



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA  
QUANTIFICAÇÃO DE URÂNIO EM COMPOSTOS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL  
NUCLEAR POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE  
FOURIER (FTIR)**

**ELAINE PEREIRA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires**

**São Paulo**

**2016**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA  
QUANTIFICAÇÃO DE URÂNIO EM COMPOSTOS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL  
NUCLEAR POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE  
FOURIER (FTIR)**

**ELAINE PEREIRA**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires**

**Versão Corrigida**  
Versão Original disponível no IPEN

**São Paulo**  
**2016**

Dedico esta tese com muito amor  
aos meus pais, Delmira e Hécio,  
que me deram a oportunidade  
desta preciosa vida humana.

## AGRADECIMENTOS

Dou início aos meus agradecimentos com as palavras do Venerável Geshe Kelsang Gyatso: “...precisamos dos outros para nosso bem-estar físico, emocional e espiritual. Sem eles, não somos nada. Nossa impressão de que somos uma ilha independente e autônoma não condiz com a realidade. É mais realista nos imaginarmos como uma célula no vasto corpo da vida; distintos, contudo, intimamente ligados a todos os seres vivos. Não podemos existir sem os outros, e eles, por sua vez, são afetados por tudo o que fazemos. A ideia de que é possível garantir nosso próprio bem-estar ignorando o dos outros, ou até à custa deles, é completamente irreal”. Com puro amor agradeço:

À Marinha do Brasil (CTMSP) e ao IPEN por toda a infraestrutura.

Este trabalho não seria possível sem o apoio destas pessoas: CF(EN) Winderson, CC(EN) Tanise, Gomide, Ieda e Selma Luiza. Muito obrigada!

À minha querida orientadora Profa. Maria Aparecida, pelo conhecimento, gentileza e carinho com que me conduziu ao longo desta trajetória.

A todos do LABMAT. À Ieda pelo incentivo e apoio incondicional em cada etapa deste trabalho, por acreditar na pesquisa, na aquisição de conhecimento e por compartilhar o amor pela química. À Selma Luiza pela confiança, torcida e amizade. A Ana Nogueira, Carina, Gui, “Aleksandro”, Fernando, Talita, Érica, Nilton e Paulo Guanabara pela amizade de todos os dias. A todos que de alguma forma me ajudaram e torceram por mim.

A Buda Shakyamuni e Venerável Geshe Kelsang Gyatso, aos seus preciosos ensinamentos (Dharma) e a todos da amada Sangha Kadampa. Sou muito afortunada por tê-los encontrado.

A todos da minha família. À amada vó Corina: “O saber se aprende com os mestres. A sabedoria, só com o corriqueiro da vida” (Cora Coralina). À minha irmã Eliane pela preciosa revisão de todo o trabalho. Ao amor de Neto. A Luna e Ninoca, minhas alegrias.

À minha mãe por me mostrar os sentimentos da vida e ao meu pai por mostrar os caminhos desta vida. Vocês me deram as melhores condições para que eu pudesse realizar meus sonhos e construir meus próprios caminhos.

A todos os professores e mestres que já passaram pela minha trajetória.

À grande oportunidade de ter realizado este trabalho nesta vida.

Todo caminho da gente é resvaloso. Mas, também, cair não prejudica demais.  
A gente levanta, a gente sobe, a gente volta! O correr da vida embrulha tudo, a  
vida é assim: esquentada e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois  
desinquieta. O que ela quer da gente é coragem. Ser capaz de ficar alegre e mais  
alegre no meio da alegria, e ainda mais alegre no meio da tristeza...

(João Guimarães Rosa)

Se algo puder ser remediado  
Por que me infelicitar com isso?  
E, havendo remédio,  
Continuo não tendo motivo para infelicidade. (Shantideva)

Já que não podem domar as mentes alheias sem primeiro terem domado a sua,  
comecem por domar sua própria mente. (Conselhos de Atisha)

Que cada um seja feliz,  
Que cada um liberte-se da dor,  
Que ninguém jamais seja separado de sua felicidade,  
Que todos tenham equanimidade, livres do ódio e do apego.  
(Geshe Kelsang Gyatso)

Que a importância de uma coisa não se mede com fita métrica nem com balanças  
nem barômetros etc. Que a importância de uma coisa há que ser medida pelo  
encantamento que a coisa produza em nós. (Manoel de Barros)

Portanto, em tudo o que eu fizer,  
Jamais prejudicarei os outros;  
E sempre que uma pessoa comigo se encontrar,  
Que esse encontro nunca seja insignificante. (Shantideva)

Que na estrada os viajantes  
Encontrem felicidade onde quer que andem,  
E que sem nenhum esforço  
Conquistem aquilo que os levou a partir. (Shantideva)

## RESUMO

### DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE URÂNIO EM COMPOSTOS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Elaine Pereira

Este trabalho apresenta uma nova metodologia, simples e de baixo custo, para quantificação direta de urânio em compostos do ciclo do combustível nuclear, baseada na espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando a técnica de pastilhamento em KBr. Diferentes matrizes foram utilizadas para o desenvolvimento e validação analítica: nitrato de urânio complexado com TBP ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ ) em fase orgânica e nitrato de urânio ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) em fase aquosa. O método para matriz de urânio em fase orgânica ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  em hexano/incorporado em KBr) apresentou linearidade ( $r = 0,9980$ ) dentro da faixa analítica de 0,20% – 2,85% de urânio na pastilha de KBr, LD de 0,02% e LQ de 0,03%, exatidão com recuperações acima de 101,0%, robustez e precisão (DPR < 1,6%). O método para matriz de urânio em fase aquosa ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ /incorporado em KBr) apresentou linearidade ( $r = 0,9900$ ) dentro da faixa analítica de 0,14% – 0,29% de urânio na pastilha de KBr, LD de 0,01% e LQ de 0,02%, exatidão com recuperações acima de 99,4%, robustez e precisão (DPR < 1,6 %). Amostras de processo do ciclo do combustível nuclear foram submetidas a avaliação intralaboratorial e os resultados foram comparados estatisticamente por outras técnicas: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) e gravimetria. Os testes estatísticos (t-Student e Fischer) indicaram que a técnica por FTIR e as de referência são equivalentes, demonstrando que a nova metodologia pode ser empregada com sucesso nas análises de rotina para o controle de qualidade dos compostos nucleares.

## ABSTRACT

### ANALYTICAL METHOD DEVELOPMENT AND VALIDATION FOR QUANTIFICATION OF URANIUM IN COMPOUNDS OF THE NUCLEAR FUEL CYCLE BY FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) SPECTROSCOPY

**Elaine Pereira**

This work presents a low cost, simple and new methodology for direct quantification of uranium in compounds of the nuclear fuel cycle, based on Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy using KBr pressed discs technique. Uranium in different matrices were used to development and validation:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  complex (TBP – uranyl nitrate complex) in organic phase and uranyl nitrate ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) in aqueous phase. The parameters used in the validation process were: linearity, selectivity, accuracy, limits of detection (LD) and quantitation (LQ), precision (repeatability and intermediate precision) and robustness. The method for uranium in organic phase ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  complex in hexane/embedded in KBr) was linear ( $r = 0.9980$ ) over the range of 0.20% – 2.85% U/ KBr disc, LD 0.02% and LQ 0.03%, accurate (recoveries were over 101.0%), robust and precise (RSD < 1.6%). The method for uranium aqueous phase ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ /embedded in KBr) was linear ( $r = 0.9900$ ) over the range of 0.14% – 1.29% U/KBr disc, LD 0.01% and LQ 0.02%, accurate (recoveries were over 99.4%), robust and precise (RSD < 1.6%). Some process samples were analyzed in FTIR and compared with gravimetric and X-ray fluorescence (XRF) analyses showing similar results in all three methods. The statistical tests (t-Student and Fischer) showed that the techniques are equivalent. The validated method can be successfully employed for routine quality control analysis for nuclear compounds.

## SUMÁRIO

	Página
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
1.1.Relevância científica da pesquisa.....	22
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>25</b>
2.1.Objetivo geral.....	25
2.2.Objetivos específicos.....	25
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>27</b>
3.1.Espectroscopia vibracional no infravermelho.....	27
3.1.1. Fundamentos e instrumentação .....	27
3.1.2. Técnicas de preparação de amostras para espectroscopia no IV médio ...	33
3.2.Espectroscopia de transmissão no IV médio .....	36
3.2.1. Espectroscopia de transmissão – Preparação de amostras sólidas.....	37
3.2.2. Técnica de pastilhamento em KBr.....	37
3.3.Análise quantitativa por espectroscopia de IV médio .....	40
3.3.1. Análise quantitativa de um componente em espectroscopia no IV médio ..	46
3.3.2. Exemplos de análises quantitativas no IV médio.....	48
3.4.Validação de método analítico .....	56
3.4.1. Parâmetros de desempenho analítico .....	60
<b>4 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>67</b>
4.1.Materiais e equipamentos.....	67
4.1.1. Reagentes .....	67
4.1.2. Equipamentos e insumos .....	68
4.2.Métodos analíticos.....	69
4.2.1. Análise por espectroscopia no FTIR.....	69
4.2.2. Solução padrão primário de Nitrato de Uranilo (NTU) .....	74
4.2.3. Extração Líquido-Líquido da solução padrão primário de NTU .....	76
4.2.4. Determinação da concentração de urânio remanescente na FA para cálculo da Eficiência da Extração (E) .....	78
4.2.5. Validação da metodologia analítica .....	81
4.2.6. Estudo intralaboratorial.....	81
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>89</b>



5.1. Desenvolvimento de metodologia analítica.....	89
5.1.1. Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR.....	89
5.1.2. Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR .....	114
5.2. Validação de metodologia analítica .....	119
5.2.1. Validação analítica para quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR .....	119
5.2.2. Validação analítica para quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR .....	136
5.3. Estudo intralaboratorial .....	151
5.4. Gerenciamento dos resíduos químicos e radioativos .....	162
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>163</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>166</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>169</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT:** Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANVISA:** Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ASTM:** *American Society for Testing and Materials*
- ATR:** *Attenuated Total Reflectance* – Reflectância Total Atenuada
- CaF<sub>2</sub>:** Fluoreto de cálcio
- CCl<sub>4</sub>:** Tetracloreto de carbono
- CDTN:** Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
- CEA:** Centro Experimental ARAMAR
- CeBr:** Brometo de cério
- CLAE:** Cromatografia Líquida de Alta Performance
- CONAMA:** Comissão Nacional de Meio Ambiente
- CGAR:** Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
- CNEN:** Comissão Nacional de Energia Nuclear
- CTMSP:** Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo
- D:** Coeficiente de Distribuição
- DP:** Desvio Padrão
- DO:** Densidade Óptica
- DPR:** Desvio Padrão Relativo
- DR:** *Diffuse Reflectance* – Reflectância Difusa
- DUA:** Diuranato de amônio
- EDTA:** Ácido etilenodiamino tetra-acético
- ELL:** Extração Líquido-Líquido
- EM:** Espectrometria de Massas
- FA:** Fase Aquosa
- FO:** Fase Orgânica
- FRX:** Fluorescência de Raios-X
- FTIR:** *Fourier Transformed InfraRed* – Infravermelho com transformada de Fourier
- gl:** graus de liberdade
- HCl:** Ácido clorídrico
- HNO<sub>3</sub>:** Ácido nítrico
- ICP-OES:** Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido

**ICP MS:** Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido

**INEN:** Instituto de Energia Nuclear

**INMETRO:** Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

**IPEN:** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

**IPT:** Instituto de Pesquisas Tecnológicas

**IV:** Infravermelho

**ISO:** *Internacional Organization for Standardization* – Organização Internacional para Padronização

**KBr:** Brometo de potássio

**KCl:** Cloreto de potássio

**K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:** Dicromato de potássio

**K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]:** Ferrocianeto de potássio

**KPA:** *Kinetic Phosphorescence Analyser*

**KRS-5:** janela espectral constituída por TlBr/TlI

**LABMAT:** Laboratório de Materiais Nucleares

**LD:** Limite de Detecção

**LQ:** Limite de Quantificação

**LiF:** Fluoreto de lítio

**MCR:** Material Certificado de Referência

**m/m:** massa por massa

**MQ:** Média Quadrática

**MTR:** *Material Testing Reactor*

**N:** Normal (nº equivalentes L<sup>-1</sup>)

**n<sub>x</sub>:** índice de refração

**NaCl:** Cloreto de sódio

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** Sulfato de sódio

**NBL:** *New Brunswick Laboratory*

**NTU:** Nitrato de uranilo

**NTU.2TBP:** Nitrato de uranilo complexado com fosfato de tributila

**PAC:** *Process Analytical Chemistry*

**PBMQ:** Programa Brasileiro de Metrologia em Química

**PNB:** Programa Nuclear Brasileiro

**PWR:** *Pressurized Water Reactor* – Reator de Água Pressurizada

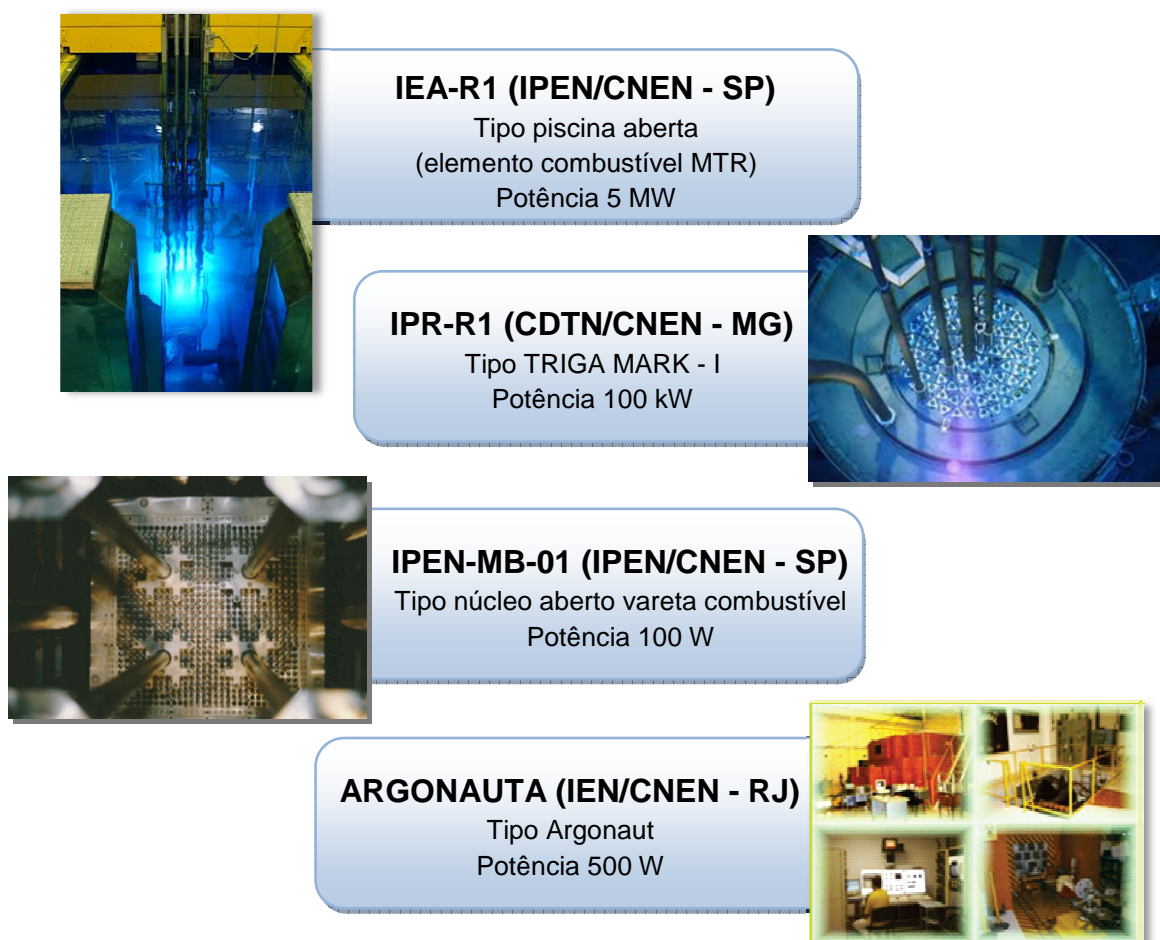
**RMB:** Reator Multipropósito Brasileiro

**RMN:** Ressonância Magnética Nuclear  
**SDO:** Substância que Destrói a Camada de Ozônio  
**SQ:** Soma Quadrática  
**SR:** *Specular Reflectance* – Reflectância Difusa  
**t:** tonelada  
**T:** Transmitância  
**TBP:** Fosfato de tributila  
**TCAU:** Tricarbonato de amônio uranilo  
**Teste F:** Teste de Fischer  
**Teste t:** Teste de t-Student  
**TIBr/TII:** Brometo de Tálcio/Iodeto de Tálcio  
**[U]:** Concentração de urânio  
**U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>:** Óxido de urânio  
**UF<sub>4</sub>:** Tetrafluoreto de urânio  
**UF<sub>6</sub>:** Hexafluoreto de urânio  
**UFRGS:** Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
**UV-Vis:** Ultravioleta visível  
**USEXA:** Unidade de Produção do Hexafluoreto de Urânio  
**valor-P:** probabilidade de significância  
**ZnSe:** Seleneto de zinco

## 1 INTRODUÇÃO

Institutos de pesquisa em tecnologia nuclear são organizações fundamentais para o desenvolvimento tecnológico de um país. Normalmente esses institutos possuem um ou mais reatores nucleares de pesquisa como principais instalações e ao seu redor estão agregados laboratórios vinculados à tecnologia nuclear e áreas técnico-científicas correlatas<sup>1</sup>.

