos antes da chegada da amostra a superfície do eletrodo de Hg (Figura 25 A').

Uma outra alternativa de evitar o aumento do sinal residual de H^+ e o descarte sistemático da gota de Hg, foi deixar o potencial estacionado em zero volt durante a passagem do fluido transportador contendo 10 mM de HNO_3 e 10 mM de $LiNO_3$ alguns segundos antes da chegada da amostra, levar o potencial até -1.15V onde o processo catalítico é mais efetivo, retornando a zero volts após a completa passagem da amostra.

De acordo com o resultado observado na Figura 26, este procedimento mostrou-se viável quando injeções consecutivas de 0,21 μM de urânio foram introduzidas ao fluido transportador. No entanto, existe a necessidade de haver um sincronismo eficiente nas etapas de potenciais empregados, no tempo de espera, e da chegada e saída do analito.

Figura 25: Diagrama de uma solução contendo $U(VI) = 84 \text{ nM} + HNO_3 \text{ } 10 \text{ mM} + LiNO_3 \text{ } 10 \text{ mM}$ e $LiNO_3$ como fluido transportador. (A) e (A'): injeções com renovação da gota pendente de Hg, 20s antes da chegada de amostra e (B): injeções de amostra, sem a renovação da gota de Hg.

Condições experimentais: $A_{Hg} = 0,045 \text{ cm}^2$; vazão = $0,50 \text{ mL min}^{-1}$; $V_i = 200 \mu\text{L}$. $E_o = -1,15 \text{ V vs. Ag/AgCl (sat.)}$.

Figura 26: Diagramas do fluido transportador (10 mM de HNO_3 + 10 mM de LiNO_3) e injeções consecutivas de 0,21 μM de íons uranilo + 10 mM de HNO_3 + 10 mM de LiNO_3 . Diagramas mantidos sem a renovação da gota de Hg, Potencial mantido em zero volts durante 100s passando a -1,15V por 170s, durante a passagem da amostra pelo EGPM.

Concluiu-se com isso, que descartar e formar uma nova gota de mercúrio alguns segundos antes da chegada da amostra é mais conveniente e portanto, o procedimento mais recomendável para ser utilizado nas determinações amperométricas de urânio.

Os resultados alcançados até então, são animadores e a melhoria obtida na estabilização da corrente residual do fluido transportador é capaz de favorecer a discriminação do sinal catalítico.

Deve-se ressaltar ainda, o aumento da frequência de análise e a economia no consumo de amostras e reagentes, alcançados pela implementação do módulo de injeção automático.

Convém citar novamente, a melhoria alcançada no controle do sincronismo para o descarte e formação da gota de mercúrio, alguns instantes antes da chegada da amostra ao detector eletroquímico (EGPM).

V. 4 Considerações Gerais Sobre Tratamento de Amostras

Visando a aplicação do método a determinação de urânio em matrizes ambientais, foram selecionadas duas amostras de referência. Uma das amostras foi obtida do Geological Survey of Japan (GSJ), e classificada como “Igneous rock séries” (JG -2).

A Segunda amostra foi obtida da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA - 314) e classificada como amostra de solo. A terceira amostra utilizada foi de origem natural e proveniente da região de Perus-SP (cedida pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).

Esta amostra natural classifica-se como sendo um mineral secundário composto de fosfato hidratado de cálcio e urânio $(\text{Ca}[\text{UO}]_2\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\cdot\text{H}_2\text{O}$ e quando aquecido à temperatura acima de 80°C , passa irreversivelmente para m-autunita com 0 - 6 moléculas de água (Noufi et al., 1990). A determinação de urânio nesta amostra foi efetuada após uma diluição adequada do extrato contendo alta concentração de urânio.

O critério utilizado para determinar urânio numa amostra real foi baseado na escolha de uma amostra contendo traços de urânio, e outra com alta concentração de urânio (autunita).

Em se tratando de amostras naturais sólidas (rochas, solos e sedimentos), alguns aspectos importantes devem ser levados em consideração no que diz respeito à necessidade de decomposição das amostras, e quanto a presença de substâncias interferentes.

Estudos anteriores realizados por Cantagallo (1988), Souza e Cantagallo (1992), Cantagallo et al. (1994) e Cantagallo e Gutz (1994), visando à determinação de urânio em rochas graníticas comprovaram a necessidade de se efetuar procedimentos de separação química, sempre que uma amostra se apresentar como matriz complexa (interferentes com concentrações elevadas em relação à concentração do analito).

Nos trabalhos realizados por Cantagallo (1988), Patchett e Tatsumoto (1980), Hill e Lieser (1992) e Rohr et al. (1994), urânio foi determinado pelas técnicas de cronocoulometria, ICP-MS, GC e fluorimetria, e os procedimentos de dissolução das amostras minerais foram efetuados a pressão ambiente ou em um reator de PTFE hermeticamente fechado, colocado no interior de uma carcaça de aço após etapas seguidas de homogeneização, evaporação de HF, solubilização do resíduo com HNO_3 e aquecimento do reator mantido por 18 horas a 160 °C.

Atualmente, diversos trabalhos publicados dão conta da redução do tempo de decomposição de amostras minerais e não minerais por incidência de radiação de microondas associados ao ataque ácido (Zlotorzynski, 1995; Walter et al., 1997; Sulcek et al., 1997 e Kingston e Walter, 1998; Kingston, 1998).

No presente trabalho, o tempo de decomposição de uma amostra mineral foi reduzido de forma considerável para apenas 40 minutos, com o uso de um apropriado forno de microondas que é capaz de digerir simultaneamente até 12 amostras sólidas em vasos de PTFE devidamente selados e sob controle da temperatura e pressão (Figura 27).

Figura 27: Forno de microondas da marca SPEX CDS 7000 CLOSED DIGEST SYSTEM, usado para mineralização simultânea de amostras sólidas. O suporte giratório possui capacidade para 12 vasos de PTFE.

Após os procedimentos de digestão ou decomposição das amostras minerais (rochas e solos), deu-se seqüência ao processo de separação química de urânio. Dentre várias técnicas de separação química optou-se por utilizar a extração líquido-líquido embora existam outras técnicas analíticas (troca iônica, separação eletrolítica, etc) que apresentam alta recuperação de urânio e foram empregadas com sucesso em matrizes ambientais (Boase e Foreman, 1961; Lucy et al., 1993; Karandashev et al., 1998).

Entre os reagentes amplamente empregados na extração líquido-líquido de urânio com propósitos analíticos destacam-se o óxido de trifenilfosfina (TOPO) e fosfato de trifenil butila (TBP), (Shabana e Ruf, 1976; Deguetto et al., 1983; Lucy et al., 1993; Rohr et al., 1994 e Fedorov et al. 1999).

Nesta tese optou-se pela extração do urânio das amostras sólidas com TBP devido ao coeficiente de distribuição ser relativamente alto para soluções nítricas (Korkisch et al., 1969; Cantagallo, 1988; Volk et al., 1999).

A seletividade da extração foi melhorada pelo uso de um agente complexante (EDTA), capaz de reter na fase aquosa diversos íons interferentes. Também foi usado como agente salificador uma solução saturada de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ou NaNO_3 (Cantagallo, 1988).

Após atingidas as condições satisfatórias de tratamento e dissolução das amostras, deu-se prosseguimento à determinação de urânio com o sistema de injeção em fluxo (FIA), combinando detecção amperométrica e desgaseificação "in line".

Feito isto, uma nova curva de calibração foi construída porém, tornou-se conveniente o prosseguimento da análise amperométrica com o uso da técnica de adição padrão.

Para averiguar a eficiência do processo de separação química e testar a validade do método por comparação com outros, foram realizadas análises com outras técnicas analíticas (ICP-AES, SWV e DPS), para urânio em materiais sólidos complexos.

V. 5 Mineralização de Amostras Naturais e Certificadas

As amostras selecionadas para análise foram mantidas em estufas a 110 °C por 1 hora, resfriadas em dessecador e posteriormente pesadas em balança analítica. Pesaram-se exatamente cerca de 0,1 a 1,0 g de amostra em cápsula de porcelana levando-as posteriormente à mufla durante duas horas com a temperatura de 480° - 500 °C para eliminação de compostos orgânicos.

Após o resfriamento em dessecador, as amostras foram quantitativamente transferidas para vasos de PTFE. Os resíduos das amostras deixados nas cápsulas de porcelana foram retirados com pequenas alíquotas de HNO₃ concentrado e adicionados aos béqueres de PTFE até se atingir um volume de 5 mL. A seguir, agitou-se cada béquer contendo amostra e HNO₃ concentrado afim de se obter uma perfeita homogeneização e adicionou-se cuidadosamente 10 mL de HF 40 %.

Na etapa seguinte, adicionou-se a mistura ácida em cada vaso de PTFE. Os vasos de PTFE foram então selados e fechados com uma sobrecapa de termoplástico. Em seguida, foram colocados dentro do forno de microondas e irradiados simultaneamente para um tempo total de 40 minutos.

O primeiro estágio da mineralização envolve o aquecimento das amostras até $170 \pm 5^\circ \text{C}$ em 10 minutos. A temperatura é mantida então a $170 \pm 5^\circ \text{C}$ durante 20 minutos, e o estágio de resfriamento termina em 10 minutos.

A Figura 28 mostra um típico perfil para a mineralização de uma amostra de rocha ígnea. No período de irradiação das amostras com microondas a pressão é mantida sob controle à 180 psi e potência nominal de 800 W. O perfil de aquecimento pode ser alterado para matrizes com fácil mineralização, ou que contenha componentes refratários.

Logo após o resfriamento das bombas de PTFE, cada amostra foi transferida cuidadosamente para um outro béquer de PTFE e evaporada em chapa elétrica. Foi adicionado mais 5 mL de HNO_3 concentrado à amostra e todo o conteúdo do béquer foi levado novamente à secura.

Esta última adição de ácido nítrico, favorece a eliminação do HF possivelmente contido na amostra. O resíduo remanescente foi então dissolvido em HNO_3 4M (20mL) e levado para separação química.

Figura 28: Gráfico representativo do perfil típico da mineralização de uma amostras de rocha certificada (GSJ), usando irradiação por microondas com controle de temperatura e pressão em um vaso de PTFE. Condições experimentais:

1,0 g de amostra com uma mistura de HF (40%) e HNO₃ (65%) na razão de 2 + 1; rampa de aquecimento: 10 minutos; tempo de espera: 20 minutos; tempo de resfriamento: 10 minutos.