O Brasil possui quatro reatores nucleares de pesquisa em operação (FIG.1), localizados em institutos de pesquisa administrados pela CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear), e futuramente o RMB (Reator Multipropósito Brasileiro), que será instalado em terreno contíguo ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP/ARAMAR), constituindo o maior polo de desenvolvimento de tecnologia nuclear do país.



**FIGURA 1** – Principais reatores nucleares de pesquisa em operação no Brasil.

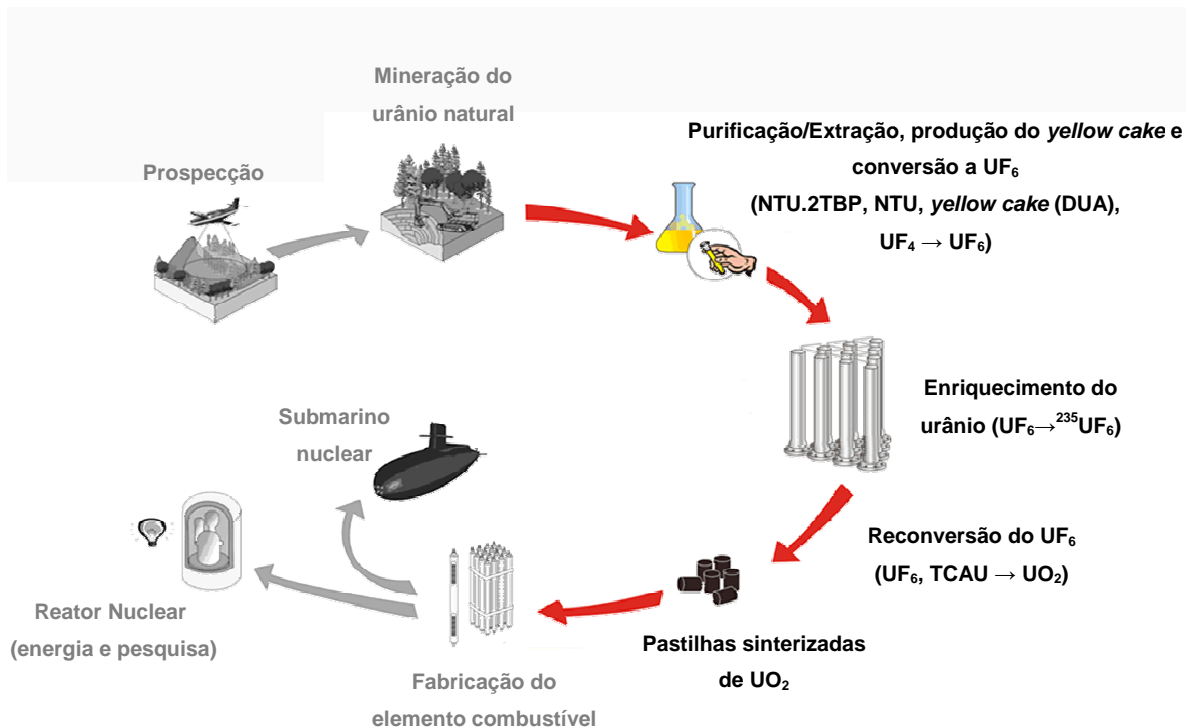
Fonte: Adaptada de IPEN<sup>2</sup>, CCTN<sup>3</sup> e IEN<sup>4</sup>

Esses reatores e os institutos da CNEN que cresceram ao seu redor contribuem direta ou indiretamente para a evolução do Programa Nuclear Brasileiro (PNB).

O país dispõe de reservas consideráveis de urânio e desenvolve tecnologia autônoma no ciclo do combustível e produção de combustíveis nucleares para os seus reatores. Além do mais, está desenvolvendo a propulsão naval por meio nuclear, que é o ponto estratégico à defesa nacional.

Inserido nesse contexto de desenvolvimento tecnológico nas áreas de energia e propulsão naval, o Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) atualmente estabelece a competência técnica para projetar e construir reatores do tipo *Pressurized Water Reactor* (PWR), bem como produzir o próprio combustível nuclear por meio do desenvolvimento autônomo de todas as etapas do ciclo do combustível nuclear<sup>5</sup>.

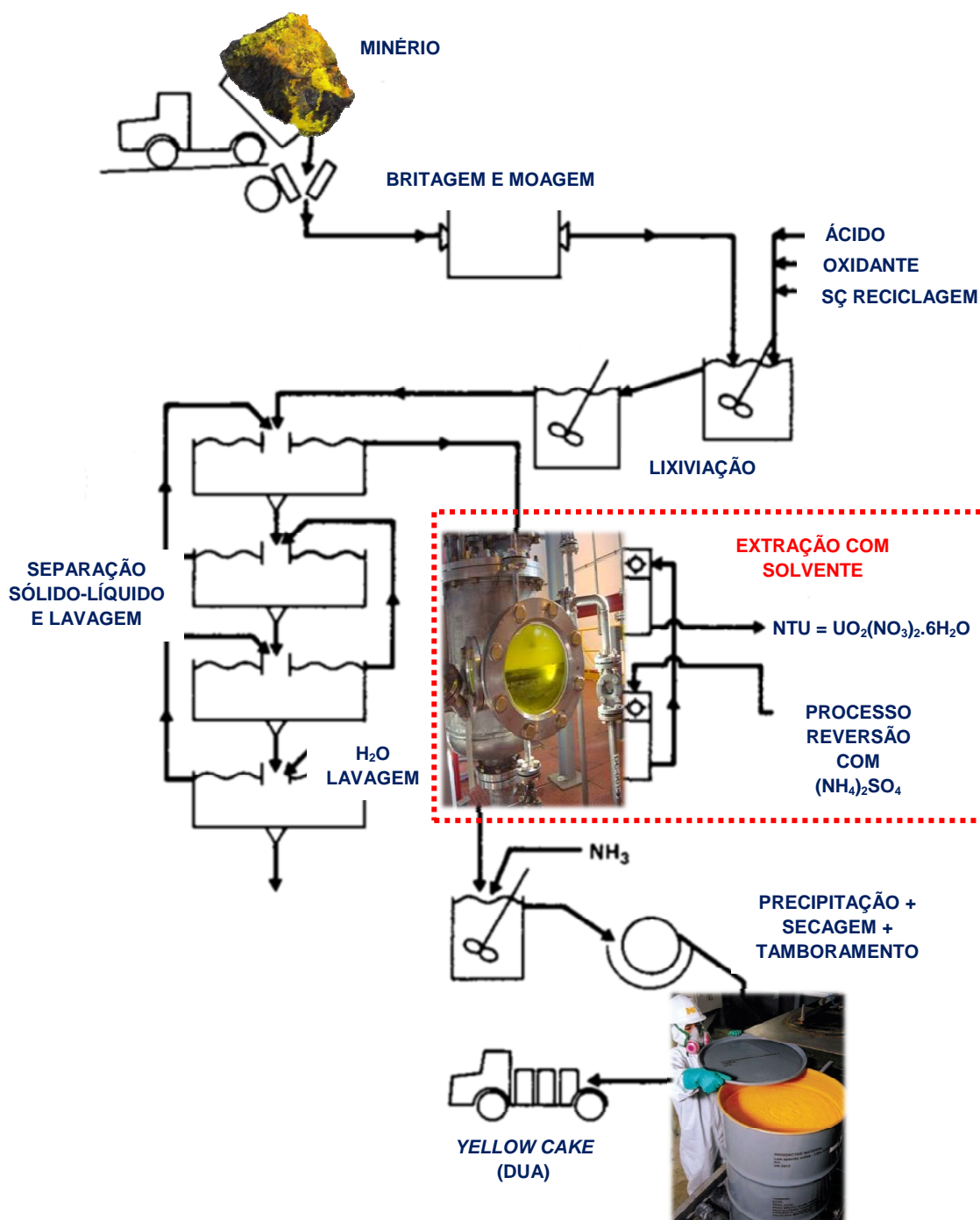
Partindo-se do minério de urânio até a obtenção do combustível, já com o enriquecimento isotópico desejado ( $^{235}\text{U}$ ), há um conjunto de etapas chamado ciclo do combustível nuclear, representando pela FIG.2



**FIGURA 2** – Ciclo do combustível nuclear e seus compostos.

Fonte: Adaptada de CTMSP<sup>6</sup>

A mineração e a produção do concentrado de urânio constituem a primeira etapa do ciclo do combustível. Após a prospecção e mineração, ocorre o beneficiamento do urânio, ou seja, o processo no qual o urânio natural é extraído do minério, lixiviado, extraído, purificado e concentrado sob a forma de um sal amarelado, conhecido como *yellow cake* ou concentrado de urânio (DUA – diuranato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ). Especificamente, o processo de extração com solvente é operado em um sistema com três colunas onde a primeira é a de extração, a segunda a de lavagem e a terceira a de reextração. O produto final da extração com solvente é uma solução de nitrato de urânio (NTU =  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com cerca de  $100 \text{ g L}^{-1}$  de urânio. A FIG.3 ilustra a primeira etapa do ciclo do combustível nuclear no Brasil, bem como o ponto exato da utilização da técnica de Extração Líquido-Líquido (ELL) para obtenção do produto final *yellow cake*<sup>7</sup>.



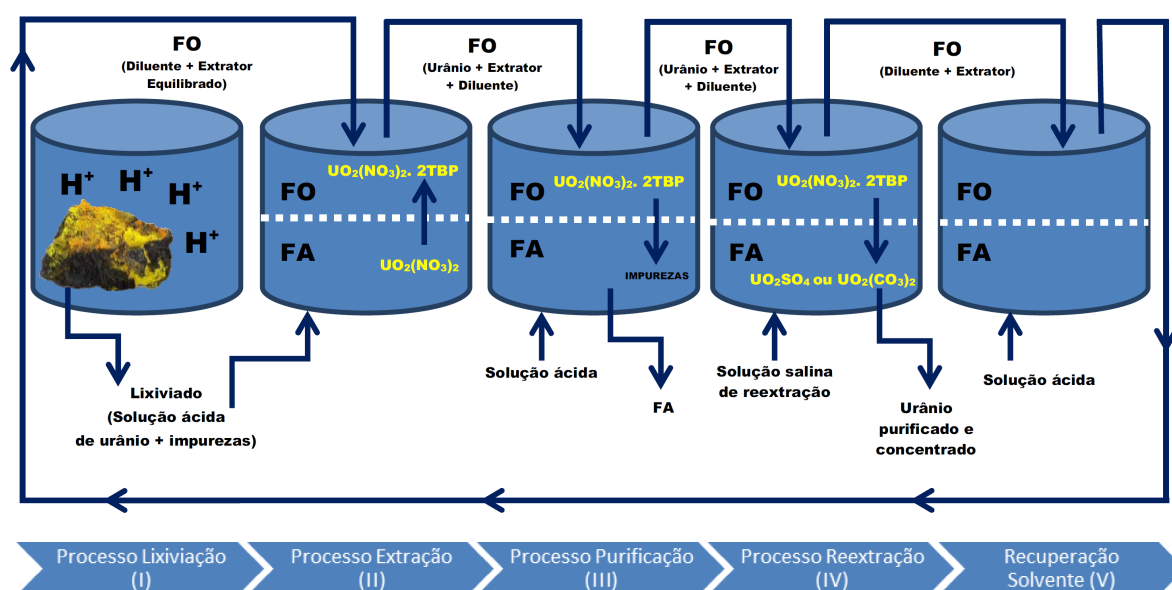
**FIGURA 3** – Fluxograma do processamento do urânio. No detalhe, o processo de Extração Líquido-Líquido com solvente.

Fonte: Adaptado de Seiden<sup>8</sup>



O esquema do fluxo de extração por solvente do urânio<sup>9,10</sup> é demonstrado na FIG.4 e contém as seguintes etapas:

- I. Processo de Lixiviação;
- II. Processo de Extração;
- III. Processo de Purificação;
- IV. Processo de Reextração;
- V. Recuperação do Solvente.



**Figura 4** – Processo de Extração Líquido-Líquido (ELL) do urânio.

Fonte: Adaptado de Kumar et al.<sup>9</sup>

A lixiviação é a extração ou solubilização dos constituintes químicos de uma rocha, mineral, solo ou depósito sedimentar pela ação de um fluido percolante. O **Processo de Lixiviação (I)** ocorre adicionando-se uma solução ácida ao minério de urânio, com o intuito de solubilizar tanto o analito de interesse (urânio) como as demais impurezas presentes no material<sup>9,10</sup>.

A solução do lixiviado é então encaminhada para o **Processo de Extração (II)**, onde é misturada em contra corrente com a FO (solvente orgânico e extrator) pré- equilibrada com a mesma concentração da solução ácida da FA. A mistura entre as fases resulta na transferência seletiva do elemento metálico de interesse (no caso o urânio) da fase aquosa (FA) para a fase orgânica (FO) e isolamento das impurezas na FA. Geralmente, mais de uma etapa é necessária

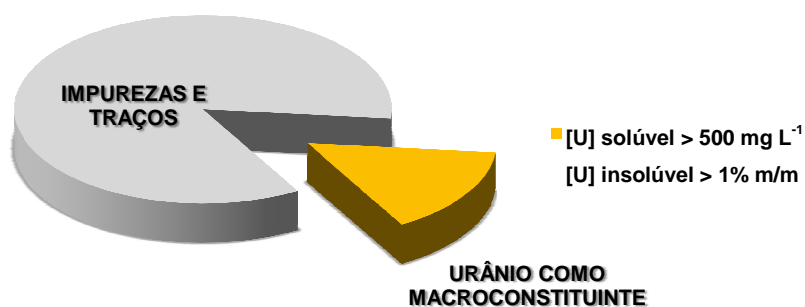
para se obter com eficiência a purificação do analito metálico, ou seja, a FO contendo urânio será carregada nesse momento para o **Processo de Purificação (III)**, juntamente com solução ácida de mesma concentração inicial<sup>9,10</sup>.

A próxima etapa é o **Processo de Reversão (IV)**, onde o urânio, na forma de NTU - Nitrato de Uranilo -  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , é separado do complexo orgânico que se encontra na FO, pela adição de uma solução de reversão, no caso uma solução salina ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), resultando no chamado licor de reversão ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$  ou  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ), que posteriormente será precipitado em meio alcalino ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ ), produzindo o *yellow cake* (DUA - Diuranato de Amônio –  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ )<sup>9,10</sup>.

A FO resultante deste processo de reextração, que não mais contém o analito metálico, é carregada para a **Recuperação de Solvente (V)**, onde é tratada com solução ácida de mesma concentração inicial, com a finalidade de ser reutilizada novamente no **Processo de Extração (II)**, pois a FO se encontra dentro de um ciclo fechado, havendo a possibilidade de tratamento e reaproveitamento dentro do sistema<sup>9,10</sup>.

O ciclo do combustível nuclear pode ser entendido como um conjunto de plantas de processamento químico do urânio onde se desenvolvem diversas operações unitárias, que direta ou indiretamente promovem diferentes graus de purificação em cada uma das etapas, segundo condições físico-químicas muito bem controladas.

Em cada etapa desse ciclo, são realizadas análises químicas e físicas de acompanhamento visando estabelecer a composição e o grau nuclear dos compostos de urânio produzidos<sup>11</sup>. Esse controle de qualidade é realizado pelos laboratórios nucleares por meio de três categorias de análises de rotina, conforme a FIG.5.

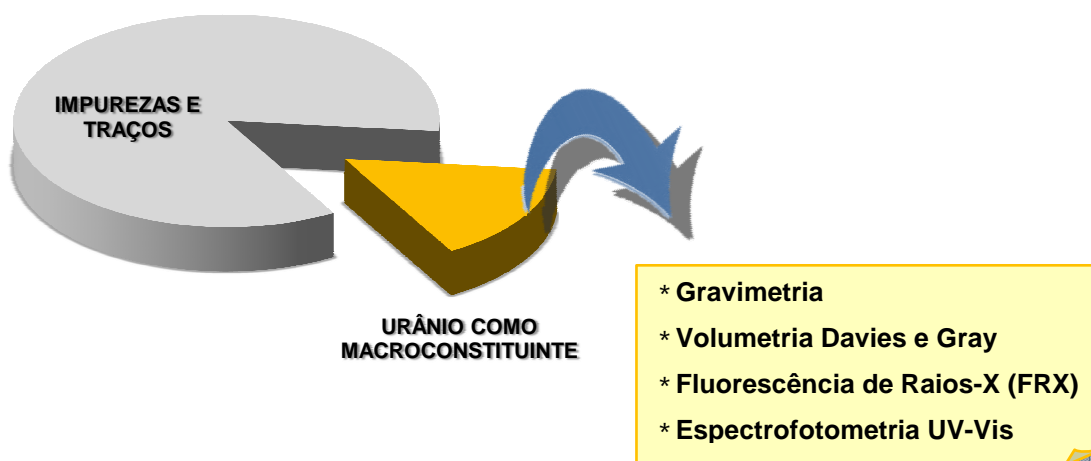


**FIGURA 5** – Tipos de análises de quantificação em compostos de urânio

A quantificação de traços ou de impurezas presentes nos compostos de urânio pode ser realizada por diferentes técnicas analíticas, e algumas delas exigem separação dessas impurezas da matriz de urânio<sup>12</sup>.

Algumas das técnicas analíticas disponíveis para a quantificação de traços de urânio são: fosforimetria (KPA - *Kinetic Phosphorescence Analyzer*)<sup>13</sup>, espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-OES)<sup>14,15</sup>, espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)<sup>15</sup> e potenciometria<sup>16</sup>.

Quanto à quantificação de urânio, em matriz de urânio ou como macroconstituente dessa matriz, as técnicas analíticas disponíveis são limitadas: gravimetria<sup>17</sup>, titulação volumétrica por Davies e Gray<sup>18</sup>, Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)<sup>19,20</sup> e a espectrofotometria UV-Vis<sup>21</sup>, sendo que cada uma apresenta sua especificidade (FIG.6).



**FIGURA 6** – Metodologias analíticas usuais para quantificação de urânio em macroconcentrações

Estas metodologias analíticas consideradas clássicas apresentam algumas limitações quanto à quantidade de amostra, tempo de análise (múltiplas etapas analíticas), interferências químicas, moderada a baixa exatidão/precisão dos resultados, geração de rejeitos analíticos e principalmente limitação quanto à matriz analítica. A TAB.1 descreve algumas dessas limitações.

**TABELA 1 – Comparação entre as diferentes técnicas analíticas aplicadas para a quantificação de urânio**

	<b>TÉCNICA ANALÍTICA</b>			
	<b>GRAVIMETRIA<sup>17</sup></b>	<b>FRX<sup>19,20</sup></b>	<b>Volumetria Davies e Gray<sup>18</sup></b>	<b>UV-Vis<sup>21</sup></b>
<b>Matriz analítica</b>	<b>Sólido</b>	<b>Sólido ou fase aquosa</b>	<b>Fase aquosa</b>	<b>Fase aquosa</b>
<b>Matriz orgânica</b>	<b>NÃO APLICÁVEL</b>	<b>NÃO APLICÁVEL</b> Há necessidade de reversão do urânio para a FA	<b>NÃO APLICÁVEL</b> Há necessidade de reversão do urânio para a FA	<b>NÃO APLICÁVEL</b> Há necessidade de reversão do urânio para a FA
<b>Quantidade de amostra</b>	1,0 g – 3,0 g	Amostras líquidas ~ 10,0 mL e sólidas ~ 2,0 g	0,60 g para cada titulação	~ 2,0 – 3,0 mL (dependendo do volume da cubeta)
<b>Teor aplicável</b>	Acima de 5% em massa de urânio	Acima de 0,05% em massa de urânio	Acima de 5% em massa de urânio	Faixa entre 0,05% a 1% em massa de urânio
<b>Procedimento analítico</b>	<b>Múltiplas etapas</b>	<b>Método direto</b>	<b>Múltiplas etapas</b>	<b>Múltiplas etapas</b>
<b>Interferências e limitações</b>	Requer determinação das impurezas não voláteis, utilizando a ELL seguida da análise por ICP-OES da fase aquosa (sem a matriz de urânio)	Perda por evaporação dos padrões/amostras afetando a concentração analítica final em cada leitura	Elementos interferentes: Ag, Hg, V, Pt, Rh, Os, Ir e I	Elementos interferentes, como Fe e adição de reagentes cromóforos
<b>Geração de rejeito analítico</b>	<b>ELEVADA</b> Na ELL utiliza-se o solvente organoclorado CCl <sub>4</sub> , extremamente tóxico	<b>ELEVADA</b> Devido ao volume ou massa de amostra necessária	<b>ELEVADA</b> Utilização de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> como titulante gerando rejeito analítico de Cr (III)	<b>ELEVADA</b> Devido ao volume de amostra necessária

Fonte: Adaptada de Rathore e Kumar<sup>22</sup>

Em plantas nucleares, como é o caso da USEXA (Unidade de Produção do Hexafluoreto de Urânio), localizada nas dependências do CTMSP/CEA (Centro Experimental ARAMAR), há a manipulação de alguns compostos de urânio nas seguintes faixas de concentração:

- **NTU** (Nitrato de uranilo): 60 – 400 g L<sup>-1</sup> de urânio;
- **NTU.2TBP** (Nitrato de uranilo complexado): até 120 g L<sup>-1</sup> de urânio em sistema orgânico;
- **Yellow cake**: 65 – 75% m/m de urânio.

As técnicas analíticas (TAB.1) utilizadas nos laboratórios e centros de pesquisa nucleares para a quantificação de urânio nas diferentes matrizes do ciclo do combustível nuclear são aplicadas para matriz sólida (*yellow cake*, UF<sub>4</sub> – Tetrafluoreto de urânio, TCAU – Tricarbonato de amônio uranilo e os óxidos de urânio – U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>2</sub>) ou líquida (fase aquosa, como NTU – Nitrato de uranilo ou demais compostos submetidos a digestão ácida), porém para a matriz em fase orgânica (FO), que é o caso do NTU.2TBP, por exemplo, não há técnica analítica conhecida para quantificação direta de urânio, havendo a necessidade de reversão.

Amostras provenientes do processo de purificação/extração com solvente são submetidas a reversão do elemento urânio para fase aquosa, com posterior análise por uma das técnicas já citadas (FRX, volumetria Davies e Gray ou UV-Vis)<sup>22</sup>, porém isso torna a análise morosa, suscetível a erros analíticos (devido às sucessivas manipulações na etapa de preparação) e à geração elevada de rejeitos químico/radioativos, devido ao processo de reversão (ELL – Extração Líquido-Líquido).

Tendo em vista as desvantagens dos métodos atuais de quantificação de urânio em macroconcentrações e principalmente a dificuldade de se analisarem de forma direta as amostras do processo de purificação/extração com solvente, vislumbrou-se uma nova metodologia analítica baseada na espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que é apresentada neste trabalho.

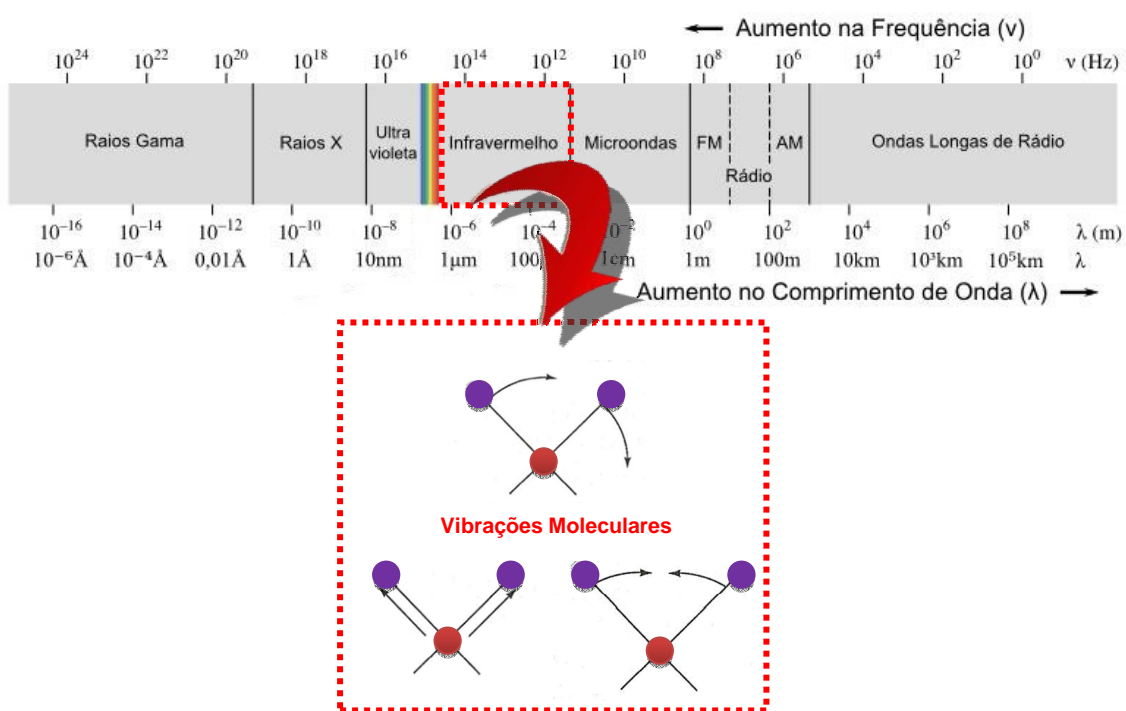
A espectroscopia na região do infravermelho e demais técnicas espectroscópicas, como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Espectrometria de Massas (EM), constituem, atualmente, os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas e complexos metálicos. São consideradas também de grande relevância na determinação da pureza e

quantificação, bem como no controle e acompanhamento de reações e processos de separação<sup>23</sup>.

O uso dos referidos métodos físicos de análise traz uma série de vantagens, destacando-se a redução no tempo de análise, diminuição substancial nas quantidades de amostra, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas, não destruição da amostra, em certos casos não requerem preparação de amostras, não usam reagentes específicos, são adequadas para processos *on-line* e há possibilidade de acoplamento com métodos modernos de separação, como a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)<sup>23</sup>. Dessa forma, oferece oportunidades analíticas quase ilimitadas para muitas áreas de produção e controle de qualidade<sup>24,25,26,27</sup>.

Extremamente versátil, a espectroscopia no IV é facilmente encontrada em laboratórios de pesquisa e ensino, justamente pela vasta possibilidade de se analisarem amostras de diferentes estados físicos (sólido, líquido e gasoso) e por apresentar baixo custo de aquisição e manutenção<sup>28</sup>.

A região espectral do infravermelho corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e das microondas<sup>29,30,31</sup>, conforme FIG.7.



**Figura 7** – Representação esquemática do espectro eletromagnético.

Fonte: Adaptado de Skoog<sup>28</sup>

A região espectral do infravermelho médio (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) é provavelmente onde se encontra a maioria das pesquisas desenvolvidas e o maior número de aplicações<sup>32</sup>. Grande parte das análises qualitativas de identificação de compostos orgânicos ou complexos metálicos é efetuada na região denominada de impressão digital<sup>29</sup> (*fingerprint*), compreendida entre 1500 e 600  $\text{cm}^{-1}$ .

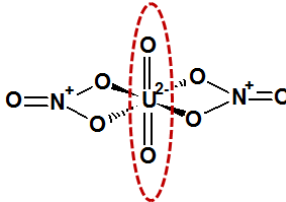
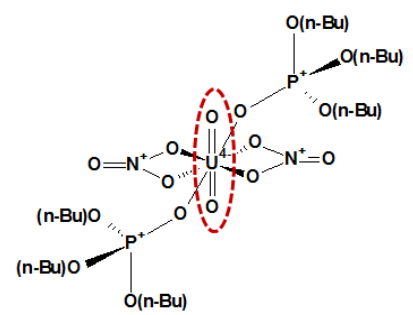
A espectroscopia de infravermelho é uma técnica com base nas vibrações/rotações das ligações entre átomos de uma molécula, ou seja, são essas vibrações/rotações específicas de cada tipo de ligação química que proporcionam os picos/bandas de frequência de estiramento encontradas nos espectrogramas<sup>33</sup>.

O espectro de infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disso, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação de compostos. Uma outra importante aplicação do infravermelho, mas ainda bem menos explorada, é a análise quantitativa. Como a intensidade de uma banda de absorção é diretamente proporcional à concentração do componente que proporcionou esta banda, conforme preconiza a Lei de Beer-Lambert<sup>34</sup>, a concentração de um analito presente em uma amostra pode ser determinada através de uma curva de calibração (intensidade da banda versus concentração) construída a partir de padrões analíticos com concentrações conhecidas do analito em questão<sup>35</sup>.

Com base nessas informações, decidiu-se aplicar essa técnica por IV a fim de se quantificar o elemento urânio nas amostras provenientes das etapas do ciclo do combustível nuclear, em diferentes matrizes (FA ou FO) que apresentam em sua estrutura molecular a ligação U=O (grupo linear uranilo  $\text{UO}_2^{2+}$ ).

Informações espectroscópicas da frequência de estiramento da ligação U=O são descritas em diversas literaturas<sup>36,37,38,39</sup>, tanto para a molécula de NTU ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ), quanto para a molécula de NTU complexado com TBP ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ ), conforme TAB.2. Logo, submetendo-se tais moléculas à radiação infravermelha, o elemento urânio poderá ser quantificado por esta técnica.

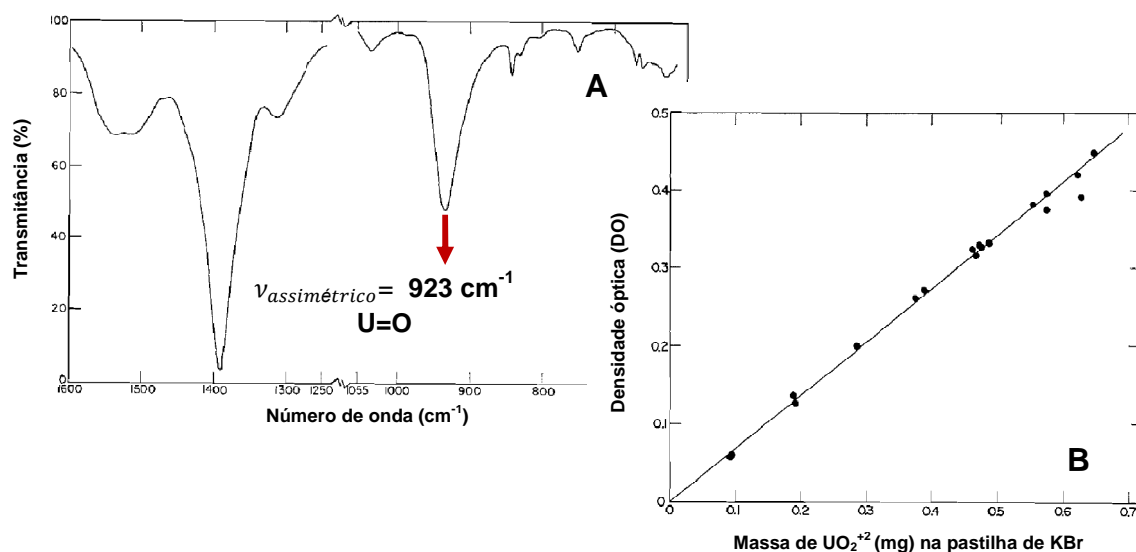
TABELA 2 – Dados espectroscópicos da ligação U=O das moléculas de interesse

Matriz	Molécula	Ligação química de interesse	Frequência de estiramento ( $\nu_{\text{assimétrico}}$ ) da ligação U=O ( $\text{cm}^{-1}$ )
NTU (Fase Aquosa)		U=O	940 – 850 <sup>(36)</sup>
			931 <sup>(37)</sup>
			943 <sup>(38)</sup>
NTU.2TBP (Fase Orgânica)		U=O	940 <sup>(39)</sup> (solvente n-dodecano)

Na década de 1960, Caldwor et al.<sup>40</sup> demonstraram resultados promissores para a quantificação de urânio por meio da técnica de pastilhamento em KBr, em amostras padrão de nitrato de urânio (NTU), por meio de um processo trabalhoso de preparação a frio denominado *freeze-drying* (liofilização), que utiliza um banho de acetona-gelo seco sob alto vácuo. A mistura de concentrações crescentes de NTU em 200 mg de KBr foram submetidas a prensagem para a formação das pastilhas e o branco de amostra foi preparado apenas com KBr. O pico de absorção quantificável foi identificado em 923  $\text{cm}^{-1}$ , característico da frequência de estiramento assimétrico da ligação U=O (FIG.8A).