V. 6 Procedimentos de Separação Química para Amostras Sólidas.

V. 6. 1 Extração Líquido-Líquido com TBP 10% em Éter de Petróleo

A Figura 29 mostra o esquema dos processos de mineralização e separação química de amostras sólidas. No processo de separação química o extrato ácido obtido na etapa de mineralização da amostra A (~20mL), foi transferido quantitativamente para um funil de separação de 60 mL de capacidade, completando-se o volume com 5 mL de HNO_3 6 M. Adicionaram-se ainda ao funil de separação 2 mL de uma solução de EDTA a 5%, 5 mL de solução de nitrato de alumínio saturada e 5 mL de TBP diluído a 10% em éter de petróleo

A contactação das fases foi realizada por agitação manual não muito vigorosa da mistura durante 1 minuto. Feito isto, a fase aquosa foi separada da fase orgânica e recolhida em um outro funil de separação. Efetuou-se nova contactação das fases, adicionando à fase aquosa 5 mL da mistura 10% TBP/éter de petróleo.

A fase aquosa foi descartada e as duas fases orgânicas foram reunidas no mesmo funil de separação ao qual, adicionaram-se aproximadamente 5 mL de NaNO_3 2 M e HNO_3 0,8 M. As fases foram então contactadas e descartou-se a fase aquosa.

Este procedimento de lavagem da fase orgânica foi repetido mais duas vezes, procedendo-se a seguir, à etapa de reversão do urânio para a fase aquosa com quatro porções sucessivas de 5 mL de solução de carbonato de amônio 5% até que a fase aquosa se apresentasse alcalina.

Recolheram-se as fases aquosas num único béquer de Teflon de 40 mL de capacidade e este foi levado a uma placa de aquecimento até evaporação completa da solução. A seguir dissolveu-se o resíduo com uma solução de HNO_3 10 mM transferido-o quantitativamente para um balão volumétrico de capacidade apropriada.

Alíquotas dessa solução foram introduzidas no percurso do fluido transportador com ajuda do módulo de injeção automática de amostras, já descrito em capítulos anteriores.

Fazendo-se uso da técnica de adição padrão, alíquotas da mesma amostra receberam adições consecutivas de quantidades conhecidas do analito. A seguir, as amostras foram diluídas a um mesmo volume em balões volumétricos.

Finalmente, as amostras foram introduzidas no percurso analítico e a determinação de urânio foi obtida por método de extrapolação dos pontos experimentais da reta de um gráfico de corrente vs. Concentração de urânio.

Convenientemente, foi realizada a cada determinação analítica a extração líquido-líquido da solução contendo o fluido transportador e o eletrólito ácido (branco), objetivando-se com isso, verificar possíveis interferentes procedente da matriz ou mesmo dos reagentes utilizados no processo de separação química e extração que porventura, podem ocasionar problemas durante a obtenção do registro do sinal amperométrico.

a) Processo de abertura de amostras sólidas

amostra: 0,5 - 1,0 g

b) Processo de separação química (extração liq-liq.)

b.1: Fase de contactação (2 a 3 vezes)

- 1) EDTA 5% 2-4mL / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (sat.)
- 2) TBP 10% / éter petróleo
- 3) adicionar à fase orgânica
10 mL de NaNO_3 2M + HNO_3
(descartar fase aquosa B)

b.2 Reversão p. fase aquosa

- 4) 5mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 5% (2-3vezes)
- 5) evaporar em béquer de Teflon (D)
- 6) solubilizar com HNO_3 10mM
- 7) transferir para balão volumétrico (E)
(descartar fase orgânica C)

Figura 29: Esquema simplificado do processo de mineralização e separação química (Extração Líquido - Líquido), utilizado para amostras sólidas.

V. 7. Faixa de Trabalho e Limite de Detecção do Método

Todas as determinações amperométricas foram feitas em triplicatas pela consecutiva injeção de amostras no fluido transportador. O potencial de trabalho foi mantido constante em $-1,15\text{ V vs. Ag/AgCl (sat.)}$.

Com isto, uma curva analítica foi construída usando como fluido transportador uma solução 10 mM de LiNO_3 e como “branco” uma solução constituída em 10 mM de HNO_3 + 10 mM de LiNO_3 .

Com as condições de trabalho estabelecidas para a determinação de urânio, resumidas na Tabela I, uma curva de calibração foi construída na faixa de concentração para U(VI) variando de $12 - 250\text{ nM}$ (em destaque na Figura 30), e o coeficiente de correlação linear encontrado foi de $0,998$. Acima de 250 nM a perda da linearidade foi observada.

O limite de detecção do método analítico desenvolvido foi determinado baseado na definição de que “o limite de detecção pode ser obtido pela concentração do analito que gera um sinal igual ao do branco mais três vezes o desvio padrão do branco” (Miller e Miller, 1988).

O sinal do branco e o desvio padrão foram calculados pela media aritmética de 7 medidas amperométricas, assim como o sinal correspondente à concentração do analito. Sendo assim, o limite de detecção (L.D.) calculado para o método foi de 3 nM .

Tabela I: Condições experimentais usadas nas determinações de urânio por amperometria com o sistema de injeção de amostra no fluido transportador.

Parâmetros Experimentais da Amperometria com Injeção em Fluxo	
Concentração de urânio	12 nM a 250 nM
Eletrólito	LiNO ₃ 10 mM ou NaNO ₃ 10 mM
“Branco”	NaNO ₃ 10 mM
Potencial Aplicado (constante)	- 1,15 V vs. Ag/AgCl
Tempo de chegada da Amostra ao EGPM	110 s
Tempo de Descarte da Gota de Hg	50 s
Tempo de geração da Gota de Hg	60 s
Área do EGPM	0,0015 a 0,0045 cm ²
Vazão	0,30 a 0,50 mL min ⁻¹
Volume de Amostra Injetada	200 a 300 µL
Temperatura	25 ± 3° C
Pressão no DDC	2 mm de Hg

Figura 30: Diagramas com subtração do “branco” (HNO_3 10 mM). Figura em destaque mostra Curva de calibração para U(VI). Condições experimentais: fluido transportador: 10 mM de LiNO_3 ; V_i : 200 μL ; E : -1,15V vs. Ag/AgCl (sat.); A_{Hg} : 0,015 cm^2 ; v : 0,5 mL min^{-1} . (A) Branco: 10 mM de HNO_3 + 10 mM de LiNO_3 ; (B) A + 20 nM de U(VI); (C) A + 40 nM de U(VI); (D) A + 60 nM de U(VI); (E) A + 150 nM de U(VI). (F) A + 240 nM de U(VI). (a) descarte/formação da gota.

V. 7. 1 Determinação Amperométrica com Injeção em Fluxo

A determinação de urânio nas amostras reais (rochas e solos), foi efetuada pelo uso da técnica de adição padrão (três ou quatro) e o resultado obtido comparado com a determinação realizada diretamente na curva de calibração preparada no dia da análise.

Os valores obtidos para os materiais certificados GSJ e AIEA mostraram-se concordantes com os valores esperados. A concentração de urânio numa amostra de autunita, determinada por ICP-AES e por este método usando técnica de adição padrão, apresentaram uma discordância de aproximadamente 6%.

O resultado demonstrado na Tabela II revela algumas inexatidões quando se fez uso de curva de calibração. Esta perda de exatidão é muito comum nas técnicas de interpolação, e aponta para a possibilidade do método analítico ser sensível ao efeito de matriz.

Fazendo uso da técnica de adição padrão para determinar a concentração de urânio nas amostras reais, uma boa correlação linear foi conseguida. Esta técnica de extrapolação por ser menos sensível ao efeito de matriz foi capaz de promover a melhoria na exatidão do método analítico.

O resultado de uma curva de adição padrão pode ser verificado através dos diagramas apresentados na Figura 31 juntamente com o gráfico da curva de adição padrão (em destaque).

Tabela II : Comparação da concentração de urânio determinado por várias técnicas.

Amostras (rochas)	U (VI), $\mu\text{g L}^{-1}$ Certificadas	Determinação de U, $\mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão das medidas em triplicatas					
		ICP-AES a. padrão	SWV a. padrão	DNP a. padrão	A-FIA c. de calibração	A-FIA a. padrão	
AUTP	ND	76 ± 8	77 ± 3	-	99 ± 5	78 ± 4	
IAEA-314	56.8 ± 0.5	56 ± 12	58 ± 1	-	45 ± 2	56 ± 3	
JG-2^a	12.5 ± 0.5	12 ± 1	13.1 ± 0.3	$13,5 \pm 0.7$	12.9 ± 0.7	12 ± 0.5	
JG-2^b	12.5 ± 0.5	12 ± 1	-	$12,7 \pm 0.7$	$11,9 \pm 0.3$	$12,7 \pm 0.5$	
<p>AUTP – 1: amostra de rocha fosfática (autunita); ND: não disponível</p> <p>A-FIA: Amperometria com Flow Injection Analysis;</p> <p>SWV: Square Wave Voltammetry; DNP: Differential Normal Pulse;</p> <p>ICP-AES: Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission spectrometry;</p> <p>GSJ: Material de referência do Geological Survey of Japan (JG-2);</p> <p>IAEA: Material de referência da International Atomic Energy Agency; índices a and b: amostras em duplicatas</p>

Figura 31: Diagramas para uma amostra certificada (GSJ). A figura em destaque mostra a respectiva curva de adição padrão para U(VI) e subtração do branco. Condições experimentais: fluido transportador: 10 mM de LiNO_3 ; V_i : 200 μL ; E : -1,15V vs. $\text{Ag/AgCl}(\text{sat.})$; A_{Hg} : 0,015 cm^2 ; v : 0,5 mL min^{-1} . (A) Branco: 10 mM de HNO_3 + 10 mM de LiNO_3 ; (B) A + amostra dissolvida (C) B + 24,6 nM de U(VI); (D) B + 75,4 nM de U(VI); (E) B + 252,3 nM de U(VI).

V. 8 Estudos de Interferentes

V. 8.1 Interferência de Cátions e Ânions

Na busca da sensibilidade e seletividade para o método em desenvolvimento foram investigados alguns íons que são potencialmente capazes de interferir no processo catalítico entre urânio e nitrato. Desses íons Zn(II) é o mais crítico, pois se reduz em potencial próximo do U(IV) , embora apresente corrente menor por não estar envolvido em processo catalítico regenerativo.

De acordo com dados encontrados na literatura (Noufi et al., 1990; Kawashima, 1992 e Wang et al., 1994) outros elementos geralmente presentes em determinadas matrizes ambientais (La, V, Ti, Cr, Mo e Th) podem interferir em menor ou maior extensão no método analítico, pois também apresentam reações catalíticas. Entretanto, a presença dos íons destes elementos nas amostras estudadas, pôde ser evitada através de métodos de separação química.

Segundo Cantagallo (1988), ânions como tiocianato, fluoreto, oxalato, fosfato, citrato, tartarato e uma substância oxidante como o peróxido de hidrogênio interferem de forma significativa. No entanto, como já foi citado anteriormente a utilização da técnica de separação química (extração líquido-líquido), permite a redução destes interferentes para níveis considerados satisfatórios.

Os elementos V, Zn, Co, Mo, Ti, P e S foram determinados simultaneamente pela técnica ICP-AES, visando constatar a presença de eventuais interferentes que porventura ainda estivessem presentes nas amostras estudadas mesmo após o processo de separação química.

Foi possível observar através dos resultados relacionados na tabela III que as três amostras apresentaram a concentração de molibdênio relativamente menor do que a concentração de urânio certificado nas amostras de referência JG-2 e AIEA - 314.

Tabela III: Determinação de interferentes por ICP-AES após separação química

	Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) e seus respectivos desvios - padrão						
Amostras	Co	V	Zn	Mo	Ti	P	S
IAEA-314	11 ± 2	ND	$1,6 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,1$	< 1	ND	108 ± 1
JG-2	$3,7 \pm 0,3$	ND	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	< 1	ND	$2 \pm 0,1$
AUTP-1F	$5,7 \pm 2$	$7,6 \pm 0,3$	31 ± 5	53 ± 5	< 1	51 ± 1	134 ± 1

Obs.: ND – não detectado

A presença do elemento vanádio foi detectada somente no extrato da amostra de autunita (AUTP-1F), estando porém 10% em relação a concentração de urânio presente nesta amostra.

Dentre os elementos analisados zinco, níquel e titânio foram detectados mas apresentam-se em concentrações relativamente baixas (<20%), supondo assim, a impossibilidade da sua interferência durante as determinações amperométricas de urânio.

V. 8. 2 Interferência de Ânions

Dos elementos não metálicos analisados por ICP-AES, enxofre foi o que apresentou o resultado muito acima da concentração de urânio nas amostras de referência, e na forma de ânion sulfato, pode contribuir no sistema catalítico aumentando a corrente catalítica.

Estudos realizados por Noufi et al. (1990), indicam que o aumento da corrente catalítica para o sistema catalítico urânio/nitrato constituído de 0,2 mM de UO_2^{2+} e 4 μM de NO_3^- é mais significativo quando a concentração de sulfato está mil vezes acima da concentração de nitrato ou seja, 4 mM .

No entanto, a concentração de enxofre (relacionada como sulfato) encontrada nas amostras analisadas nesta tese, após etapa de separação química foi cerca de 14 vezes menor do que a concentração considerada crítica por estes pesquisadores (4 mM).

Dando prosseguimento ao estudo de seletividade, foi investigada a interferência causada pelos ânions sulfato e fosfato nas determinações de urânio por cronoamperometria com EGPM, usando sistema de injeção em fluxo.

Estudos anteriores realizados com o propósito de verificar a influência de ânions na redução catalítica de nitrato sugerem que a corrente catalítica atinge um máximo com a concentração de sulfato acima de 4 mM (Noufi et al., 1990; Kawashima, 1992 e Wang et al., 1994).

Noufi et al. (1990), reavaliaram o efeito de sulfato no sistema catalítico urânio/nitrato e contrariando os resultados obtidos por Hemmi et al.(1984) descobriram que amostras contendo isoladamente o ânion sulfato exibem corrente catalítica na ausência de nitrato, e atinge o limite máximo de corrente catalítica acima de 4 mM.

Com injeções de amostras contendo somente nitrato, sulfato na mesma concentração de nitrato e mistura de ambos os ânions, mostraram que o aumento da corrente para nitrato é 100 vezes maior do que a causada pelo ânion sulfato.

Desta forma, concluíram que adição de sulfato para aumentar o sinal analítico não é muito útil e pode inclusive, elevar a corrente residual sem aumentar substancialmente a corrente catalítica da redução de nitrato.

Nesta tese, a influência do ânion sulfato numa solução constituída de 10 mM de HNO_3 + 10 mM de LiNO_3 e 84 nM de urânio, foi investigada pela adição de amostras ao fluido transportador contendo o ânion sulfato, em várias concentrações. O resultado obtido pode ser verificado através dos fiagramas apresentados na Figura 32.

A primeira adição de sulfato com concentração 200 vezes maior que a concentração de urânio apresentou uma diminuição de até 10% no sinal analítico (B); adições posteriores de sulfato de 2×10^3 até 10^4 maior que a concentração de urânio causaram a redução deste sinal em 24 e 56% respectivamente (C) e (D).

Figura 32: Diagramas de uma solução contendo: (A) $U(VI) = 84 \text{ nM} + 10 \text{ mM}$ de $HNO_3 + 10 \text{ mM}$ de $LiNO_3$; fluido transportador constituído de 10 mM LiNO_3 ; (B) (A) + 4 mg/L de íons sulfato; (C) (A) + 40 mg/L de íons sulfato; (D) (A) + 200 mg/L de íons sulfato.

Este resultado apresenta-se contrário ao anteriormente reportado, pois não houve o incremento de corrente no processo observado por outros pesquisadores já citados (Hemmi et al. 1984 e Noufi et al., 1990).

No entanto, nesta tese, após a adição de sulfato foi verificada a diminuição da corrente polarográfica do nitrato em presença do íon urânio devido ao aumento da concentração de sulfato conforme observado em trabalhos anteriores realizados por Kolthoff, et al., (1944).

Hemmi et al., (1984), verificou também a interferência de fosfato durante o desenvolvimento de um método polarográfico para determinar nitrato em amostras naturais, baseado na reação catalítica entre nitrato e íons urânio.

Markusova, (1989) determinou nitrato por voltametria cíclica com EGPM utilizando o efeito autocatalítico dos íons hidroxila formado na superfície do eletrodo durante a redução de nitrato na presença de excesso de cátions trivalentes.

Neste trabalho realizado por Markusova, nenhuma mudança foi verificada na corrente de pico do nitrato após a adição de fosfato numa concentração superior a 0,13 mM às amostras de água natural ou soluções preparadas com água bidestilada.

Entretanto, para concentrações de fosfato muito alta, houve uma ligeira diminuição da corrente limite do nitrato e constatou-se com isto, que para uma concentração de 10 μ M em nitrato aproximadamente 0,2 mM de fosfato pode ser tolerado (erro < 5%).

Nesta tese, pela comparação do conjunto de diagramas (A) com o conjunto de diagramas (C) mostrados na Figura 33, é possível verificar que a adição do ânion fosfato numa concentração 2000 vezes superior à de urânio na solução estudada causa a diminuição de 10% no sinal da corrente catalítica.

O retorno ao valor inicial de corrente do sistema catalítico entre urânio e nitrato foi obtido de forma reprodutível nas 5 injeções consecutivas de padrão de urânio sem a presença de íons fosfato (D).

A interferência de ânions como fosfatos e sulfato e de outras espécies pode ser compensada, até certo ponto, pela aplicação do método de adição padrão. Quando sua concentração nas amostras é excessiva, o uso da separação química por extração torna-se necessário.

Todavia em amostras como água de fontes, rios ou de oceanos, os principais interferentes podem ser os ligantes orgânicos presentes, tais como ácidos húmicos. Nestes casos especiais, não só a etapa de solubilização como, possivelmente a de extração podem ser dispensadas, desde que o material orgânico seja decomposto por outros meios, por exemplo, irradiação com luz ultravioleta.

Figura 33: Diagramas de uma solução contendo: (A) $[U(VI)] = 84 \text{ nM}$ dissolvido em $10 \text{ mM HNO}_3 + 10 \text{ mM de LiNO}_3$ e fluido transportador constituído de LiNO_3 10 mM ; (B) (A) + 4 mg/L de íons fosfato ; (C) (A) + 80 mg/L de íons fosfato (D) repetição de (A) . Injeções de reagentes e descarte da gota de Hg em condições idênticas a figura anterior.

V. 9 Decomposição de Matéria Orgânica Dissolvida em Amostra Líquidas

A destruição da matéria orgânica dissolvida (MOD) em águas naturais tem sido considerada pela maioria dos pesquisadores como prioritária; principalmente quando as técnicas analíticas empregadas são de origem voltamperométricas.

Atualmente, muitos procedimentos tem sido usado com a finalidade de eliminar compostos orgânicos (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, surfactantes etc), presentes nas amostras de águas naturais, aos quais podem causar algum tipo de interferência em um determinado método analítico.

Dentre os procedimentos mais comuns empregado para esta finalidade está a decomposição da matéria orgânica por irradiação ultravioleta e mais recentemente a decomposição térmica efetuada por meio de ataque ácido e irradiação da amostra com microondas.

Diversos trabalhos sobre destruição de compostos orgânicos “on line” e “in line” foram apresentados na literatura nestas duas últimas décadas (80/90) demonstrando a atualidade do tema. A viabilização da implementação destas técnicas associadas a um sistema analítico automatizado é considerada fundamental (Pavón et al., 1992; Dadfarnia e McLeod, 1994; Sun et al. 1994; Achterberg e van der Berg, 1994; Grudpan et al., 1995; Havel et al., 1992; Burguera e Burguera, 1997; Fadini e Jardim, 1997 e Baasner et al., 1997).

V. 9. 1 Digestor de UV

Para a construção do equipamento para a decomposição “on-line” da matéria orgânica dissolvida (MOD), utilizou-se como fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão (400 W), do tipo utilizado em iluminação pública, da qual foi removido o bulbo externo de vidro (que bloqueia a radiação UV e que é revestido de material fluorescente em sua face interna), restando o bulbo interno de quartzo.

Um tubo de quartzo (d.i. $\cong$ 2,5 mm; c $\cong$ 1,0 m; V $\cong$ 7,5 ml), foi enrolado de forma helicoidal em torno da lâmpada, sendo o diâmetro das espiras de aproximadamente 4 cm. Este conjunto foi colocado no interior de um tubo cilíndrico de aço inoxidável (d.i. $\cong$ 20 cm) que por sua vez, foi colocado no interior de uma caixa de papelão revestida internamente com papel de alumínio.

O conjunto (lâmpada de vapor de mercúrio/tubo de quartzo/cilindro de aço), foi resfriado por um micro-ventilador Ventisilva® (19/17 W; 115V) colocado logo abaixo deste conjunto. O esquema da montagem do digestor de U.V. pode ser verificado na Figura 34.

No estudo da decomposição da matéria orgânica dissolvida por incidência da radiação ultravioleta (UV), as alíquotas das amostras foram transportadas através do tubo de quartzo pela ação gravitacional, ou impulsionadas com auxílio de uma bomba peristáltica (a mesma bomba utilizada até então, nos experimentos de FIA).

Figura 34: Esquema em corte transversal do equipamento utilizado na decomposição "in line" da matéria orgânica dissolvida por irradiação com ultravioleta.