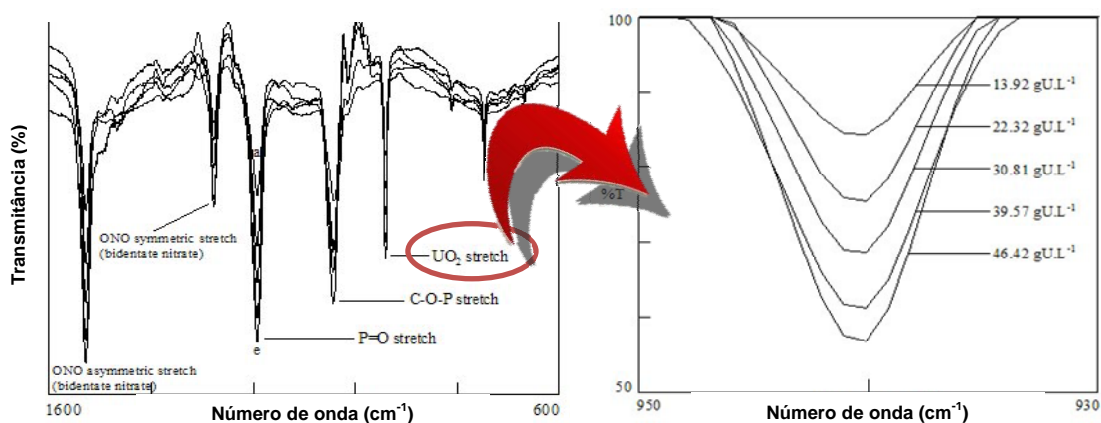
As leituras dos padrões apresentaram uma resposta linear entre as variáveis Densidade Óptica (DO – equivalente a Absorbância) versus massa do íon urânio  $\text{UO}_2^{2+}$  (FIG.8B), demonstrando que a metodologia desenvolvida obedece à Lei de Beer-Lambert e que a técnica de pastilhamento em KBr com amostras nucleares é viável.





**Figura 8** – Espectro obtido para o NTU em pastilha de KBr (pico em  $923 \text{ cm}^{-1}$ ) e gráfico demonstrando a resposta linear entre Densidade Óptica (DO) versus concentração de NTU. Fonte: Adaptada de Caldow et al.<sup>40</sup>

A ideia inicial para o desenvolvimento deste trabalho ocorreu a partir de um estudo publicado por Alibrahim e Shlewit<sup>39</sup>, cujas fases orgânicas oriundas do processo de ELL (TBP/Dodecano 20:80/HNO<sub>3</sub> 3,0 mol L<sup>-1</sup>) em amostras de NTU em concentrações crescentes (13,92; 22,32; 30,81; 39,57 e 46,42 g L<sup>-1</sup>) foram submetidas a análise qualitativa por espectroscopia no FTIR, obtendo-se bandas de absorção bem definidas na região de  $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ , indicando a frequência de estiramento assimétrico da ligação U=O do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2TBP, conforme FIG.9.



**FIGURA 9** – Intensidade da banda de estiramento em  $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$  (U=O) diretamente proporcional ao aumento da concentração de urânio na FO.

Fonte : Adaptada de Alibrahim e Shlewit<sup>39</sup>

Observa-se pela FIG.9 uma relação direta de proporcionalidade entre concentração de urânio na FO e intensidade de absorção da banda de estiramento da ligação U=O, logo pode-se aplicar a Lei de Beer-Lambert para o desenvolvimento de um método quantitativo por FTIR para quantificar compostos que contenham em sua estrutura molecular a ligação U=O, em matrizes em FO e possivelmente em FA.

No trabalho de Alibrahim e Shlewit<sup>39</sup> os espectros das fases orgânicas foram obtidos a partir do espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) – JASCO-300E, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , usando célula líquida desmontável com janela espectral de KRS-5 (Iodeto-Brometo de Tálcio – TII/TIBr) e espaçador de 0,015 mm.

Considera-se de extrema importância o desenvolvimento de novas metodologias analíticas dentro dos institutos de pesquisa em tecnologia nuclear a fim de se quantificar o urânio de forma seletiva, direta, econômica e com baixo impacto ambiental. Logo, dentro dessa perspectiva, acredita-se que a técnica de espectroscopia no IV médio possa atender essas necessidades.

### **1.1. Relevância científica da pesquisa**

O desenvolvimento deste trabalho de pesquisa é de grande relevância científica para a otimização nas análises de rotina em laboratórios nucleares, que estão aperfeiçoando seus métodos para quantificação de urânio em macroconcentrações e diferentes matrizes (FO e FA), visando ao controle de qualidade dos compostos nucleares. Com isso, é possível elencar alguns pontos importantes, que demonstram o ineditismo e a relevância científica deste trabalho:

- **Método inédito para quantificação de urânio em macroconcentrações**

A partir de uma técnica usualmente utilizada para identificação de compostos (análise qualitativa) desenvolveu-se uma metodologia para quantificação de urânio (em matrizes de urânio tanto em FA quanto em FO).

- **Método inédito para quantificação direta de urânio na FO dos processos de extração**

Desenvolveu-se uma metodologia direta para quantificação de urânio em matriz orgânica, ou seja, não havendo a necessidade de reversão do urânio para a fase aquosa, com posterior análise.

- **Baixa geração de rejeitos químicos e radioativos**

O processo de Extração Líquido-Líquido (ELL) com solvente já é bem estabelecido na área nuclear na etapa de purificação do minério de urânio nas colunas pulsadas para obtenção do *yellow cake* em grau nuclear, solubilizando o material em solução ácida constituída por um solvente alifático (querosene) e agente complexante (TBP – fosfato de tributila). Porém, a ELL nos laboratórios nucleares de controle de qualidade é utilizada para eliminação do urânio na matriz analítica, na qual é um inteferente espectral na quantificação das impurezas nas amostras de urânio por ICP-OES. O sistema de solvente comumente utilizado na ELL é  $\text{CCl}_4/\text{TBP}$  equilibrado com solução de  $\text{HNO}_3$   $5,0 \text{ mol L}^{-1(41)}$ .

No desenvolvimento metodológico deste trabalho, realizou-se uma otimização no processo de Extração Líquido-Líquido (ELL) com solvente para obtenção dos padrões analíticos de urânio em fase orgânica, realizando a substituição do solvente organoclorado  $\text{CCl}_4$  (extremamente tóxico e de comercialização proibida atualmente) pelo solvente alifático hexano (menos tóxico e de aquisição comercial viável e de baixo custo), bem como a redução da acidez no processo diante do aumento da concentração de urânio.

Além dessa contribuição ambiental, desenvolvendo uma metodologia de ELL mais limpa, a análise dos padrões e amostras por espectroscopia por IV não requer elevados volumes de solução do analito ou adição de reagentes tóxicos, logo, quantidades ínfimas de rejeitos químicos e radioativos são produzidas durante o processo desta análise.

- **Seletividade analítica**

Como o princípio da espectroscopia no infravermelho baseia-se na interação entre a radiação infravermelha e a ligação entre os átomos da molécula de estudo, considera-se essa técnica extremamente seletiva, ou seja, não há interferentes químicos (efeito matriz) que possam influenciar a quantificação do urânio.

- **Fácil operação/baixa manutenção do equipamento**

O espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier é um equipamento robusto, de fácil operação, baixa manutenção e apresenta ótima relação sinal/ruído, especialmente em análises de macroconcentrações.

- **Método com baixa complexidade no processo de análise**

Especificamente as amostras provenientes do processo de purificação do *yellow cake* (NTU – FA) e extração com solvente nas colunas pulsadas (NTU.2TBP – FO) podem ser analisadas de forma direta ou realizando-se apenas uma diluição, não sendo necessária a manipulação excessiva das amostras (digestão ácida, calcinação, reversão do urânio).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e validar uma metodologia analítica para quantificação de urânio em matrizes de Fase Orgânica (FO) e de Fase Aquosa (FA), provenientes dos processos de purificação do urânio, utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), visando sua aplicabilidade em análises de rotina nos laboratórios nucleares para o controle de qualidade de compostos do ciclo do combustível nuclear.

### 2.2. Objetivos específicos

O trabalho foi dividido em quatro partes:

---

#### Parte 1

#### **Otimização do processo de Extração Líquido-Líquido (ELL) em matriz de urânio, com substituição do sistema extrator**

---

##### **I. Substituição do solvente orgânico no processo de ELL**

- Avaliação da eficiência do processo de ELL por meio da recuperação da concentração de urânio remanescente na FA, em diferentes razões de sistemas extratores (Hexano:TBP e CCl<sub>4</sub>:TBP);
- Estudo metodológico da proporção adequada do sistema extrator (Hexano:TBP) que resulte na melhor Eficiência de Extração do urânio em meio ácido (HNO<sub>3</sub>).

## II. Otimização do processo ELL: Avaliação do número de equilíbrios e da acidez adequados em função da concentração de NTU

- Estudo da influência dos equilíbrios necessários (número de extrações) em função da concentração de urânio para se obter a melhor eficiência na ELL, visando à redução da concentração da acidez do sistema.

---

### Parte 2

#### **Desenvolvimento e validação de metodologia para quantificação de urânio em matriz de Fase Orgânica (FO)**

---

- Desenvolver metodologia analítica para quantificação de urânio em matriz de FO, utilizando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e validar a técnica com base nos parâmetros de desempenho analítico preconizados pelo INMETRO<sup>42</sup>.

---

### Parte 3

#### **Desenvolvimento e validação de metodologia para quantificação de urânio em matriz de Fase Aquosa (FA)**

---

- Desenvolver metodologia analítica para quantificação de urânio em matriz de Fase Aquosa (FA), utilizando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e validar a técnica com base nos parâmetros de desempenho analítico preconizados pelo INMETRO<sup>42</sup>.

---

### Parte 4

#### **Estudo intralaboratorial**

---

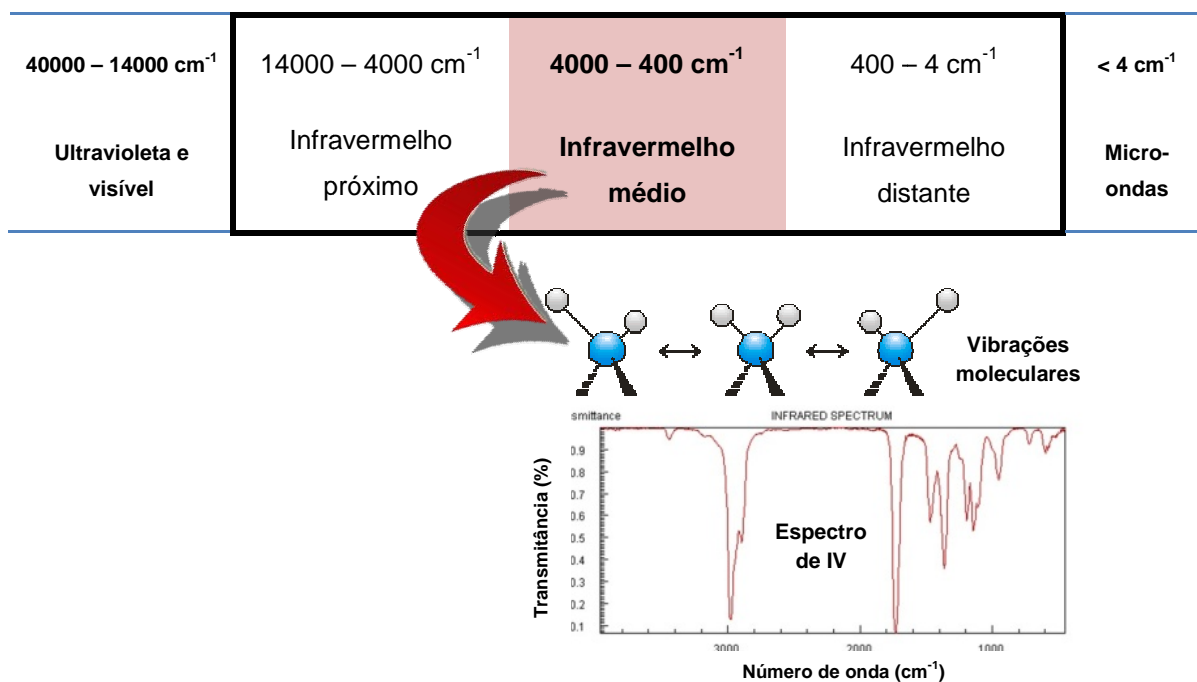
- A partir de amostras do processo da USEXA (Unidade de Produção do Hexafluoreto de Urânio – CTMSP), realizar avaliação estatística (testes t-Student e Fischer)<sup>42</sup>, com o intuito de comparar os resultados obtidos entre a metodologia desenvolvida e validada neste trabalho (FTIR) e as metodologias de referência praticadas no Laboratório de Caracterização Química do CTMSP (gravimetria e FRX).

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho

##### 3.1.1. Fundamentos e instrumentação

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética pode ser dividida em diferentes regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das micro-ondas<sup>28</sup> (FIG.10).



**FIGURA 10** – Espectro eletromagnético – região do infravermelho.

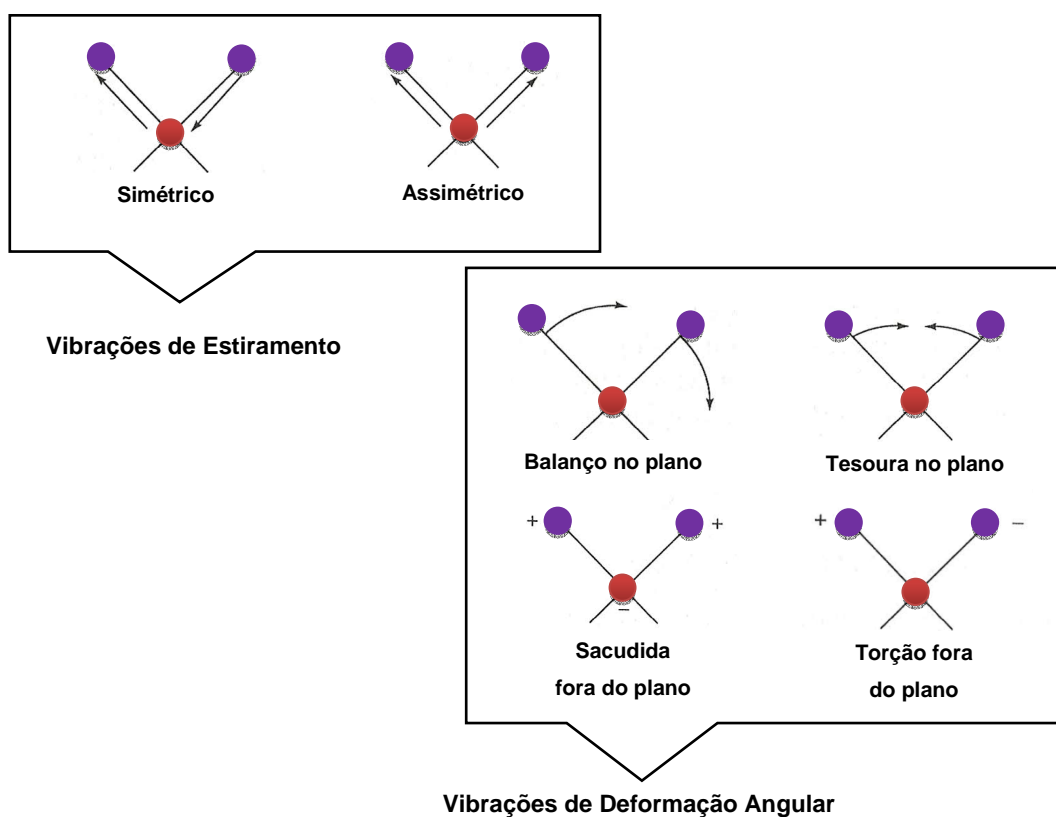
Fonte: Adaptada do link eletrônico<sup>43</sup>

A região mais amplamente usada para análises quali e quantitativas se encontra na faixa entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , conhecida como infravermelho médio. As regiões do infravermelho próximo (entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e o visível) e do infravermelho distante (entre as micro-ondas e 400  $\text{cm}^{-1}$ ) também são importantes em muitas aplicações. As transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de

micro-ondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho distante<sup>44</sup>.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre os dois centros de carga). Ligações químicas simétricas, tais como  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $O_2$ , não absorvem no IV, bem como moléculas que apresentam simetria estrutural<sup>45</sup>.