V. 9. 2 Dispositivo Removedor de Bolhas de Ar “in line”

A presença de bolhas no percurso do fluxo transportador em um sistema FIA é muito comum, e pode acarretar grandes inconvenientes durante as determinações analíticas, principalmente quando o sistema está totalmente automatizado e não requer muita atenção do operador.

Durante as determinações amperométricas, a geração de bolhas de ar no percurso do fluxo transportador ocorreu de maneira sistemática com a alternância da injeção de amostra, do padrão e da água para limpar a linha.

Um procedimento para decomposição “in line” da matéria orgânica dissolvida existente em águas naturais foi realizado em caráter experimental.

Utilizou-se para isto, um equipamento de microondas focalizado que foi adaptado para realizar a decomposição da MOD com FIA. Um tubo de Teflon (1m , d.i. = 3 mm) usado para transportar amostras e fluido transportador foi colocado enrolado no interior de um frasco, originalmente utilizado para digestão em “batch”.

Durante 2 minutos de incidência da radiação de microondas sobre um volume determinado de água deionizada, gases e bolhas de ar em excesso foram gerados no interior do tubo de digestão. Supondo a presença de grande quantidade de MOD e carbonatos solúveis em águas naturais, um controle mais rigoroso da pressão dos gases gerados no sistema de digestão torna-se imprescindível.

Para contornar o problema de geração de gases durante a digestão da MOD foi construído, um dispositivo simples, capaz de eliminar bolhas de ar no sistema FIA (Figura 35).

Figura 35: Diagrama esquemático em corte transversal do dispositivo de remoção de bolhas utilizado no percurso do fluido transportador, após a decomposição (com radiação de microondas ou ultravioleta) da matéria orgânica dissolvida (MOD), em amostras de águas naturais.

A remoção de bolhas de ar ocorre durante a passagem do fluido transportador e da amostra irradiada, é feita através de uma pequena superfície plana de um filtro de PTFE hidrofóbico, disposto entre dois blocos de acrílico perfurado num ponto de contato, pelo qual o ar é removido por um pequeno aspirador (aproveitou-se a entrada de ar de uma bomba de aquário).

Uma outra alternativa foi adicionar um canal extra à própria bomba peristáltica, usada para promover a sucção, enquanto impulsiona o fluido transportador e a amostra em outro canal. Na decomposição “in line” da MOD, o dispositivo para remover bolhas de gases mostrou-se imprescindível devido a grande presença de gases liberados pelas amostras de águas naturais.

Embora exista na literatura métodos satisfatórios usado na decomposição “in line” da MOD (Maksimova et al., 1997; Burguera e Burguera, 1997; Fadini e Jardim, 1997; Baasner et al., 1997), nesta tese, por questão de segurança disponibilidade de equipamento e tempo para otimizar todos os parâmetros experimentais decidiu-se por utilizar o método de fotólise com radiação UV.

Durante o processo de fotólise a pressão originada pela expansão dos gases da reação foi controlada de forma satisfatória, devido a resistência do tubo de quartzo e o controle de temperatura regulado pela ventilação externa das paredes do tubo.

V. 10 Procedimentos Experimentais para Decomposição de Ácidos Húmicos

Para verificar a possível interferência de ácidos húmicos durante a determinação voltamétrica e, ou amperométrica de urânio, alíquotas de uma solução de ácidos húmicos, com concentração conhecida foi adicionada a célula voltamétrica contendo o eletrólito suporte (LiNO_3 10 mM + HNO_3 10 mM) e íons urânio em concentração apropriada. Estas medidas foram inicialmente realizadas em “batch”.

A decomposição “in-line” da matéria orgânica dissolvida representada principalmente pela quantidade de ácidos húmicos presente em uma solução acidificada com ácido nítrico 10 mM, foi verificada após a passagem da mesma por um tubo de quartzo disposto em espiral ao redor da lâmpada de vapor de mercúrio. O volume de 7,5 ml da solução ácida contido no tubo de quartzo sofreu a incidência da radiação de U.V. gerada por uma lâmpada de mercúrio em diferentes tempos de exposição.

V. 11 Detecção Voltamétrica com Sistema de Injeção em Fluxo

A célula eletroquímica do polarógrafo modelo 646 VA (Metrohm) foi modificada para efetuar medidas voltamétricas com sistema de injeção de amostra em fluxo, de maneira similar ao sistema da PAR EG & G empregado nas medidas amperométricas apresentadas até aqui.

A modificação no EGPM do polarógrafo 646 VA foi realizada de forma similar as modificações do EGPM (modelo 303 EG & G, PAR) apresentadas no item V.1.6.1 da Figura 13 (pág. 58) porém, a entrada do fluido transportador nesta célula é ascendente e frontal a gota pendente de mercúrio (Figura 36).

Figura 36: Detalhe do eletrodo de gota pendente de Hg (EGPM) modificado para detecção voltamétrica com sistema de injeção em fluxo (FIA). Configuração do tipo "Wall - jet".

O tempo de chegada da amostra à gota de mercúrio, com vazão do fluido transportador de $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ foi obtido cronometrando-se o tempo transcorrido após a injeção de um corante no início do percurso analítico. Este tempo correspondeu a 60 segundos após a injeção da amostra no fluido transportador.

Verificou-se também que o tempo de residência (T) corresponde a 100 segundos após a injeção inicial da amostra (aumento máximo da corrente devido aos íons Zn^{+2} presentes numa solução 10 mM de HNO_3 ; Figura 37).

Figura 37: Variação da corrente de origem não catalítica para Zn^{+2} dissolvidos em uma solução 10 mM de HNO_3 . O sinal da corrente foi obtido após a chegada da amostra ao detector eletroquímico (EGPM). T = tempo de residência.

Condições experimentais: fluido transportador: LiNO_3 10 mM; $V = 0,5 \text{ ml min}^{-1}$; $v = 10 \text{ mv s}^{-1}$; $t_{ac} = 2\text{s}$; $A_{\text{Hg}} = 0,40 \text{ mm}^2$; pulso: 50 mV; $E_i = -1,3\text{V}$, $E_f = -0,70\text{V}$

V. 12 Influência de ácidos húmicos no processo catalítico urânio/nitrato

No prosseguimento do desenvolvimento do método amperométrico em fluxo visando a determinação de urânio dissolvido em águas naturais investigou-se a possibilidade da interferência da matéria orgânica dissolvida durante as determinações amperométricas e voltamétricas.

Diversos pesquisadores (Markusova, 1989; Setiadji et al., 1993 e Mlakar e Branica, 1994) constataram em seus trabalhos com amostras de águas naturais que mantendo-se constante o potencial do eletrodo de trabalho, muitos compostos orgânicos contendo grupamentos eletroativos podem ser acumulados na superfície do eletrodo de trabalho e com isto, interferir na determinação do elemento de interesse.

Para investigar estes efeitos, começou-se por adicionar um tensoativo freqüentemente usado para este propósito, qual seja, o Triton X – 100. O exame das curvas de calibração (A) e (B) do gráfico da Figura 38 revela o aumento linear do sinal amperométrico devido às adições sucessivas de íons urânio à amostra.

Nas adições de íons urânio (dissolvidos em uma solução constituída de 10 mM de HNO_3 + 10 mM de LiNO_3 + 1 mg L^{-1} do composto orgânico tensoativo Triton X-100), ao fluido transportador foi possível verificar uma ligeira diminuição do coeficiente angular da reta de calibração (B).

Figura 38 : Curva de calibração para íons urânio com e sem a presença de Triton X-100. (A) fluido transportador: LiNO_3 10 mM e adições de urânio em meio HNO_3 10 mM + LiNO_3 10 mM (B) A + Triton X-100 (1 mg L^{-1}).

Para complementar o estudo sobre influência da matéria orgânica dissolvida em águas naturais foram adicionadas pequenas alíquotas de uma solução contendo ácidos húmicos (AH) à uma solução 10 mM de HNO_3 + 10 mM de LiNO_3 e 315 nM de urânio (ou $75 \mu\text{g L}^{-1}$). A determinação de urânio foi realizada por voltametria com pulso diferencial, varredura em sentido positivo e tempo de acumulação de apenas 2 segundos.

Nos voltamogramas (a, b, c e d) apresentados na Figura 39, é possível verificar que adições crescentes de AH causam um nítido aumento da corrente de redução do íon hidrogênio. A sobreposição quase total do pico da corrente catalítica do urânio ocorre quando a concentração de AH é 245 vezes maior do que a concentração de urânio.

O exame do voltamograma (e) da Figura 39, revela que o pico de urânio foi semi-encoberto pela antecipação da descarga de hidrogênio na gota de mercúrio. Verificou-se também o aumento do pico de corrente catalítica que provavelmente pode ter sido ocasionado pelo acúmulo na superfície do eletrodo de substâncias contendo grupos eletroativos aos quais, fazem parte da estrutura complexa dos ácidos húmicos.

Fato como este, também foi observado anteriormente por outros pesquisadores (Berg et al., 1991; Mlakar e Branica, 1994 e Sander et al., 1995) durante a determinação de urânio em águas naturais por voltametria adsortiva.

Segundo Sander et al., (1995), mantendo-se o potencial do eletrodo de trabalho constante, não só o complexo metálico é adsorvido mas compostos orgânicos com sítios ativos também podem ser acumulados na superfície do eletrodo de trabalho. Dependendo da força de adsorção, uma competição entre o analito e um surfactante orgânico (ou ácidos húmicos e fúlvicos) pode ocorrer.

Para constatar a destruição da matéria orgânica dissolvida através da incidência de radiação ultravioleta, realizou-se um experimento que consistiu na irradiação de 15 mililitros de uma solução contendo 70nM de urânio + 10 mM de NaNO_3 + 10 mM de HNO_3 + 8 mg/L de ácido húmico (AH), durante 120 e 240 s.

Verificou-se então, que a exposição da amostra à radiação UV, durante 240 segundos é suficiente para que a corrente catalítica do urânio retorne ao seu valor inicial, sem a presença de ácidos húmicos.

O resultado assim alcançado, foi considerado satisfatório e concordante com o tempo obtido por outros pesquisadores, os quais realizaram a decomposição “in line” da MOD em águas naturais visando a determinação voltamétrica de metais em concentração à nível de traços (Achterberg e van der Berg, 1994).

O procedimento de decomposição “in line” da MOD efetuado nesta tese mostrou-se mais eficiente do que a decomposição convencional em “batch” realizada usualmente por vários pesquisadores (Kolb et al., 1992; van den Berg e Huang, 1984).

O aumento da área de exposição da amostra e a necessidade de pouca quantidade de amostra na técnica de FIA proporciona um tempo de irradiação da amostra mais curto que a decomposição realizada em “batch”.