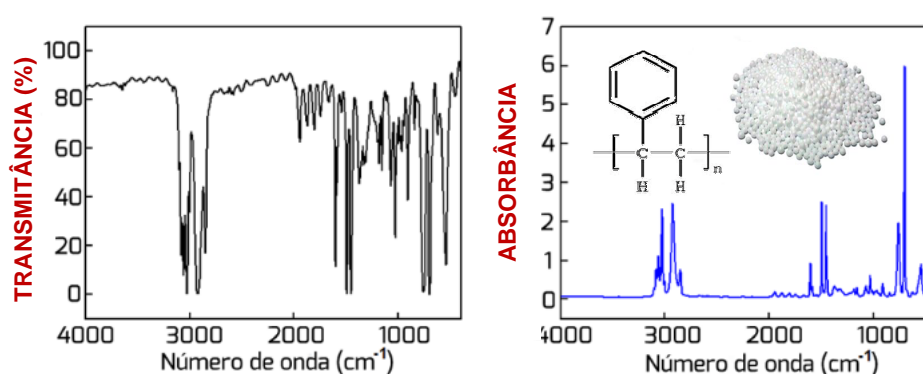
Estas vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares (FIG.11). Os estiramentos são as alterações da distância internuclear dos átomos envolvidos, ou seja, aumento e diminuição dessa distância, alternadamente. Já as deformações angulares podem consistir de uma mudança no ângulo de ligação com um grupo de átomos ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula e se apresentam em quatro tipos: tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*)<sup>28</sup>.



**FIGURA 11** – Tipos de vibrações moleculares. O sinal + indica movimento para fora da página, na direção do leitor; o sinal - indica movimento para longe do leitor. Fonte: Adaptada de Skoog<sup>28</sup>

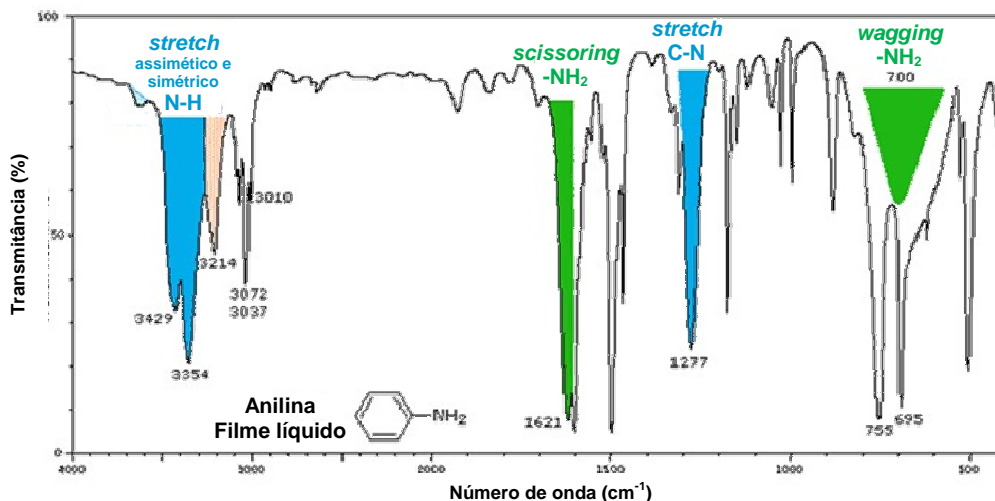


São as vibrações/rotações específicas de cada tipo de ligação química que proporcionam as bandas de estiramento encontradas em um espectrograma. Um exemplo de espectro é visto na FIG.12, onde temos o espectro resultante da análise do poliestireno (isopor). O eixo y pode ser representado tanto pela transmitância (T) quanto pela absorbância (A), que é a medida da quantidade de radiação infravermelha transmitida ou absorvida pela amostra de poliestireno versus o eixo x, representado pelo número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) ou também denominada de frequência de estiramento, correspondendo aos picos/bandas da vibração específica de cada ligação química existente no polímero analisado.



**FIGURA 12** – Espectros de infravermelho do poliestireno representados em Transmitância (T%) ou Absorbância (A) – eixo y versus número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) – eixo x. Fonte: Adaptado de UFRGS<sup>46</sup>

Um exemplo de interpretação qualitativa de um espectro é representado pela FIG.13, referente à amostra de anilina, indicando picos de frequência de estiramento das principais ligações e grupos funcionais dessa molécula, possibilitando sua identificação.



**FIGURA 13** – Interpretação do espectro de IV da anilina.

Fonte: Adaptada do link eletrônico<sup>47</sup>

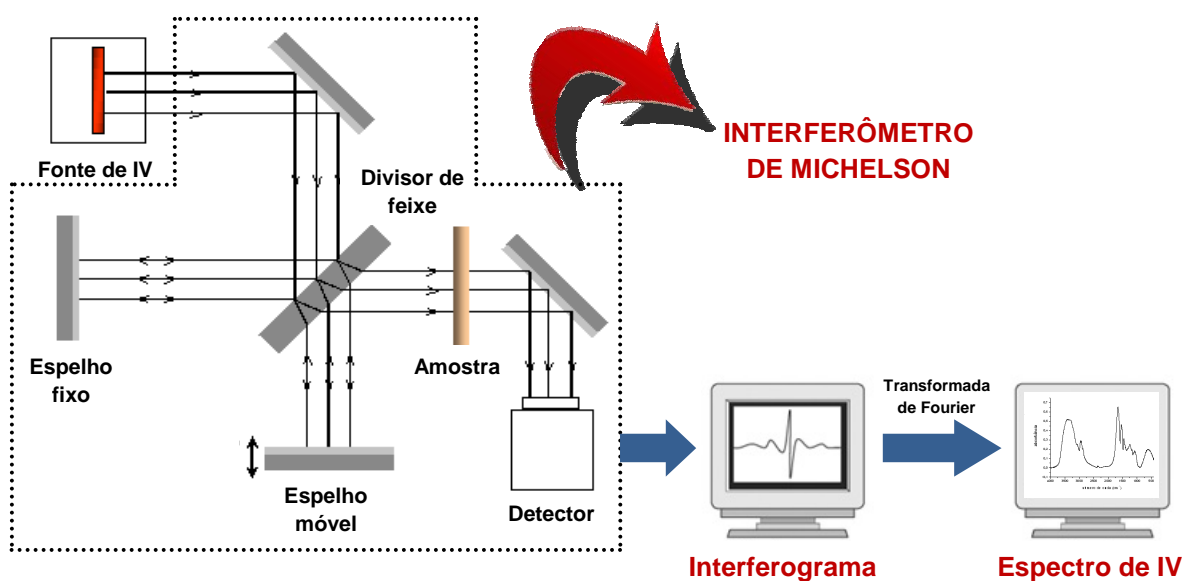
Até o início dos anos 1980, a maioria dos instrumentos para a região do infravermelho médio era do tipo dispersivo, baseado em redes de difração. A partir daí, no entanto, houve uma mudança drástica nesses instrumentos, de modo que agora a maior parte deles é do tipo transformada de Fourier. O aparecimento de espectrômetros com transformada de Fourier relativamente baratos nos dias atuais elevou o número e o tipo de aplicações da radiação no infravermelho médio, devido ao aumento de magnitude de resposta na relação sinal-ruído e nos limites de detecção que podem ser obtidos com instrumentos interferométricos. Antes do aparecimento desses instrumentos (FTIR), a região do infravermelho médio era usada principalmente para análise orgânica qualitativa e determinação de estrutura baseada em espectros de transmissão/absorção; e atualmente é utilizada também para análises quantitativas tanto no modo absorção/transmissão quanto por emissão<sup>48</sup>.

Os primeiros espectrômetros de IV desenvolvidos e utilizados para análise química foram do tipo dispersivo, onde se fazia a varredura do espectro com luz monocromática. Esses espectrômetros eram, em sua grande maioria, do tipo analógico, de baixa sensibilidade e longo tempo de varredura (em torno de 15 minutos por amostra)<sup>49</sup>.

Com o advento dos microcomputadores, os espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR) passaram a ser os mais utilizados, pois apresentam algumas vantagens sobre os dispersivos<sup>49</sup>, tais como:

- Detecção de todos os sinais simultaneamente, permitindo uma rápida varredura do espectro, melhora da razão sinal/ruído;
- Utilização do laser de He-Ne (Hélio-Neônio) como um padrão de calibração de comprimento de onda interna, não havendo a necessidade de ser calibrado pelo usuário, o que resulta numa escala de número de onda mais exata e reprodutível do que as escalas obtidas nos instrumentos dispersivos;
- Exclusão das frequências de infravermelho, que se encontram fora da faixa de interesse e que contribuíam para o deslocamento da linha de base em espectrômetros dispersivos, permitindo, com isso, medidas mais exatas e precisas, principalmente em amostras com altas concentrações.

Os espectrofotômetros no FTIR utilizam o interferômetro de Michelson, conforme representação na FIG.14.



**FIGURA 14** – Representação esquemática do interferômetro de Michelson em um espectrofotômetro no FTIR, gerando o interferograma e espectro de IV.


Fonte: Adaptada do link eletrônico<sup>50</sup>

O sinal resultante do interferômetro de Michelson é um interferograma, que é a variação da amplitude da luz absorvida ou transmitida em função da varredura do espelho móvel. O interferômetro de Michelson é um arranjo que permite dividir um feixe de radiação em dois e, então, recombiná-los de forma que as variações de intensidade do feixe de saída podem ser medidas por um detector como função da diferença de trajeto entre os dois feixes. O modelo

consiste de dois espelhos planos perpendiculares, sendo um fixo e outro movido a velocidade constante. Entre os dois espelhos há um divisor de feixe, onde a radiação da fonte externa pode ser parcialmente refletida no espelho fixo e parcialmente transmitida ao espelho móvel. Os feixes então retornam ao divisor de feixe, passam pela amostra e finalmente chegam ao detector. O interferograma resultante é digitalizado e transferido para um microcomputador. Com a transformada de Fourier desse sinal, obtém-se o espectro de IV, em Transmitância (T%) ou Absorbância (A) (eixo y) por número de ondas (eixo x).

As fontes de radiação infravermelha mais usadas nos espectrofotômetros são: filamento de Nicromo em um suporte de cerâmica, fonte de Nernst, que é um filamento que contém óxidos de zircônio, tório e cério ligados por um aglutinante, e o Globar, que é um cilindro de carbetto de silício. Esses dispositivos são aquecidos eletricamente até temperaturas na faixa de 1200 °C – 2000 °C, em que o material emite radiação infravermelha com distribuição semelhante à do corpo negro. Os espectrofotômetros tradicionais usavam prismas de cloreto de sódio ou de brometo de potássio como monocromadores, materiais que têm a desvantagem de ser higroscópicos. Além disso, para cobrir a região do infravermelho médio são necessários dois prismas diferentes para a dispersão adequada. Por essa razão, as redes de difração substituíram os prismas nos monocromadores usados na região do infravermelho. As redes têm maior poder de resolução do que os prismas e podem ser desenhadas de modo a operar efetivamente em uma larga faixa espectral<sup>28</sup>.

Os instrumentos usados nas medidas no infravermelho têm algumas diferenças em relação aos usados na espectrofotometria no UV-Vis. Essas diferenças se devem, principalmente, ao fato de que vidro e quartzo absorvem fortemente na região do infravermelho e as fotomultiplicadoras são insensíveis nessa região. Espelhos de superfície metalizada são muito usados para evitar que a radiação tenha de atravessar camadas de vidro ou quartzo, porque a reflexão em superfícies metálicas é, geralmente, muito eficiente no infravermelho. As células de absorção e as janelas devem ser fabricadas com materiais transparentes à radiação infravermelha. A TAB.3 lista as substâncias mais comumente usadas no infravermelho e suas faixas úteis de transmissão<sup>45,51</sup>.

**TABELA 3 – Faixas de transmissão de materiais de janelas espectrais**


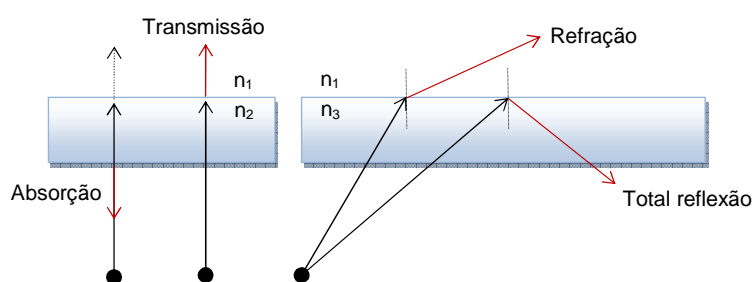
Material	Faixa de transmissão (cm <sup>-1</sup> )
Brometo de potássio (KBr)	1111 – 385
Cloreto de sódio (NaCl)	5000 – 649
Fluoreto de lítio (LiF)	4000 – 1695
Fluoreto de cálcio (CaF <sub>2</sub> )	4167 – 1299
Brometo de cério (CeBr)	1111 – 385
KRS-5 (TlBr/TlI)	400 – 250

Fonte: Adaptada de Pike<sup>53</sup>

### 3.1.2. Técnicas de preparação de amostras para espectroscopia no IV médio

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica analítica muito versátil, pois possibilita obter espectros de amostras em estado sólido, líquido e gasoso. Porém, a qualidade de um espectro está relacionada com a técnica espectroscópica a ser empregada, escolha correta do acessório a ser acoplado no espectrofotômetro e procedimento de preparação da amostra.

Em geral, a radiação IV ao incidir na amostra pode ser absorvida, transmitida, refletiva ou refratada<sup>52</sup>, conforme ilustração da FIG.15.



**FIGURA 15 – Interações entre o feixe de radiação IV e amostra.**

Todas estas interações resultantes dependem da morfologia, estado cristalino e índice de refração da amostra, bem como do ângulo de incidência do feixe. Experimentalmente, qualquer componente de interação do feixe de IV incidente na amostra pode ser utilizado para a obtenção de informações espectroscópicas do analito de interesse, resultando em um espectrograma.


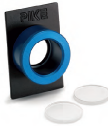


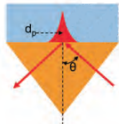
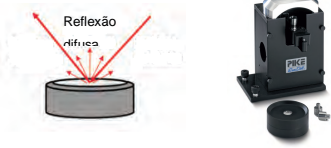
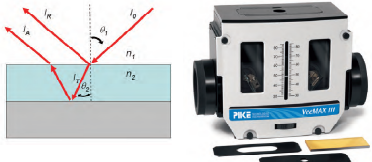
Dentro da espectroscopia no infravermelho médio há duas técnicas principais, baseadas na interação entre a radiação IV e a amostra:

**I. Transmissão/absorção;**

**II. Reflectância (reflexão e refração)**

Para cada tipo de técnica há diversos acessórios disponíveis comercialmente<sup>53</sup>, que são empregados dependendo da natureza da amostra a ser analisada. Um resumo sobre estas informações é demonstrado na TAB.4.