Nos voltamogramas da Figura 40, podemos observar que embora a presença de AH tenha provocado a sobreposição do pico de urânio, não houve nenhuma alteração visível no potencial deste pico.

O curto tempo para recuperar o sinal de corrente catalítica do urânio sem a presença de um catalisador como H_2O_2 (normalmente usado para acelerar a decomposição da MOD), leva a crer que em meio ácido o íon uranilo não é fortemente complexado por ácidos húmicos e fúlvicos.

Figura 39: Voltamogramas em pulso diferencial mostrando o efeito da adição de ácidos húmicos numa solução contendo íons urânio.

(a) HNO_3 10 mM + LiNO_3 10 mM + 315 nM de U^{VI} ; (b) (a) + $[\text{AH}] = 2,3 \text{ mg L}^{-1}$

(c) (a) + $[\text{AH}] = 4,6 \text{ mg L}^{-1}$; (d) (a) + $[\text{AH}] = 9,2 \text{ mg L}^{-1}$; (e) (a) + $[\text{AH}] = 18,4 \text{ mg L}^{-1}$.

Condições experimentais:

$E_{\text{ac}} = -1,3\text{V} \times \text{Ag/AgCl (3M)}$; $t_{\text{ac}} = 5\text{s}$; $A_{\text{Hg}} = 0,40 \text{ mm}^2$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $p = 50 \text{ mV}$.

Figura 40: Voltamogramas em pulso diferencial obtido nas seguintes condições:

(a) eletrólito suporte: HNO_3 10 mM + LiNO_3 10 mM; (b) (a) + U(VI) = 70 nM

(c) (b) + $[\text{AH}]$ = 8 mg L^{-1} ; (d) (c) + fotólise (UV), tempo de irradiação: 120s;

(e) (c) + fotólise (UV), tempo de irradiação: 240 s; E_{ac} = -1,3V x Ag/AgCl (3M);

t_{ac} = 5s; A_{Hg} = 0,40 mm^2 ; v = 10 mV s^{-1} ; p = 50 mV.

Van den Berg e Huang (1984), verificaram que urânio não pode ser determinado em água do mar após irradiação UV, pois este elemento é removido da solução por este tratamento, provavelmente por causa da formação de peróxido pouco solúvel.

Segundo van den Berg et al. (1991), em águas oceânicas o elemento urânio se encontra ligado, preferencialmente na forma de complexos aniônicos estáveis (ex.: $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) e portanto, não são facilmente complexados por matéria orgânica dissolvida. Diante deste fato, podem ser considerados como lábeis perante às técnicas voltamétricas, principalmente se as medidas forem efetuadas em pH baixo.

Elwerfalli et al., (1987) determinando U(VI) em água do mar por voltametria adsortiva, verificou a interferência de surfactante orgânico mas esta interferência foi minimizada pelo uso de curto tempo de adsorção na etapa de pré-concentração do agente complexante.

Diante da possibilidade de interferências causadas por matéria orgânica dissolvida, optou-se sempre em determinar urânio nas amostras de águas naturais usando a técnica de adição padrão, que embora seja mais trabalhosa é a que fornece resultados mais confiáveis.

V. 13 Determinação de Urânio em Amostras de Águas Naturais.

Em águas oceânicas o elemento urânio se encontra ligado preferencialmente na forma de complexos aniônicos estáveis, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (van den Berg et al., 1991). A concentração média de urânio é de aproximadamente 14 nM ($3,3 \mu\text{g L}^{-1}$), em água do mar com salinidade de 35 mg Kg^{-1} (Goldberg et al., 1971; Ku et al., 1977; Bruland, 1983).

Diversas técnicas (citadas na revisão de métodos), foram desenvolvidas para determinar U(VI) em água. Embora já existam métodos para determinar urânio diretamente em água do mar, a maioria requer tratamento prévio da amostra.

Elwerfalli et al., (1987) determinando U(VI) em água do mar por voltametria adsortiva, verificou a interferência de surfactante orgânico mas esta interferência foi minimizada pelo uso de curto tempo de adsorção na etapa de pré-concentração do agente complexante.

Sander et al., (1995) aplicou um método de voltametria adsortiva para determinação direta de urânio em amostras de água com diferentes poluentes orgânicos e demonstrou que nenhum pré-tratamento é necessário quando se utiliza ácido cloroanílico (2,5 – dicloro- 3,6 – dihidróxi- 1,4- benzoquinona) como agente complexante.

Com a finalidade de desenvolver um procedimento experimental mais adequado à determinação de urânio em águas naturais, através de um método amperométrico ou voltamétrico (baseado na redução catalítica do nitrato) duas amostras de água do mar (5 litros de cada), foram coletadas nas proximidades da ilha Anchieta (Ubatuba-SP).

A determinação de urânio foi realizada com prioridade por voltametria normal de pulso diferencial, visando à adaptação desta técnica à análise por injeção em fluxo e determinação simultânea de urânio e outros elementos de interesse ambiental (Zn, Cd, Pb, Cu etc).

A técnica de coleta, preparação e estocagem da amostra de água do mar foi realizado de acordo com a metodologia usualmente adotada pela maioria dos pesquisadores (Batley e Gardner, 1977; Bruland, 1983; Luther et al., 1986; Aguiar, 1994).

A extração de urânio da amostra de água do mar, foi realizada pela técnica de extração líquido – líquido com o extrator óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) dissolvido à 3% em ciclo-hexano, conforme os procedimentos usuais adotados por Degetto et al., (1983). Usou-se para isto, 500 mL de amostra de água e após a reversão para a fase aquosa, foi pré-concentrada em um balão de 50 mL com um eletrólito e capaz de fornecer a quantidade suficiente de nitrato e o pH aceitável ao processo catalítico regulado com ácido nítrico 10 mM.

Pelos voltamogramas mostrados na Figura 41, podemos verificar a determinação de 6,2 nM de urânio em água do mar obtido pela técnica de adição padrão (gráfico em destaque na Figura 41). O resultado não foi comparado com outra técnica analítica porém, mostrou-se concordante com a concentração média de urânio lábil (6 nM) na água do mar, com salinidade entre 25 - 30 mg Kg⁻¹ (van den Berg et al.,1991). A salinidade da amostra de água da ilha Anchieta determinada “in situ” foi de 29 mg Kg⁻¹.

Para verificar a possibilidade de aplicação direta do método amperométrico para determinar urânio em amostras de águas naturais, “spike” de íons uranilo foi realizado em uma amostra de água mineral vendida no comércio.

Esta amostra contém urânio a níveis abaixo do limite de detecção do método amperométrico e foi usada para testar a sensibilidade do método em amostra real de água com baixo teor de MOD e cátions metálicos interferentes. Sendo assim, urânio foi determinado por amperometria, sem etapa prévia de separação química.

O gráfico apresentado em destaque na Figura 42 representa a boa correlação linear obtida para uma amostra de água mineral usando a técnica de adição padrão. A concentração de urânio encontrada nesta amostra foi 10 nM de urânio (Tabela IV).

O resultado foi comparado ao obtido através do gráfico da curva de calibração e mostrou-se dentro da faixa de concentração esperada para águas de fontes minerais naturais, água de rios e água de abastecimento público.

Figura 41: Determinação de urânio em água do mar (Ilha Anchieta – SP), após etapa de extração líquido - líquido com TOPO 3%/ciclohexano.

Condições experimentais:

$t_{ac.} = 2s$; $E_{ac.} = -1,25V$ vs. Ag/AgCl (3 M); $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $A_{Hg} = 0,40 \text{ mm}^2$

(a) E. suporte (LiNO_3 10 mM + HNO_3 10 mM); (b) amostra; (c) (b) + $[U] = 28,1 \text{ nM}$;

(d) (b) + $[U] = 55,5 \text{ nM}$; (e) (b) + $[U] = 127 \text{ nM}$. $[U]_{\text{encontrado}} = 6,2 \text{ nM}$ ou $1,5 \mu\text{g/L}$.

Figura 42: Determinação amperométrica de urânio após “spike” em água mineral obtida no comércio.

Condições: (a) (HNO₃ 10 mM + LiNO₃ 10 mM (“branco”)); (b) (a) + amostra; (c) (b) + [U] = 25,2 nM; (d) (b) + [U] = 50,4 nM; (e) (b) + [U] = 160 nM; eletrólito transportador: LiNO₃ 10 mM; V_i = 200 μL; E = -1,15V vs. Ag/AgCl (sat.); A_{Hg} = 0,015 cm²; v = 0,5 mL min⁻¹.

Tabela IV: Resultados da determinação de urânio em amostras de águas.

Água	Fonte	U, nM $\pm$ s
Água do mar	Ilha Anchieta (Ubatuba)	6,2 $\pm$ 1,1
Água mineral	Lindóia (P. Caldas)	10 $\pm$ 1,5
Referências	água mineral ^A – água do mar ^B	2,1 - 14

A: concentração média de urânio em água mineral (Bowen, 1979)

B: concentração média de urânio em água do mar (Goldberg et al., 1971; Ku et al., 1977; Bruland, 1983).

VI. Conclusões e Perspectivas de Trabalhos Futuros

VI. 1 Conclusões Gerais

Os resultados apresentados nesta tese demonstram que o sistema de degaseificação “in line” permite remover com bastante eficiência o oxigênio dissolvido presentes nas soluções estudadas. O degaseificador utilizado pode ser adaptado nos diferentes tipos de células eletroquímicas convencionais desenvolvidas inicialmente para medidas em “batch”.

Diante da impossibilidade de se determinar urânio sem a necessidade de troca da gota de mercúrio, optou-se pelo uso de uma solução 10 mM de LiNO_3 ou 10 mM de NaNO_3 como fluido transportador, adicionando ácido apenas nas amostras e padrões. Sendo assim, a corrente gerada pela redução de íons H^+ na superfície do EGPM foi descontada como branco.

A utilização de um sistema de mineralização de amostras sólidas feito por irradiação de microondas nas amostras contida em vasos de PTFE fechados com carcaça de cerâmica, forneceu um tempo de redução excepcional de análise e consumo de reagentes, quando comparado ao sistema convencional de dissolução de amostras em placa de aquecimento com um vaso de PTFE fechado por uma carcaça de aço inoxidável.

Mais importante, o processo catalítico entre urânio e nitrato pôde ser verificado sob condições de operação em fluxo. O método demonstrou ser sensível (3 nM) ou 13 pg de urânio (3s, 200 μL injetados), rápido (60 injeções/h) e preciso (1% para $N = 10$), podendo ser adaptado e aplicado a diferentes tipos de matrizes.

Isto é conveniente, pois o método aponta para a possibilidade de automação do sistema eletroanalítico que pode aumentar a frequência de análise das determinações e diminuir a ação do operador e consequentemente, evitar erros durante as análises.

A aplicação prática do método amperométrico não está restrito às amostras sólidas. O método foi testado de forma satisfatória com “spike” de urânio numa amostra de água mineral sem nenhum tratamento químico. Nenhuma interferência significativa foi verificada devido a presença de matéria orgânica dissolvida (MOD) e íons interferentes.

A determinação de urânio em água do mar (baseada na redução catalítica de nitrato), foi realizada pela técnica de voltametria normal de pulso diferencial após os procedimentos de separação química previamente adotado no método amperométrico.

O resultado para urânio, mostrou-se dentro da faixa de concentração esperada. Com isto, verificou-se que a determinação simultânea de urânio e outros elementos de interesse ambiental através da voltametria adaptada para FIA, é viável.

A sensibilidade do método amperométrico pode ser melhorada pelo aumento do volume da amostra utilizada na etapa de pré-concentração, realizada após a fase de separação química com um extrator apropriado (TOPO/ciclohexano) ou então, TBP/éter de petróleo.

Conclui-se portanto, a viabilidade de se determinar por amperometria com injeção em fluxo, urânio presente em diferentes matrizes ambientais, associando procedimentos de mineralização de amostras sólidas e separação química de interferentes. Tratamento para destruição de interferentes orgânicos em amostras de águas naturais podem ser introduzidos quando necessário.

VI.2 Perspectivas de Trabalhos Futuros

O assunto abordado nesta tese, suscitou novas idéias, que poderão ser investigadas futuramente. Entre essas idéias, podemos registrar os seguintes assuntos:

A determinação direta de U(VI) em águas naturais pode ser experimentada com o uso de um ácido complexante (ácido cloroanílico), capaz de fornecer íons H^+ suficiente ao processo catalítico e aumentar a seletividade do método pela formação de um complexo com o íon uranilo .

Um estudo visando a diminuição da corrente residual proveniente da redução de íons H^+ no eletrodo de mercúrio, merece atenção especial pois mantém relação estreita com a expansão do limite de detecção do método baseado na redução catalítica de nitrato.

A automação de processos de extração líquido - líquido é de grande interesse e pode ser realizada com sucesso na extração "in line de urânio em águas naturais. O controle das operações envolvidas no processo de extração tais como: coleta de amostra, adição controlada de volumes de reagentes, controle da agitação, coleta da fase de interesse e limpeza do recipiente extrator pode ser feita com auxílio de um microcomputador.

Nesta tese, foi verificada a viabilidade de se determinar urânio e os tradicionais cátions metálicos (Zn, Cd, Pb e Cu), com o uso de uma técnica voltamétrica adaptada para condições de análise em fluxo. Portanto, uma investigação mais detalhada pode ser realizada e aplicada à especiação química de urânio e outros elementos em ambientes estuarinos da costa brasileira.

Durante a investigação de um procedimento para eliminar resíduos de peróxido de hidrogênio proveniente da decomposição da matéria orgânica dissolvida por radiação UV, utilizou-se a enzima catalase como catalisadora da decomposição de peróxido.

Verificou-se no entanto, a interação da enzima no processo de redução catalítica entre urânio e nitrato. Além disso, foi constatada, que a interação ocorre somente na presença de íons uranilo, não havendo portanto, nenhuma atividade eletroquímica na presença do ânion nitrato.

Sendo assim, um estudo visando compreender o comportamento eletroquímico da catalase numa possível ação mediadora de transferência de elétrons no processo catalítico entre nitrato e urânio, é de grande valia e promissor.

Por último, a utilização de nitrito ao invés de nitrato, apresentou melhor desenvolvimento da onda catalítica na presença de traços de urânio. O processo de redução catalítica do nitrito pelo urânio, ocorre numa faixa mais ampla de pH (2 a 5,5), e a interferência da onda de redução de íons H^+ pode ser minimizada usando-se nitrito em substituição ao nitrato, numa solução com pH acima de 2.

VII Bibliografia

Aguiar, M.A.S., Determinação de zinco total, lábil e não lábil na água de superfície da baía de Sepetiba - RJ, Rio de Janeiro, 1994. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Departamento de Geoquímica, UFF – RJ).

Aguiar, M.A.S e Gutz, I.G.R., VII Int. Conf. on Flow Analysis, Piracicaba,(1997) 129-130.

Achterberg, E. P. e van den Berg, C. M. G., Anal. Chim. Acta, 291 (1994) 213 - 32.

Aldstadt, J.H.; Kuo, J.M.; Erickson, M.D., Anal. Chim. Acta, 319 (1996) 135 -143.

Azza, M.; Ali, M.; Ghandour, M., Analyst, 120 (1995) 1065 - 1068.

Baasner, J.; Guo,T.; Guenter, U., VII Int. Conf. on Flow Analysis, Piracicaba, (1997) p. 59.

Bahadur, L. e Pandey, J.P., J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 3755.

Bakac, A. e Espenson, J. H., Inorg. Chem., 34 (7) (1995) 1730.

Bard, A. J. e Faulkner, L. R., Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, Inc., (USA), 1980.

Batley, G.E. e Gardner, D., Water Research, 11 (1977) 745 – 750.

Bergamin, H.; Zagatto, E.; Krug, F.J. e Reis, B. F., Anal. Chim. Acta, 101 (1978) 17-23.

Best, S.P.; Clark, R.J.H. e Cooney, R.P., Inorg. Chim. Acta, 145 (1988) 141.

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. e Foreman, J. K., Talanta, 8 (1961) 187-190.

Bowen, H. J. M., Environmental Chemistry of the Elements, Academic press, New York, 1979.

Brdicka, R. e Wiesner, K., Coll. Czech. Chem. Commun., 12, 39 (1947).

Bruland, K. W., Trace elements in sea-water: In: Chemistry Oceanography, Academic Press, London, (1983),V.8, p.157-220.

Burguera, M. e Burguera, J. L.; VII Int. Conf. on Flow Analysis, Book of abstracts, Piracicaba, (1997) p. 24.

Cantagallo, M. I. C., Aplicação da cronocoulometria a determinação de traços de urânio com base na redução catalítica de nitrato em eletrodo de mercúrio. Tese de doutoramento, Instituto de Química, USP, 1988. (Ivano G. R. Gutz, orientador).

Cantagallo, M. I. C.; Bertotti, M.; Gutz, I. G. R., Electroanalysis, 6 (1994) 1107-14.

Cantagallo, M. I. C. e Gutz, I. G. R., Electroanalysis, 6 (1994) 1115-1118.

Cantagalo, M. I.C. e Sousa, M. A. J. Radioanal. Nucl. Chem., 218 (1997) 117-18.

Carvalho, M. S.; Domingues, M. L. F.; Mantovano, J. L.; Filho, S. Q. E.; Spectrochim. Acta, (1998) 1945-1949.

Castro, S., Determinação de contaminantes metálicos em águas minerais por Voltametria de Redissolução Anódica em Pulso Diferencial, Rio de Janeiro, 1979. Dissertação de mestrado, Inst. de Química, PUC/RJ. (Armi Nóbrega, orientador).

Cerda, V. e Ramis, G. An Introduction to Laboratory Automation, Wiley, N.Y. 1990.

Chen, M. .A., Fenxi-Huaxue, 23 (5) (1995) 614.

Collat, J. W. e Lingane, J. J., J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 4214-8.

Cordfunke, E. H. P., Chemistry of uranium, Elsevier , Amsterdam, 1969.

Dadfarnia, S. e McLeod, C.W., Applied Spectroscopy, 48 (1994) 1331-35.

Dana, J. D. e Hurlbert, C.S., Manual de Mineralogia, 10ª edição, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1986.

Danko, B., Dybczynski, R., J. Radioanal. Nucl. Chem., 216 (1997) 51-57.

Das, S.K.; Kulkarni, A .V.; Dhaneshwar, R. G., Analyst, 118 (1993) 1153-55.

Dean, J. A., Lange's Handbook of Chemistry, 30ª Ed., McGraw-Hill Inc., New York (USA), 1985.

Degetto, S.; Faggin, M.; Moresco, A. e Baracco, L., Bull. Chem. Soc., 56 (1983) 904-8.

Degueldre, C. e Taibi, K., Anal. Chim. Acta , 321 (1996) 201 - 207.

Delahay, P., *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publisher, Inc., New York (USA), 1954.

Djogic, R. e Branica, M., Anal. Chim. Acta, 281 (1993) 291 – 297.

Djogic, R. e Branica, M., Electroanalysis, 4 (1992) 145-151.

Djogic, R. e Branica, M., Anal. Chim. Acta, 305 (1995) 159 – 164.

Dojozan, D.; Pournaghi-Azar, M. H.; Toutounchi, A. J., Talanta, 46 (1998) 123-128.

Dubey, M. C. e Singh, M., J. Inorg. Nucl. Chem., 41 (1979) 725 – 730.

Dueber, R. E.; Bond, A.; M. Dickens, P.G., J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 87-90.

Economou, A.; Fielden, P. R.; Packham, A. J., Analyst, 119 (1994) 279 - 285.

Elwerfalli, J.; Page, J. A.; vanLoon, G. W., Can. J. Chem., 65 (1987) 1139-40.

Fadini, P.S. e Jardim, W. F., VII Int. Conf. on Flow Analysis, Book of Abstracts, Piracicaba, (1997) p. 38-39.

Fang, Z. L.; Liu, Z.S.; Shen, Q., Anal. Chim. Acta, 346 (1997) 135 – 143.

Farias, L. C. e Pasquini, C., Química Nova, 14 (13) 1991.

Farias, P. e Ohara, A. K., Fresenius' J. Anal. Chem., 342 (1992) 87 - 91.

Farrington, J. J. e Lingane, J. J., Anal. Chim. Acta, 60 (1972) 175.

Fedorov, Y. S.; Zilberman, B. Y.; Kulikov, S. M.; Blazheva, I. V.; Mishin, E. N.; Wallwork, A. L.; Denis, I. S.; May, I.; Hill, N. J., Solv. Extract. and Ion Exch. 17 (1999) 243 – 257.

Fedoseev, A. M. e Shilov, V. P., Radiochem., 37 (1995) 311-315.

Furman, N. H., *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6^a Ed., N. Howell Princeton, 1917.

Giolito, I., *Métodos Eletrométricos e Eletroanalíticos: Fundamentos e Aplicações*, 2^a ed., Multitec, São Paulo, 1980.

Goldberg, E. D.; Broecker, W. S.; Gross, M. G.; Turekian, K. K., Nat. Acad. Sci. 1 (1971) 137 – 146.

Goltz, D. M.; Grégoire, D.C.; Byrne, J. P.; Chakrabarti, C. L., Spectrochimica Acta, 8 (1995) 803-814.