**TABELA 4** – Tipos de técnicas e acessórios utilizados em análises espectroscópicas no IV médio

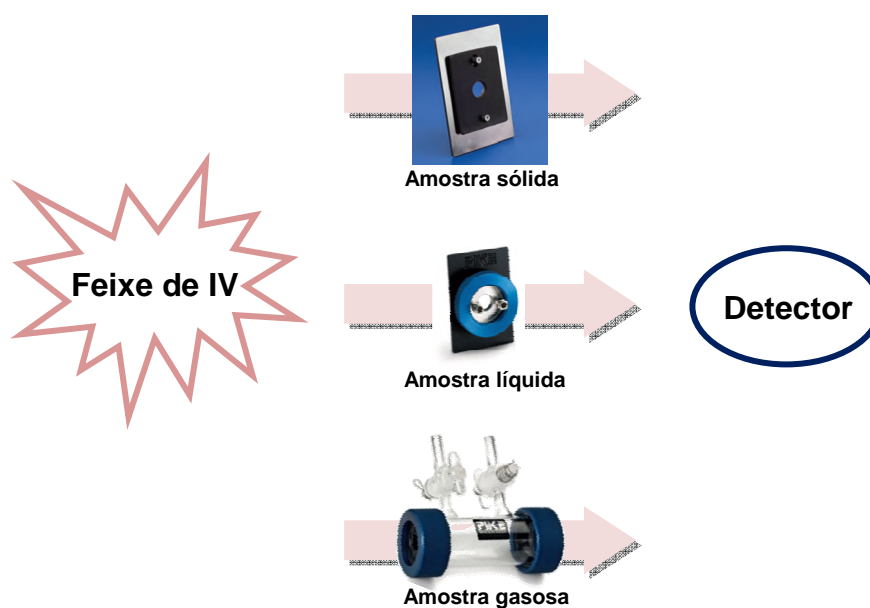
	TÉCNICA	TIPO DE ACESSÓRIO	AMOSTRA	ACESSÓRIO
IV MÉDIO	Transmissão/ Absorção	Suporte para pastilha	Sólido impregnado em pastilha de KBr e filmes finos	
		Suporte com janela espectral desmontável	Líquido e suspensões	
		Cela líquida com janela espectral desmontável	Líquido	
		Cela gasosa	Gasoso	
	Reflectância	ATR (Reflectância Total Atenuada)	Filmes, suspensões, sólidos e líquidos	
		DR (Reflectância Difusa)	Sólido	
		SR (Reflectância especular)	Filmes finos	

Fonte: Elaborada pela autora e figuras adaptadas de Pike<sup>53</sup>

Na TAB.4 pode-se observar que a técnica de transmissão/absorção utilizando suporte para pastilhas em KBr se encontra em destaque, pois é a técnica espectroscópica utilizada neste trabalho para a quantificação do urânio em matrizes na fase aquosa e orgânica.

### 3.2. Espectroscopia de transmissão no IV médio

A espectroscopia de transmissão é a técnica de infravermelho médio mais comum existente para a análise de amostras em estados sólidos, líquidos ou gasosos. A técnica baseia-se na incidência de uma feixe de infravermelho em uma amostra e posterior detecção da quantidade de radiação transmitida ou absorvida interagida com a amostra<sup>33</sup>, conforme FIG.16.



**FIGURA 16** – Técnica de transmissão por espectroscopia no IV médio para diferentes estados físicos de amostra. Elaborada pela autora e figuras adaptadas de Pike<sup>53</sup>

Uma das principais desvantagens da técnica de transmissão é a espessura da amostra ou do caminho óptico, conhecido como *thickness problem*. Geralmente, as amostras (pastilha ou filme) mais espessas do que 20  $\mu\text{m}$  absorvem a radiação infravermelha, o que torna impossível a obtenção de um espectro de qualidade (picos definidos e com linha de base relativamente plana). Já as amostras com espessuras menores que 1  $\mu\text{m}$  têm baixa/quase nula absorvência, inviabilizando também a detecção de algum sinal pelo espectrofotômetro<sup>52</sup>. Idealmente, as amostras devem ter entre 1 e 20  $\mu\text{m}$  de espessura. Logo, ao se preparar uma amostra, deve-se ajustar uma condição adequada entre a concentração do analito e a espessura, de modo que a



quantidade apropriada de radiação infravermelha passe através da amostra e gere a resposta analítica correta, ou seja, aconselha-se que o pico de interesse esteja entre as absorvâncias 0,3 e 0,7.

Sendo assim, a preparação de amostras utilizando essa técnica de transmissão requer um desenvolvimento cuidadoso, a fim de garantir resultados analíticos confiáveis, principalmente em análises quantitativas.

### **3.2.1. Espectroscopia de transmissão – Preparação de amostras sólidas**

As técnicas de preparação de amostra em estado sólido utilizando a espectroscopia de transmissão estão divididas em duas classes<sup>54</sup>:

#### **I. Amostras sólidas em pó que podem ser submetidas ao pastilhamento em KBr ou à suspensão em óleo nujol**

Estas técnicas têm como objetivo realizar manipulações analíticas de moagem/trituração e homogeneização para reduzir o tamanho das partículas da amostra, diluindo-se a amostra em uma matriz inerte e sem interferência espectroscópica, de modo que a quantidade apropriada de luz infravermelha interaja com o analito produzindo a resposta analítica. A escolha entre pastilhamento ou suspensão em nujol depende da composição da amostra a ser analisada.

#### **II. Amostras que podem proporcionar filmes finos**

O objetivo na preparação de uma película polimérica é produzir um filme entre 1 e 20  $\mu\text{m}$  de espessura para que este permita que a quantidade adequada de radiação infravermelha atravesse. Os pós são incapazes de formar filmes poliméricos, portanto, não podem ser analisados por esta técnica.

### **3.2.2. Técnica de pastilhamento em KBr**


Esta técnica de preparação envolve a mistura da amostra sólida (alguns miligramas da amostra, geralmente de 0,1% a 1% m/m) com um sal de

haletos nível espectroscópico (100 a 200 mg). A mistura é normalmente macerada e homogeneizada com um almofariz e pistilo de ágata e posteriormente submetida a uma alta pressão (15 – 25 toneladas) em um molde apropriado para formação de pastilhas/discos. As pastilhas geradas são a fusão entre o sal e o analito a serem analisados e apresentam, normalmente, uma aparência transparente ao final deste processo. O sal de haleto mais comumente usado é o brometo de potássio (KBr), que é completamente transparente na região do infravermelho médio. Nesta técnica, tanto a amostra quanto o KBr são pesados, o que a torna um procedimento adequado em análises quantitativas para uma grande variedade de compostos<sup>55</sup>.

Em alguns casos, o KCl é utilizado em vez do KBr, devido ao fácil manuseio do sal de cloreto, pois este é menos higroscópico, porém a única desvantagem é que o processo de pastilhamento exige uma pressão de compressão e tempo de compactação maiores.

O sal de haleto utilizado neste processo de pastilhamento deve apresentar algumas propriedades físico-químicas, conforme TAB.5.

**TABELA 5** – Propriedades físico-químicas do sal de haleto para técnica de pastilhamento

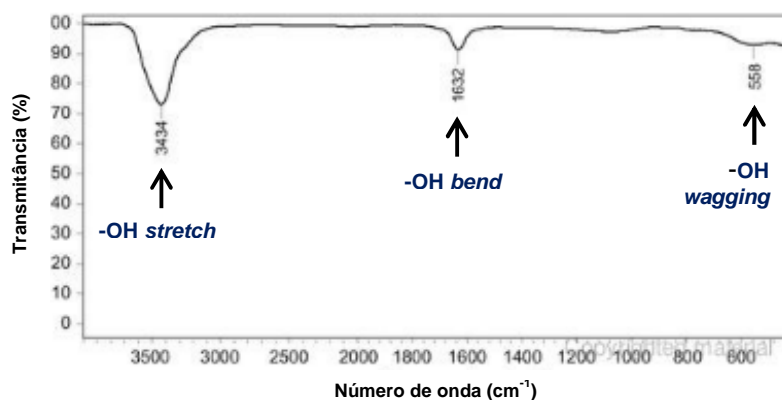
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transmitância elevada em toda a faixa espectral a ser utilizada</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa pressão de sinterização</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disponível em estado puro (grau espectroscópico)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabilidade química</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Índice de refração próximo ao da amostra</li> </ul>

Fonte: Adaptada de Pike<sup>53</sup>

Uma outra técnica para preparação de amostras utilizando-se pastilhamento em KBr é a incorporação de um composto que se encontra solubilizado em um solvente orgânico, que após evaporação em estufa ou chapa de aquecimento permanecerá impregnado ao KBr. Após esse processo de secagem do solvente, a mistura pode ser submetida a maceração e homogeneização em almofariz. Qualquer solvente com baixo ponto de ebulição e que não seja adsorvido pelo KBr pode ser utilizado<sup>55</sup>.

Teoricamente, a pastilha deve ser transparente e parecida com um pedaço de vidro. Na prática, a pastilha de KBr pode variar de completamente transparente a completamente opaca. Há casos em que pastilhas transparentes produzem espectros com baixa resolução entre as bandas características do composto, enquanto espectros de pastilhas opacas apresentam excelente resolução, logo é importante que o analista observe a distribuição homogênea do analito na pastilha de KBr, independentemente de sua transparência ou opacidade.

Uma interferência presente nos espectros com pastilha de KBr é a adsorção de pequenas quantidades de água na matriz deste sal, observadas em bandas fracas com frequências de estiramento em  $3434\text{ cm}^{-1}$ ,  $1632\text{ cm}^{-1}$  e  $560\text{ cm}^{-1}$ , características das vibrações da molécula de água, que podem ser interpretadas equivocadamente como uma impureza de hidroxila (-OH) na amostra<sup>33,52</sup>. Na FIG.17 pode-se observar um espectro referente a uma pastilha contendo apenas KBr, sem adição de nenhuma amostra, demonstrando que a água é uma interferência intrínseca desta técnica de pastilhamento.



**FIGURA 17** – Espectro de IV de uma pastilhada preparada apenas com KBr, demonstrando as bandas características da adsorção da água em  $3434\text{ cm}^{-1}$ ,  $1632\text{ cm}^{-1}$  e  $560\text{ cm}^{-1}$ . Fonte: Adaptada de Larkin<sup>52</sup>

Pastilhas de KBr com compostos cristalinos, normalmente, apresentam espectros menos reprodutíveis devido à alteração na rede cristalina (polimorfismo) ou número de coordenação de moléculas de água na estrutura cristalina da amostra. Nesses casos, o analista deve optar pela técnica de suspensão da amostra em óleo nujol, evitando-se com isso o processo de trituração da amostra ou possível adsorção de água na matriz.

Algumas alterações físicas ou químicas podem ocorrer na amostra durante os processos de moagem ou prensagem. Algumas amostras dispersas em KBr proporcionam espectros onde a intensidade ou a frequência das bandas de estiramento podem variar com a pressão de compressão do molde de pastilhamento ou tempo de prensagem. Esses problemas podem ser reduzidos usando-se exatamente a mesma pressão e tempo em todas as pastilhas produzidas.

### 3.3. Análise quantitativa por espectroscopia de IV médio

O objetivo da análise quantitativa por espectroscopia no infravermelho médio é determinar a concentração de um ou mais analitos em uma amostra. A altura ou a área do pico de um espectro de absorvância é diretamente proporcional à concentração do analito na espectroscopia no infravermelho. Para estabelecer a correlação entre a absorvância e concentração, é necessária a obtenção de uma curva de calibração<sup>34</sup>.

A base para análise quantitativa na espectroscopia é a Lei de Beer-Lambert, que relaciona a quantidade de luz absorvida do analito na amostra, uma propriedade espectroscópica, com a concentração deste analito. Essa relação permite que a concentração de um analito seja calculada a partir da medida de absorvância (EQ.1).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

**EQUAÇÃO (1)**

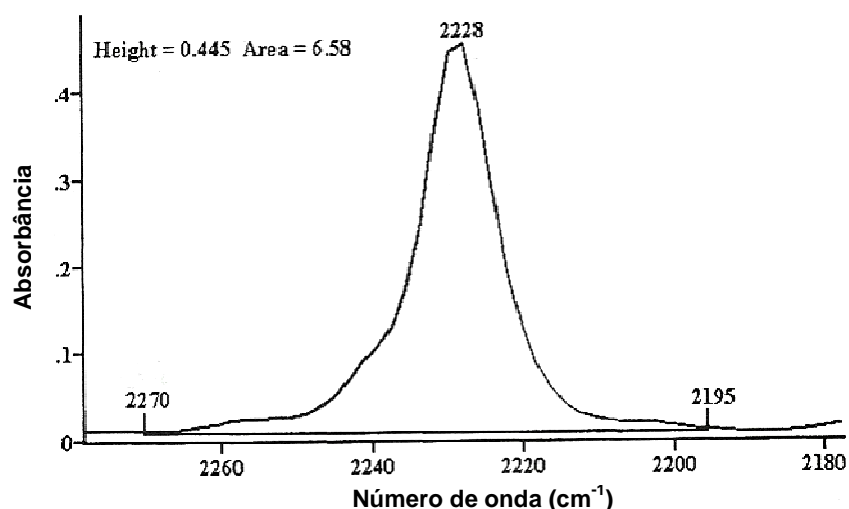
Onde:

- $\epsilon$  = absorvidade molar;
- $l$  = caminho óptico;
- $C$  = concentração do analito.

A EQ.1 demonstra que a luz absorvida (A) pela amostra é diretamente proporcional à concentração do analito (C), ao caminho óptico ou espessura (l) e à absorvidade da amostra ( $\epsilon$ ). No caso do espectro de infravermelho, a altura ou

área do pico de absorção do analito (eixo y) apresenta correlação linear com a concentração.

A absorptividade ( $\epsilon$ ) é uma constante de proporcionalidade entre a concentração do analito e sua absorbância, que é uma propriedade física de cada molécula, e sua unidade é usualmente descrita como  $(1/\text{Concentração} \times \text{Caminho óptico})$ , logo a absorptividade cancela as unidades das variáveis (l e C) da equação da Lei de Beer-Lambert (EQ.1), demonstrando que a absorbância (A) não apresenta unidade de medida. A absorbância em um espectro no FTIR pode ser medida pela altura do pico, proporção entre alturas de picos, área do pico ou proporção das áreas dos picos<sup>34</sup>. Na FIG.18 é mostrado um exemplo de espectro com pico de absorbância em  $2228 \text{ cm}^{-1}$ , altura de pico em 0,445 e área calculada de 6,58.



**FIGURA 18** – Pico de absorbância referente à frequência de estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  (stretch) da molécula de benzonitrila. Limites de integração para cálculo da área do pico entre  $2270$  e  $2195 \text{ cm}^{-1}$ . Fonte: Adaptada de Smith<sup>34</sup>

Em análises qualitativas no infravermelho é indiferente a análise por transmitância (T) ou absorbância (A), já que a informação relevante é a frequência de estiramento do pico de interesse, que se encontra no eixo x. No entanto, para a análise quantitativa, é imprescindível que o espectro esteja plotado no modo absorção, pois somente a absorbância (A) é linearmente proporcional à concentração (conforme EQ.1,  $\mathbf{A} = \epsilon \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{C}$ ).

A transmitância (T) não apresenta resposta linear à concentração, conforme pode-se demonstrar a partir da EQ.2 até a EQ.8:

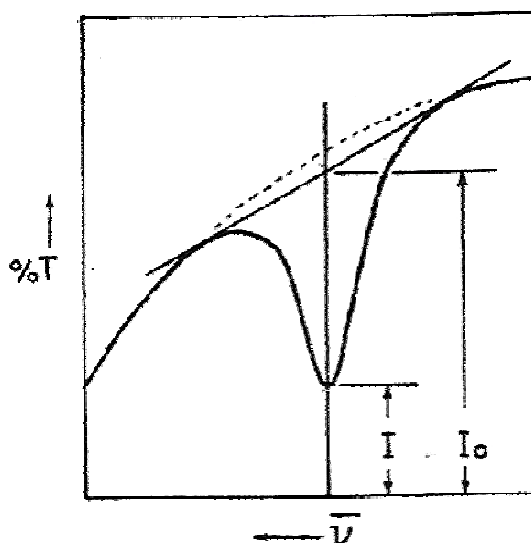
$$T = \frac{I}{I_0}$$

**EQUAÇÃO (2)**

Onde:

- T = Transmitância (%);
- I = Intensidade do feixe de infravermelho com a amostra;
- I<sub>0</sub> = Intensidade do feixe de infravermelho sem a amostra.

Graficamente (FIG.19), pode-se obter I<sub>0</sub> (*background* do espectro - intensidade do feixe sem a amostra) e I (intensidade do feixe incidido na amostra)<sup>33</sup>.