Gorton, L., VII Int. Conf. on Flow Analysis, Books of Abstracts, Piracicaba, 1997, p. 35-36.

Grasshoff, E. M. e Kremling, K., Methods of Seawater Analysis, 2ª ed., Verlag Chemie, p. 419, (1972).

Grégoire, D. C., Trends Appl. Spectrosc. 1, 313 (1993).

Grudpan, K. e Laiwraungrath, S., Analyst, 120 (1995) 2107.

Grudpan, K.; Laiwraungrath, S.; Sookamiti, P., Analyst, 120 (1995) 2107 – 2110.

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, Universidade 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., Mikrochim. Acta, (1959), 932-41.

Halicz, L.; Bar-Matthews, M.; Ayalon, A., Atom. Spectrosc., 18, 6 (1997) 175-179.

Harris, W. E. e Kolthoff, I. M., J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 1484-1490.

Harris, W.E. e Kolthoff, I. M., J. Am. Chem. Soc., 67 (1945) 1484.

Havel, J.; Vrchlabsky, M.; Kohn, Z., Talanta, 39 (1992) 795 – 97.

Heal, H. G., Nature, 157 (1946) 225.

Heal, H. G., Trans. Faraday Soc., 24 (1949) 1-11.

Heal, H. G., Trans. Faraday Soc., 45 (1949) 11-25.

Hemmi, H.; Hasebe, K.; Ohzeki, K.; Kambara, T., Talanta. 31 (1984) 319.

Hill, R. e Lieser, K. H., Fresenius J. Anal. Chem. 342 (1992) 337-340.

Ismail, M. I.; Mekewi, M.A .; Fawzy, M.H., Acta Chim. Hungarica, 127 (1990) 287.

Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S., Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. New York: Chapman and Hall , (1992).

Karandashev, V. K.; Turanov, A. N.; Kuss, H. M.; Kumpmann, I.; Zadnepruk, L. V.; Baulin, V. E., Mikrochim. Acta, 130 (1-2), (1998) 47 - 54.

Karlber, B. e Pacey, G. E., Flow Injection Analysis. A Pratical Guide, NY, Elsevier (Eds.), 1989.

Kawashima, T., Anal. Chim. Acta, 234 (1992) 475 – 478.

Kawashima, T.; Nakano, S.; Anal. Chim. Acta, 261 (1992) 167 – 182.

Keil, R., Fresenius Z. Anal. Chem., 292, (1978) 13-9.

Kellner, R.; Mermet, J. M.; Otto, M.; Widmer, H. M., Analytical Chemistry, Wiley-VCH Verlagb GmbH, (FRG), 1998.

Kingston, H. M. e Walter, P. J., The Art and Science of Microwave Sample Preparation for Trace and Ultra-trace Elemental Analysis, in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: From A to Z, Akbar Montaser, VCH-Wiley, N. York, 1998.

Kingston, H. M. S., Atomic Spectroscopy, 19, (1998) 27-30.

Kissinger, T. P. e Heineman R. W., Laboratory Techniques In Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker Inc., N.York, 1980.

Kolb, M.; Rach, P.; Schafer, J.; Wild, A., Fresenius J. Anal. Chem. 342 (1992) 341-349.

Kolthoff, I. M.; Harris, W. E.; Matsuyama, G., J. Am. Chem. Soc. 661(1944) 1782.

Komersova, A.; Bartos, M. Kalcher, k.; Vytras, k., Electroanalysis, 6 (1998) 442-45.

Korita, J. e Koutecky, J., Collect. Czech. Chem. Commun., 20 (1955) 423.

Korkisch, J.; Farag, A.; Hecht, F., Fresenius Z. Anal. Chem., 161 (1958) 92-100.

Kraus, K. A.; Nelson, F.; Johnson, G. L., J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 2510.

Krause S. M. e Ramaley, L., Anal. Chem. 41, 11 (1969) 1365-69.

Kritchevski, E. S. e Hindman, J. C., J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 2096-2102.

Ku, T. L.; Knaus, K. G.; Mathieu, G. G., Deep-Sea Res., 24 (1977) 1005.

Lee, C. H.; Suh, M.; Kim, J. S.; Eom, T. Y., Anal. Chim. Acta, 382 (1999) 199-203.

Lorber, A.; Karpas, Z.; Halicz, L., Anal. Chim. Acta, 334 (1996) 295-30.

- Lucy, C. A.; Gureli, L.; Elchuk, S., Anal. Chem. 65 (1993) 3320-3325.
- Luther, G. W.; Wilk, Z.; Ryans, A.; Meyerson, A. L., Marine Pollution Bulletin, 17 (1986) 535 - 542.
- Macaskie, L. E.; Empson, R.M.; Tolley, M.R., J. Chem. Tech. Biotech., 63 (1995) 234.
- Maksimova, I. M.; Morosanova, E. I.; Kus'min, N. M., Fresenius J. Anal. Chem. 357 (1997) 946 - 949.
- Markusova, K., Anal. Chim. Acta, 221 (1) (1989) 131 – 138.
- Martin, R.; Sanchez, D. M.; Gutierrez, A. M., Talanta, 46 (1998) 1115-1121.
- McConnell, M. A.; Ramanujam, V. M. S.; Alcock, N. W., Environ. Toxicol. Chem., 17 (1998) 841-850.
- Miller, J. C. e Miller, J. N., *Statistic for Analytical Chemistry*, 2^a ed., Chichester, Ellis Horwood, 1988, p. 115.
- Mlakar, M. e Branica, M., Marine Chemistry, 46 (1994) 61 – 66.
- Morrison, R. e Boid, R., *Química Orgânica*, 7^a edição, Fundação Kalouste Gulbenkian, Lisboa, 1981.
- Murray, R. W., Chronoamperometry, chronocoulometry and chronopotenciometry. In: WEISSBERGER, A. & ROSSITER, B. W. *Physical methods of chemistry. Part 2A: Electrochemical methods*. New York, Wiley, 1971. C.8, p.591 – 644.
- Nikolaeva, T.D.; Zhdanov, S.I.; Zaitsev, P.M., Soviet Electrochem., 15 (11), (1979) 1411-4.
- Nogami, E. M.; Dalmeida -Oliveira, G. M.; Nozaki, J., Intl. J. Environ. Anal. Chem., 68 (1997) 25-31.
- Noufi, M.; Yarnitzky, C.; Ariel, M., Anal. Chim. Acta, 234 (1990) 475-478.
- Nozaki, T.; Yamashita, H.; Yamamoto, T., Nippon-Kagaku-Kaishi, 12 (1989) 2035 - 2038.
- O'Meara, J. M.; Chettle, D. R.; McNeil, F. E.; Webber, C. E., Appl. Radiat. Isotop. 5 (1998) 713-715.

Paneli, M.; Ouguenoune, H.; David, F.; Bolyos, A, Anal. Chim. Acta, 304 (1995) 177-86.

Patchett, P. J. e Tatsumoto, M. Contrib. Mineral. Petrol., 75 (1980) 263-26.

Pávon, J. L. P.; Pinto, C. G.; García, E. R.; Cordero, B. M., Anal. Chim. Acta, 264 (1992) 291-296.

Pedrotti, J. J., Desenvolvimento de instrumentação e métodos de análise por injeção em fluxo com detecção voltamétrica em eletrodo de mercúrio. Tese de doutoramento, IQ-USP, 1993.

Pedrotti, J.; Angnes, L.; Gutz, I.G.R., Anal. Chem., 65 (1993), 500.

Pedrotti, J.; Angnes, L.; Gutz, I.G.R., Anal. Chim. Acta, 298 (1994) 393-399.

Pournaghi, A .M.H. e Zargharian, R., Talanta, 38 (1991) 1469 - 72.

Pournaghi, A .M.H. e Zargharian, R., Anal. Chim. Acta, 328 (1996) 33 – 37.

Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Curtius, A. J., Anais da 21ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, v. 3 (1998), QA 025.

Ramaley L.; Krause S.; Matthew, R., Anal. Chem., 41, 11 (1969) 1362 - 65.

Reis, B. F., Química Nova, 19 (1996) 51-58.

Rohr, U.; Meckel, L.; Ortner, H. M., Fresenius J. Anal. Chem. 348 (1994) 356 - 63.

Ruzicka, J. e Hansen, E. H., Flow Injection Analysis, Wiley & Sons, N. Y. (1988).

Ruzicka, J. e Hansen, E. H., Anal. Chim. Acta, 145 (1983) 1-15.

Ruzika, J. e Hansen, E. H., Anal. Chim. Acta, 78 (1975) 145.

Sander, S., Wagner, W., Henze, G. Anal. Chim. Acta, 305 (1995) 154 - 158.

Saur, D. e Spahn, E., Fresenius J. Anal. Chem. 351(1995) 154-157.

Sawant, L.R.; Kalsi, P.K.; Vaidyanathan, S., J. Radioanal. Nucl. Chem. 207 (1996) 39 - 41.

Setiadji, R.; Wang, J.; Rios, S. G., Talanta, 40 (6) (1993) 845 - 849.

Shabana, R. e Ruf, H., Radiochimica Acta 23 (1976) 117-120.

Shiraishi, K.; Igarashi, Y.; Yamamoto, M.; Los, I. P.; Zelensky, A. V.; Buzinny, M. Z., J. of Radioanal. and Nu. Chem., 155 (1994) 157-165.

Sipos, L.; Jeftic, L. J.; Branica, M., J. Electroanal. Chem. 32 (1971) 35-47.

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., Principles of Instrumental Analysis, 5^a Ed., Harcourt Brace & Company, Florida, 1998.

Sousa, M. A. e Cantagallo, M. I. C., Anais do IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Ribeirão Preto, SP (1992), v. III, p. 530 -532.

Sreenivasan, N. L. e Srinivasan, T. G., J. Radioanal. Nucl. Chem., 201(1995) 391-399.

Stewart, K. K.; Beecher, G. R.; Hare, P. E., Anal. Biochem., 70 (1976) 167.

Sturgeon, R. E.; Grégoire, D. C.; Willie, S. N.; Zheng, J.; Kudo, A., Anal. At. Spectrom. 8, (1993) 1053.

Sulcek, Z.; Povondra, P.; Dolezal, J., Crit. Rev. Anal. Chem. June (1977) 155-323.

Sun, J.Y.; Chen, X.G.; Hu, Z.D., Anal. Letters, 27 (1994) 1989-90.

Szefer, P., Mikrochim. Acta, 5-6 (1979) 463 -76.

Ugo, P.; Ballarin, B.; Daniele, S.; Mazzocchin, G.A., J. Electroanal. Chem., 324 (1992) 145.

Valcarcel, M. e Luque de Castro, M. D. Automatic Methods of Analysis, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988.

van den Berg, C.M.G.; Khan, S.H.; Daly, P.J.; Riley, J.P.; Turner, D.R., Estuarine, Coastal and Shelf Science, 33 (1991) 309 – 322.

Van den Berg, C. M. G. e Huang, Z. Q., Anal. Chim. Acta, 164 (1984) 209 – 222.

Vela, N. P.; Olson, L. K.; Caruso, J. A., Anal. Chem., 65 (1993) 585A.

Volk, V. I.; Vakhrushin, A. Y.; Mamaev, S. L., Radiochemistry, 41 (1999) 120 -23.

Wagner, W., e Henze, G., GIT-Labor-Fachz, 41 (1997) 287-291.

Walter, P. J.; Chalk, S. J.; Kingston, H. M., Overview of Microwave Assisted Sample Preparation In Microwave Enhanced Chemistry; H. M. Kingston & S. Haswell, American Chemical Society: Washington, D.C. 1997.

- Wang, J.; Wang, J.; Lu, J.; Olsen, K., Anal. Chim. Acta, 292 (1994) 91 – 97.
- Wang, J.; Setiadji, R.; Chen, L.; Lu, J., Electroanalysis, 4 (1992) 161-165.
- Wang, J.; Wang, J.; Lu, J.; Olsen, K., Anal. Chim. Acta, 292 (1994) 91-97.
- Wang, J.; Wang, J.; Tian, B.; Jiang, M., Anal. Chem., 69 (1997) 1657-1661.
- Wang, J., Setiadji, R., Anal. Chim. Acta, 264 (1992) 205 - 211.
- Wang, J.; Setiadji, R.; Chen, L.; Lu, J., Electroanalysis, 4 (1992) 161 – 165.
- Wang, L.; Lu, J.; Larson, D. D.; Olsen, K., Electroanalysis, 7 (1995) 247 – 250.
- Whitaker, J. R., Principles of enzymology for the food science, 2^a ed., Marcel Dekker Inc., New York , (1994).
- Yokoyama T.; Makishima, A.; Nakamura, E., Anal. Chem. 71 (1999) 135 -141.
- Yukomanovic, V. D. e vanLoon, G.W., Fresenius J. Anal. Chem. 350 (1994) 352 - 358.
- Zhao, L.F.; Zhi, S.L.; Shen, Q., Anal. Chim. Acta, 346 (1997) 135 - 143.
- Zlotorzynski, A., Critical Reviews of Anal. Chem. 25 (1), (1995) 43-76.

APÊNDICE I

Esquemas simplificados dos supostos ciclos catalíticos^a:

a) Sistema Urânio/Nitrato

b) Sistema Urânio/Nitrito

^a Referências:

J. W. Collat e J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 4214

T. D. Nikolaeva e S. I. Zhdanova, J. Anal. Chem. USSR, 34 (1979) 250.

APÊNDICE II

Nesta tese fez-se um estudo não extensivo, para verificar a ocorrência da onda de redução catalítica de nitrito na presença de urânio, visando seu aproveitamento analítico como substituto do ânion nitrato.

Constatou-se através do registro de curvas voltamétricas (Figura 43) que na presença urânio, íons nitrito intensifica a corrente catalítica de maneira similar ao nitrato (observada em capítulos anteriores da tese).

Figura 43: Voltamogramas normal em pulso diferencial.

Condições Experimentais: EGPM; $A_{Hg} = 0.015 \text{ cm}^2$; scan: 10 mV/s

(a) KCl 0,1M + HCl 10 mM + $[U] = 5,3 \times 10^{-8} \text{ M}$; (b) (a) + $[NO_2^-] = 6,5 \times 10^{-5} \text{ M}$

(c) (a) + $[NO_2^-] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M}$; (d) (a) + $[NO_2^-] = 2,6 \times 10^{-4} \text{ M}$;

(e) (a) + $[NO_2^-] = 5,2 \times 10^{-4} \text{ M}$; (f) (e) + $[U] = 1,06 \times 10^{-7} \text{ M}$

Como é sabido, a determinação amperométrica ou voltamétrica de urânio em baixas concentrações, baseada na redução catalítica de nitrato é limitada pela interferência da onda de redução do íon H^+ , pois o potencial de meia onda correspondente ao processo catalítico do urânio encontra-se próximo ao potencial de redução do íon H^+ .

Para verificar o processo de redução catalítica do nitrito com urânio em pH acima de 2 (pH 5,5), realizou-se um experimento voltamétrico onde íons uranilos foram adicionados à uma solução de KCl 0,1M contendo íons nitrito.

Verificou-se com isto, o aumento linear da corrente gerada pela redução catalítica do nitrito pelo urânio. Desta forma, uma curva de calibração foi construída e o limite de detecção foi estimado em 1×10^{-9} M (figura 44).

Conclui-se desta maneira, que o ânion nitrato pode ser substituído pelo ânion nitrito, com a vantagem do processo catalítico ocorrer em pH acima de dois, minimizando assim, a interferência da onda de redução de íons hidrogênio. Portanto, a utilização de nitrito apresenta perspectivas mais promissoras em relação a utilização de nitrato tendo urânio como catalisador.

Figura 44: Processo catalítico entre urânio e nitrito ocorrendo em solução com pH 5,5. Em destaque, a curva de calibração obtida das correntes de pico dos voltamogramas.

(a) ES: KCl 0.1M + $[NO_2^-] = 3,9 \times 10^{-4} M$; (b) (a) + $[U] = 0,7 \times 10^{-7} M$;
 (c) (a) + $[U] = 1,4 \times 10^{-7} M$; (d) (a) + $[U] = 2,1 \times 10^{-7} M$; (e) (a) + $[U] = 3,5 \times 10^{-7} M$; (f)
 (a) + $[U] = 4,9 \times 10^{-7} M$.

APÊNDICE III

I. Ação Eletroativa da Enzima Catalase

Do ponto de vista bioeletroquímico as óxido-redutases despertam a atenção dos pesquisadores, pois fazem parte do grupo de enzimas que catalisam reações de oxi-redução. A catalase e a peroxidase, fazem parte deste grupo de enzimas e tem sido usada com sucesso em sistemas analíticos para detectar peróxidos e hidroperóxidos orgânicos de baixo peso molecular (Whitaker, 1994).

Nesta tese, a utilização da catalase foi cogitada com o objetivo de eliminar resíduos do peróxido de hidrogênio usado na decomposição da matéria orgânica dissolvida em águas naturais. No entanto, sua aplicação não ficou restrita apenas a eliminação de peróxidos e foi usada para verificar sua interação no sistema catalítico entre urânio e nitrato.

Apesar da eficiência da catalase como catalisadora da decomposição de peróxido estar limitada pelo pH do meio reacional, sua presença em uma solução contendo íons U^{+6} e Zn^{+2} (pH 2), foi verificada num experimento voltamétrico em fluxo, partindo-se da premissa de que a estrutura da catalase é complexa e possui grupamentos eletroativos que podem atuar diretamente na transferência de elétrons na superfície do eletrodo de Hg. Nos voltamogramas da Figura 45, é possível verificar que a adição de 20 μ L de catalase (40 U/ml), proporciona um aumento da corrente para urânio e zinco (Figura 45c). Com a adição de um volume maior de catalase a corrente para urânio se eleva preferencialmente sem que ocorra aumento da corrente do zinco (Figura 45 d).

Nos voltamogramas da Figura 45, é possível verificar que a adição de 20 μL de catalase (40 U/ml), proporciona um aumento da corrente para urânio e zinco (Figura 42c). Com a adição de um volume maior de catalase a corrente para urânio se eleva preferencialmente sem que ocorra aumento da corrente do zinco (Figura 44 d).

Figura 45: Voltamogramas (PPND) em fluxo para verificar o efeito da enzima catalase sobre o processo catalítico entre urânio e nitrato.
Condições experimentais:

$V = 0,3 \text{ mL min}^{-1}$; $E_i = -1,30\text{V}$ vs. Ag/AgCl (3M); $t_{ac.} = 2\text{s}$; $v = 5 \text{ mV/s}$; $p = 50 \text{ mV}$;
(a) F. transportador: LiNO_3 10 mM; (b) a + HNO_3 10mM + $[\text{U}] = 2 \mu\text{g L}^{-1}$ + $[\text{Zn}] = 4\mu\text{g L}^{-1}$; (c) b + [catalase] = 40 U mL^{-1} ; (d) b + [catalase] = 120 U mL^{-1} .

Para averiguar se a enzima catalase interage apenas com íons urânio e não com o eletrólito suporte (HNO_3 10 mM + LiNO_3 10 mM) um novo experimento foi realizado. Verificou-se que a adição de catalase ao eletrólito suporte contendo excesso de íons nitrato apenas antecipa a descarga de íons hidrogênio no EGPM (Figuras 46a e 46b).

Entretanto, foi observado que a adição da catalase ao eletrólito suporte contendo íons urânio é capaz de elevar o sinal catalítico do urânio a um valor superior ao obtido quando a concentração da catalase em solução é igual a 20 U mL^{-1} (Figuras 46e, 46f).

Pode-se comprovar com isto, que a catalase na presença do eletrólito suporte não origina nenhuma corrente no potencial de pico característico do sistema catalítico entre urânio e nitrato (Figuras 46a e 46b).

No momento, qualquer explicação para este fenômeno não passa de especulação. No entanto, pode-se supor que ocorra no EGPM, a adsorção de um complexo orgânico formado por catalase-U, que pode atuar de forma direta e eficiente na transferência de elétrons entre o sítio ativo e o eletrodo sem inibir o processo catalítico.

Diante disto, a utilização da enzima catalase abre perspectiva para um estudo mais profundo envolvendo a sua interação com o processo catalítico entre urânio e nitrato na superfície do eletrodo de mercúrio.

Figura 46: Voltamogramas (PPND) obtidos a fim de verificar o efeito da enzima catalase sobre o processo catalítico entre urânio e nitrato em solução com pH 2.

(a) Eletrólito suporte: LiNO_3 10 mM + HNO_3 10 mM; (b) (a) + [catalase] = 20 U mL^{-1} ;

(c) (b) + $[\text{U}] = 6,7 \mu\text{g L}^{-1}$; (d) (b) + $[\text{U}] = 13,4 \mu\text{g L}^{-1}$; (e) (b) + $[\text{U}] = 20,1 \mu\text{g L}^{-1}$;

(f) (e) + [catalase] = 40 U mL^{-1} .

EGPM. $E_i = -1,30 \text{ V vs. Ag/AgCl (3M)}$; $t_{ac.} = 2 \text{ s}$; $v = 5 \text{ mV/s}$; $p = 50 \text{ mV}$.