**FIGURA 19** – Método para se determinar a transmitância (T) a partir de um espectro. Fonte: Smith<sup>33</sup>

A EQ.5 estabelece a relação entre absorvância (A) e transmitância (T).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

**EQUAÇÃO (3)**

$$1/T = I_0/I$$

EQUAÇÃO (4)

$$A = \log(1/T)$$

EQUAÇÃO (5)

Substituindo a absorvância (A) da EQ.5 pela EQ.1 (Lei de Beer-Lambert) obtém-se a EQ 8.

$$\epsilon \cdot l \cdot C = \log(1/T)$$

EQUAÇÃO (6)

$$10^{\epsilon \cdot l \cdot C} = 1/T$$

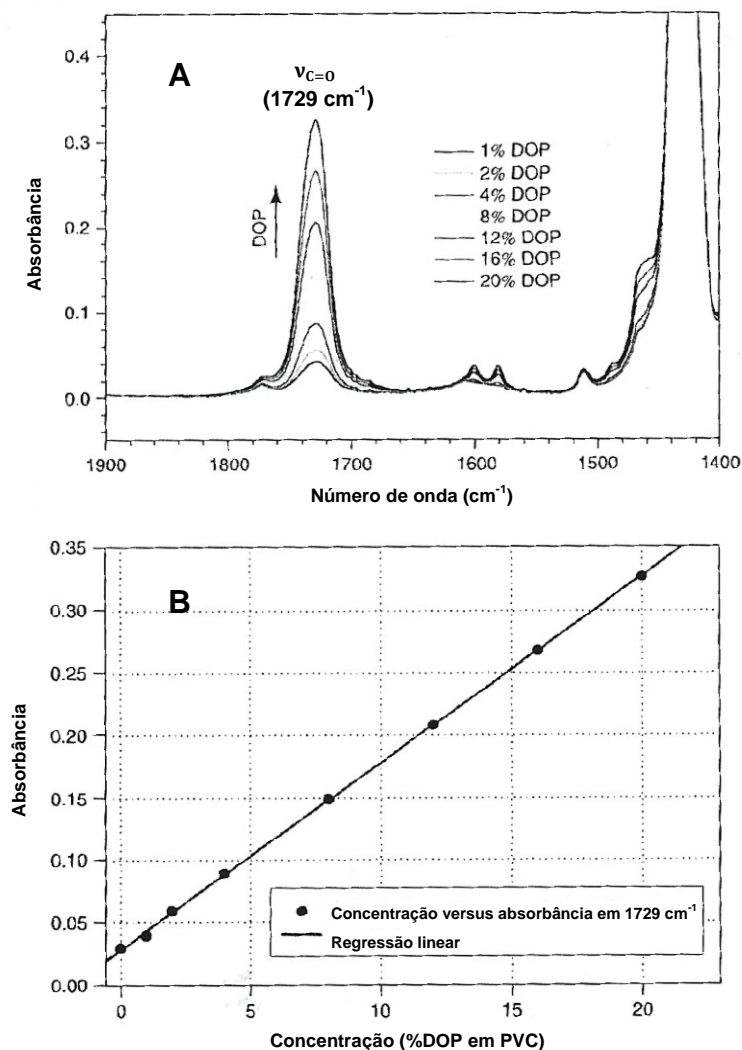
EQUAÇÃO (7)

$$T = 10^{-\epsilon \cdot l \cdot C}$$

EQUAÇÃO (8)

A EQ.8 indica que a transmitância (T) é o inverso do logaritmo da concentração (C), ou seja, não é uma função linear, demonstrando assim que espectros no modo transmissão são inapropriados para uso em análises quantitativas. Apenas espectros nos modo absorção, Kubelka-Munk e fotoacústico (estes dois últimos tipos de espectro apresentam também alturas de picos que são diretamente proporcionais à concentração do analito) devem ser utilizados nas determinações quantitativas<sup>52</sup>.

Para a análise quantitativa de apenas um componente/analito, a calibração é realizada medindo-se as absorvâncias de um série de padrões analíticos. A absorvância dos padrões representada pela altura ou área do pico do analito é representada graficamente em função da concentração. Se a resposta for linear, a Lei de Beer-Lambert é obedecida pelo sistema estudado. Um exemplo de curva de calibração para um componente/analito<sup>56</sup> é apresentado na FIG.20.



**FIGURA 20** – Calibração por IV para um componente/analito. O analito DOP (2-etil-hexil-ftalato) é um plastificante contido no PVC e a banda característica deste tipo de ftalato é indicada pela frequência de estiramento da ligação carbonílica (C=O) do éster em 1729  $\text{cm}^{-1}$ . Fonte: Chalmers e Griffiths<sup>56</sup>

A inclinação da curva de calibração pode ser calculada a partir da diferença entre dois pontos do eixo x e da diferença entre os valores respectivos destes pontos no eixo y ( $\Delta y$ ), em seguida, calcula-se a razão entre ( $\Delta y/\Delta x$ ). Aplicando-se na Lei de Beer-Lambert (EQ.1), obtém-se a EQ.10, pela qual pode-se determinar a concentração do analito na amostra desconhecida.



$$C_{\text{analito}} = A / \epsilon \cdot l$$
$$\Delta y / \Delta x = \epsilon \cdot l$$

$$C_{\text{analito}} = \frac{A}{\Delta y / \Delta x}$$

**EQUAÇÃO (10)**

- $C_{\text{analito}}$  = A concentração do analito da amostra desconhecida.

Caso a curva de calibração não seja linear, ela não obedece à Lei de Beer-Lambert, logo a análise quantitativa não deve prosseguir. Há algumas razões pelas quais a Lei de Beer-Lambert não é obedecida. Por exemplo, o aumento da concentração do analito na amostra pode afetar o comportamento do espectro de infravermelho, resultando na resposta não linear dentro da curva de calibração. É por isso que as bandas de absorção intensas raramente são usadas na análise quantitativa. Outro tipo de desvio da Lei de Beer-Lambert são possíveis reações químicas da própria amostra (instabilidade química, processos de oxirredução), que podem provocar variações da concentração do analito de interesse, alterar o comportamento da banda de absorção do espectro e, com isso, não apresentar uma resposta linear.

A curva de calibração é um modelo matemático baseado na resposta do instrumento e nas alterações da concentração do analito. Assume-se que as amostras desconhecidas são semelhantes aos padrões analíticos e que as leituras de absorvância estejam compreendidas entre a faixa de trabalho determinada. É por isso que a preparação dos padrões analíticos deve ser a mais semelhante possível às amostras analíticas, pois o único fator que deve alterar a resposta analítica do equipamento é a concentração do analito de interesse.

### 3.3.1. Análise quantitativa de um componente em espectroscopia no IV médio

A aplicação mais simples da Lei de Beer-Lambert é a quantificação de um componente ou analito de interesse dentro de uma matriz analítica. Abaixo são descritas algumas etapas que asseguram a precisão e reprodutibilidade de uma análise de um componente por esta técnica<sup>34,57</sup>:

- Preparar os padrões analíticos de forma cuidadosa, pois qualquer erro de concentração do analito pode gerar resultados equivocados na quantificação das amostras desconhecidas;
- O número mínimo de padrões analíticos a ser preparado é  $2n + 2$ , em que  $n$  é o número de analitos a serem analisados. Assim, para um sistema de um componente, o número de padrões analíticos para construção de uma curva de calibração é de  $((2 \times 1) + 2) = 4$ ;
- Normalmente uma resolução de 4 ou 8  $\text{cm}^{-1}$  é adequada para a maioria dos compostos em estado líquido e sólido<sup>33</sup>;
- Realizar o *background* do equipamento com o branco de padrão, ou seja, somente com a matriz analítica, isenta do analito;
- Realizar a leitura em triplicata de cada padrão analítico;
- Subtrair dois espectros do mesmo padrão analítico utilizando o próprio software do espectrofotômetro de IV. O resultado deve ser uma linha reta. Caso não se obtenha uma reta, algum parâmetro foi alterado entre as medidas destes dois espectros. Examinar os parâmetros instrumentais, a concentração e a preparação do padrão analítico avaliado a fim de se determinar a fonte de erro. Executar novamente a leitura do padrão analítico;

- Avaliar os espectros obtidos a partir dos padrões analíticos e escolher uma banda (ou bandas) que apresenta alteração de altura ou área diretamente proporcional às concentrações, bem como boa resolução, intensidade forte e sem sobreposições de outras bandas;
- Construir a curva de calibração e avaliar seu coeficiente de linearidade ( $r$ ), que deve se encontrar entre 0,90 – 1,00<sup>(42)</sup>;
- Limpar cuidadosamente todas as células, janelas espectrais, porta-amostra, molde de pastilha e qualquer outro material com que os padrões analíticos ou amostras entrarem em contato anteriormente à análise. Ocasionalmente obter o espectro apenas da célula de amostra, janela espectral ou branco de pastilha de KBr, tendo como *background* o espectro do ar, para verificar se houve contaminação;
- Utilizar apenas bandas de absorção que são menores do que 0,8 unidades de absorbância. Normalmente os desvios da Lei de Beer-Lambert ocorrem ao se utilizarem bandas de absorbância maiores do que 0,8. Se necessário, diluir a amostra ou reduzir o caminho óptico para obtenção de uma absorbância abaixo de 0,8. A faixa mais adequada para se ter exatidão nas medidas quantitativas vai de  $T = 55\%$  a  $T = 20\%$  ( $A = 0,26$  a  $A = 0,70$ ). A exatidão da medida diminui drasticamente fora dessas faixas;
- Realizar as medidas das leituras dos padrões analíticos e das amostras sempre nas mesmas condições ambientais (temperatura, umidade relativa e pressão) e parâmetros instrumentais, tais como: modo de leitura, número de scans, resolução, faixa espectral e função de apodização. Muitos pacotes de software de espectrofotômetros permitem o salvamento do conjunto de parâmetros instrumentais utilizados durante a calibração, que posteriormente podem ser carregados para a leitura das amostras;
- Evitar ao máximo realizar manipulações nos espectros dos padrões analíticos e amostras, tais como: correções na linha de base, normalização ou

atenuação. Se houver manipulação espectral antes da quantificação, os espectros das amostras devem ser submetidos exatamente às mesmas alterações;

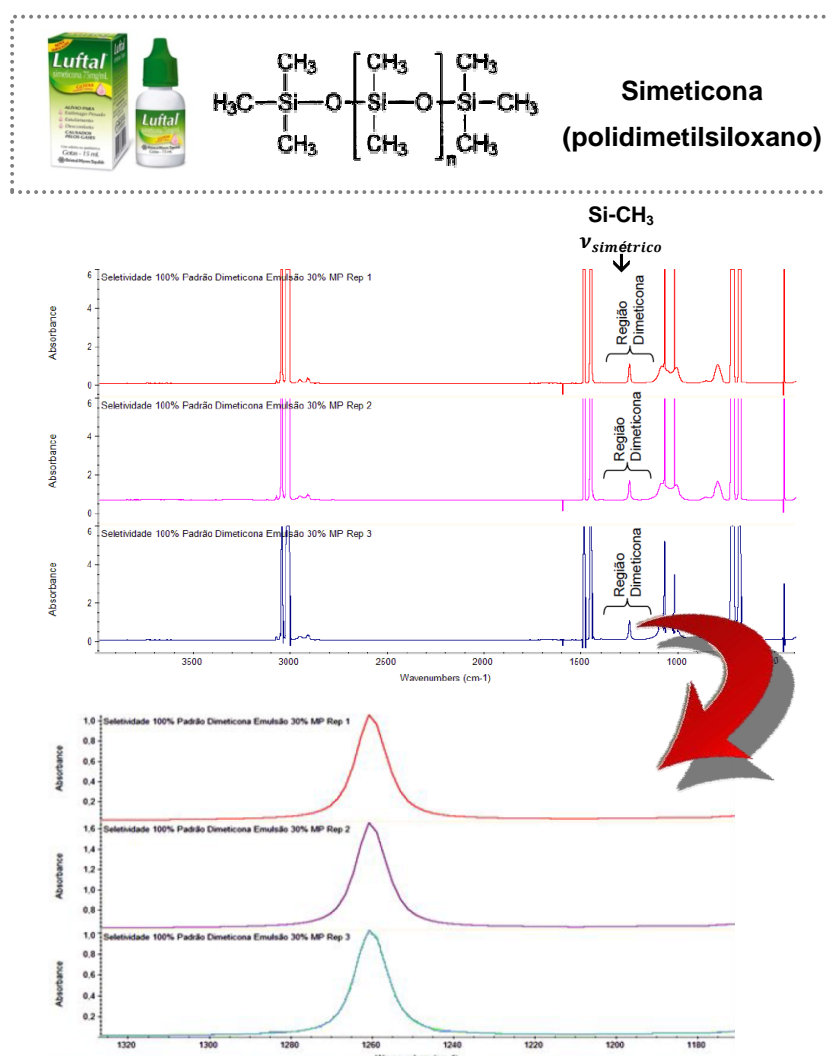
- A calibração desenvolvida utilizando um cristal ZnSe em ATR não vai funcionar para um cristal Ge ou uma janela espectral de KBr. Deve-se realizar nova calibração caso um novo cristal, janela espectral ou novo lote de KBr seja utilizado;
- Ao estabelecer a curva de calibração, é importante verificar ocasionalmente a linearidade com um padrão de concentração conhecida (padrão *check* ou padrão controle). Se as concentrações forem semelhantes ( $DPR < 1\%$ ), a curva de calibração ainda se encontra adequada para utilização. Caso a concentração apresente  $DPR > 1\%$ , deve-se rastrear e eliminar a origem da variabilidade ou até mesmo realizar a leitura de uma nova curva de calibração. Inspeções diárias ou semanais da calibração podem garantir resultados precisos e contribuir para a boa performance dos resultados.

Seguindo-se os apontamentos descritos acima, pode-se realizar um desenvolvimento e posterior validação analítica de uma metodologia para se quantificar um analito de interesse utilizando-se a espectroscopia por infravermelho médio, conforme alguns exemplos da literatura relatados na sequência.

### 3.3.2. Exemplos de análises quantitativas no IV médio

Na literatura existem alguns exemplos do emprego da espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) como técnica para quantificação de compostos de importância nas mais diversas áreas. Na indústria farmacêutica a espectroscopia no infravermelho médio é muito bem estabelecida no controle de qualidade do composto orgânico simeticona (polidimetilsiloxano – estrutura molecular da FIG.21), que é o princípio ativo do medicamento comercial Luftal<sup>®</sup>, indicado para alívio de dor de estômago, azia e flatulências. De acordo com a metodologia descrita na Farmacopéia Americana (*U.S Pharmacopeia*)<sup>58</sup>, a

quantificação da simeticona consiste em um procedimento no qual utiliza-se primeiramente a Extração Líquido-Líquido (ELL) da amostra em tolueno e solução de HCl 6 N ( $n^{\circ}$  equiv  $L^{-1}$ ), com posterior leitura da absorbância da FO empregando-se uma célula líquida desmontável, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em janela espectral de KBr e espaçador de 0,5 mm. Na FIG.21 pode-se observar a triplicata das leituras de absorção no infravermelho das amostras de simeticona em emulsão a 30%. O pico detectado em  $1260\text{ cm}^{-1}$  é referente à ligação Si-CH<sub>3</sub> (deformação simétrica), conforme preconizado pela Farmacopéia Americana (USP – United States Pharmacopeia)<sup>58</sup>.

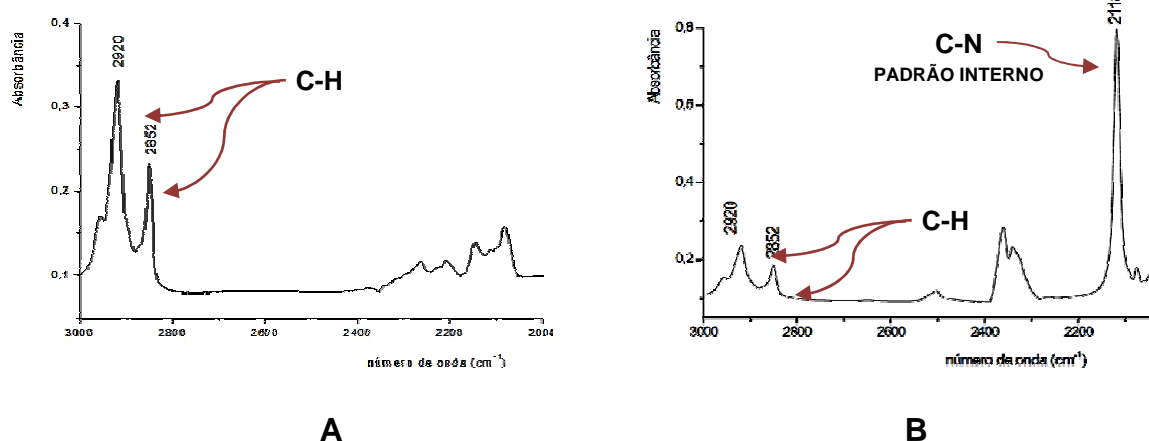


**FIGURA 21** – Espectros de IV do padrão de dimeticona emulsão 30%. O pico em  $1260\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação Si-CH<sub>3</sub>, é utilizado para quantificação do teor de simeticona. Fonte: Adaptada de link eletrônico<sup>59</sup> e Acunha<sup>60</sup>

Utilizando este pico em  $1260\text{ cm}^{-1}$ , Acunha<sup>60</sup> realizou a validação do método de quantificação de dimeticona em emulsão, demonstrando que a linearidade apresentou coeficiente de correlação acima de 0,99 dentro da faixa de concentração de  $5,68\text{ mg mL}^{-1}$  a  $17,12\text{ mg mL}^{-1}$ ; e teores de recuperação dos parâmetros exatidão, precisão e robustez entre 93% e 107%, com desvios padrões relativos inferiores a 5%.

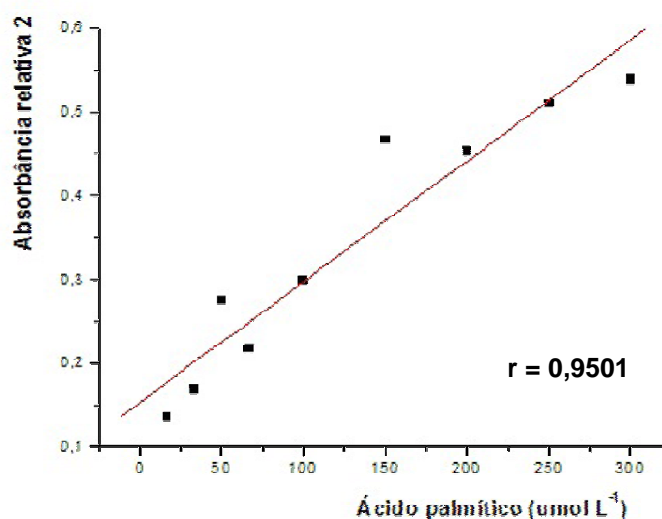
Zaia et al.<sup>61</sup> desenvolveram uma metodologia analítica para quantificação de ácidos graxos livres totais utilizando a espectroscopia no FTIR, sendo aplicada em diversas matrizes: extratos brutos de óleo de soja, em óleos comestíveis, análise de lubrificantes, determinação de ácidos graxos em mucosa oral e tecido adiposo de porco.

O ácido palmítico é um ácido graxo saturado de cadeia longa formada por 16 carbonos cuja fórmula química é  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  e que foi escolhido como padrão, já que é o ácido graxo encontrado em maior concentração no plasma sanguíneo e também em muitos outros meios biológicos ou alimentos. Os padrões analíticos de ácido palmítico em fase orgânica foram submetidos à técnica de pastilhamento em KBr, utilizando padrão interno de ferrocianeto de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). A FIG.22 mostra os espectros do padrão de ácido palmítico (A) e do padrão de ácido palmítico com o padrão interno de ferrocianeto de potássio (B). O ácido palmítico tem duas bandas de absorção na região de  $2852$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$ , devido à frequência de estiramento da ligação C-H (FIG.22A e 22B). O ferrocianeto de potássio possui uma banda de absorção intensa em  $2118\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-N (FIG.22B).



**FIGURA 22** – Espectro de IV do ácido palmítico (**A**) e ácido palmítico com padrão interno de ferrocianeto de potássio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) foi adicionado ao KBr na concentração de  $20 \text{ mg g}^{-1}$  (**B**). Em ambos a concentração de ácido palmítico é de  $60,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Fonte: Adaptado de Zaia et al.<sup>61</sup>

A FIG.23 mostra a curva analítica obtida pela razão entre a Absorbância do ácido palmítico em  $2920 \text{ cm}^{-1}$ /Absorbância do padrão interno (eixo y) versus a concentração de ácido palmítico em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , apresentando um coeficiente linear de 0,9501 dentro da faixa analítica de  $14 - 257 \mu\text{mol L}^{-1}$  de ácido palmítico.

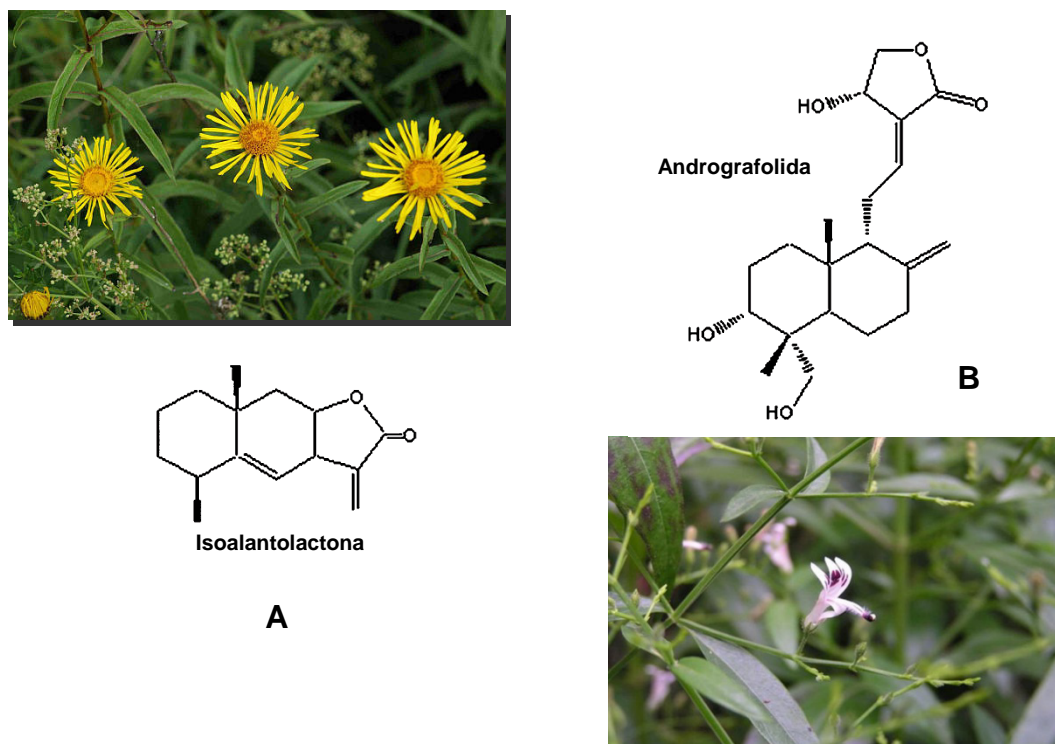


**FIGURA 23** – Curva analítica do ácido palmítico utilizando a absorbância relativa (Absorbância ácido palmítico em  $2920 \text{ cm}^{-1}$ /Absorbância do padrão interno) versus concentração de ácido palmítico ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Fonte: Adaptado de Zaia et al.<sup>61</sup>

Outra aplicação da espectroscopia por IV médio utilizando a técnica de pastilhamento em KBr é encontrada nos estudos realizados por Shivali et al.<sup>62</sup>, que desenvolveram e validaram uma metodologia para quantificação de lactonas totais encontradas em extratos herbais de *Inula racemosa* e *Andrographis paniculata*.

A isoalantolactona (FIG.24A) é uma das lactonas sesquiterpênicas encontradas na *I. racemosa*, apresenta ação antifúngica frente a inúmeras bactérias e fungos patogênicos, e é atualmente utilizada como inseticida natural. Já a diterpenolactona (andrografolida) é encontrada majoritariamente no extrato da *A. paniculata* (FIG.24B), apresenta ação hepatoprotetora, hipoglicêmica e de controle do colesterol.

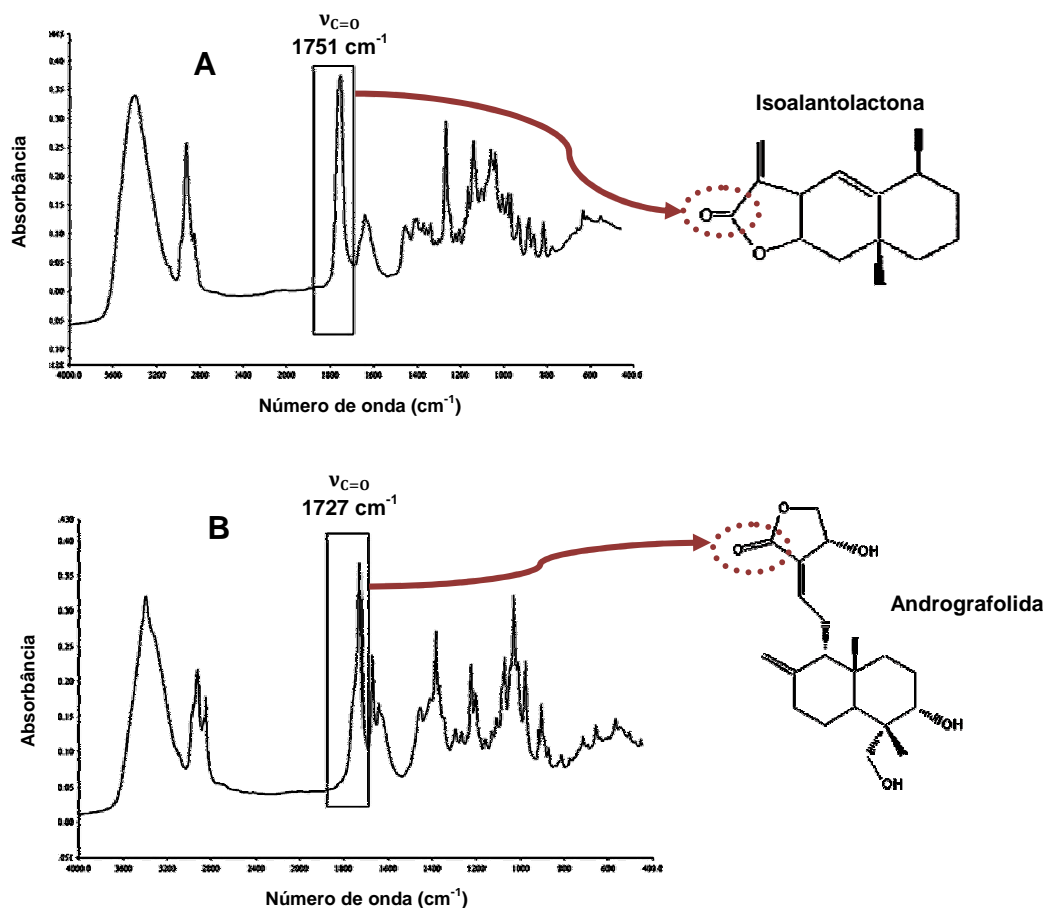


**FIGURA 24 – (A)** Isoalantolactona encontrada na *I. racemosa*; **(B)** andrografolida encontrada na *A. paniculata*. Fonte: Adaptado de Shivali et al.<sup>62</sup> e link eletrônico<sup>63,64</sup>

Os espectros dos extratos etanólicos de *I. racemosa* e *A. paniculata* foram obtidos a partir da impregnação do material em pastilhas de KBr, utilizando-se acessório de ATR (janela espectral de ZnSe), com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 128 scans. A FIG.25A mostra em detalhe um pico intenso em  $1751\text{ cm}^{-1}$  referente à



frequência de estiramento da ligação carbonílica da lactona sesquiterpênica do extrato de *I. racemosa*, e na FIG.25B observa-se um pico intenso em  $1727\text{ cm}^{-1}$ , característico de carbonilas de lactonas diterpênicas, ou seja, indicando a presença da lactona andrografolida encontrada no extrato de *A. paniculata*.



**FIGURA 25** – Espectro de IV dos extratos etanólicos de *I. racemosa*, indicando a presença da isoalantolactona (A) e do extrato de *A. paniculata* (B), indicando a presença de andrografolida: os picos intensos de frequência de estiramento em  $1751\text{ cm}^{-1}$  e  $1727\text{ cm}^{-1}$  foram utilizados para a quantificação, respectivamente.

Fonte: Adaptado de Shivali et al.<sup>62</sup>

A metodologia analítica foi validada para quantificação de lactonas totais nestes dois extratos herbais, a partir da identificação dos picos característicos ( $\nu_{\text{C=O}} = 1751\text{ cm}^{-1}$  para isoalantolactona e  $\nu_{\text{C=O}} = 1727\text{ cm}^{-1}$  para andrografolida), obtendo-se para ambos coeficiente de correlação acima de 0,99 dentro das faixas de concentração de 120 – 1142  $\mu\text{g}$  (isoalantolactona) e 140 – 825  $\mu\text{g}$  (andrografolida), limites de detecção e quantificação de LD = 1  $\mu\text{g}$  e

LQ = 10 µg para a isoalantolactona, e LD = 1,5 µg e LQ = 15 µg para a andrografolida. A faixa de recuperação da exatidão foi de 99 – 102% para a isoalantolactona e 99 – 101% para a andrografolida. Os desvios padrões relativos dos teores de recuperação da precisão (repetitividade e reprodutibilidade) foram inferiores a 1,24% para ambas as lactonas.

Com isso, o método de espectroscopia FTIR revelou ser linear, exato, preciso e específico, com baixos LD e LQ, para a quantificação de lactonas totais em extratos herbais de *I. racemosa* e *A. paniculata*.

Os resultados obtidos por FTIR ( $8,42 \mu\text{g} \pm 0,36\%$ , n=3, para a lactona andrografolida) foram comparados com os resultados obtidos pelo método de referência (espectrofotometria UV-Vis =  $8,65 \mu\text{g} \pm 0,51\%$ , n=3, para a lactona andrografolida), demonstrando que o método é prático e viável para o controle de qualidade das lactonas presentes nos extratos herbais estudados.

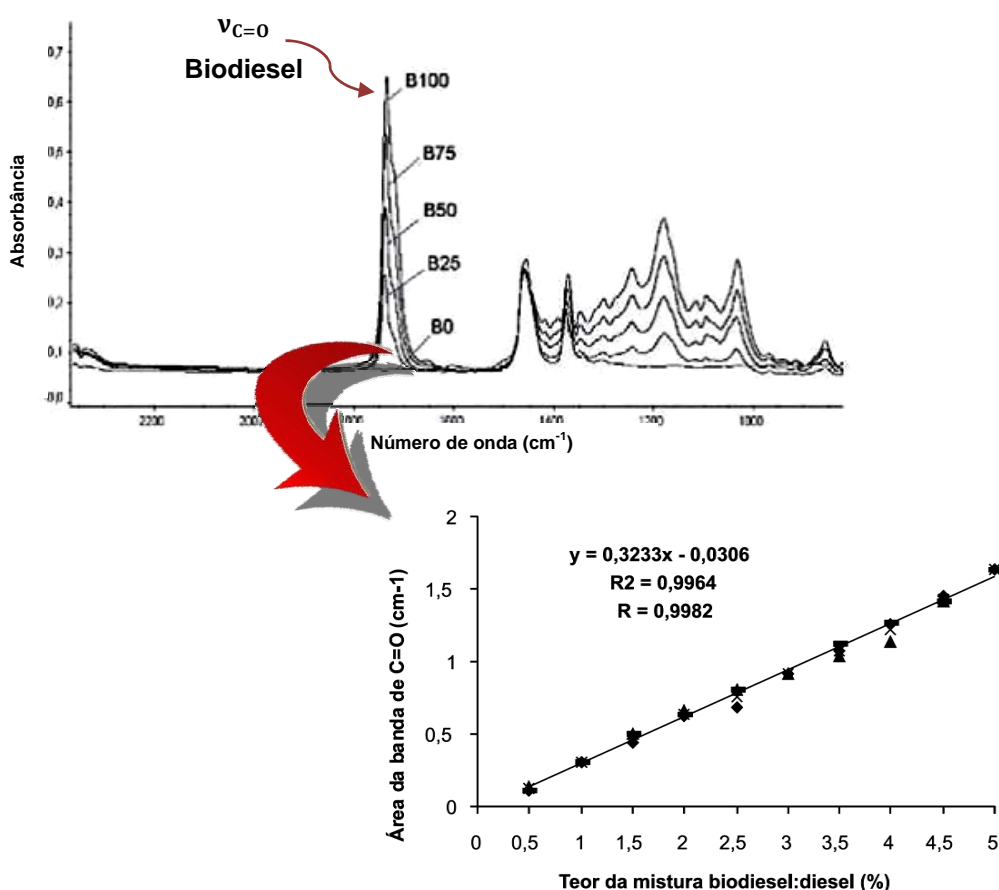
Guarieiro et al.<sup>25</sup> também desenvolveram uma metodologia analítica rápida e de baixo custo para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia no infravermelho médio. Considerado o melhor substituto para o diesel, o biodiesel pode ser misturado ao diesel em qualquer proporção, trazendo muitas vantagens ambientais, econômicas e sociais. A lei brasileira nº 11097/2005 propõe a introdução de biodiesel como matriz energética brasileira, misturado ao diesel em um percentual mínimo de 2%, logo é imprescindível a quantificação deste teor em atendimento à legislação, tanto para os vendedores quanto para consumidores finais.

Para a determinação das concentrações das misturas de biodiesel:diesel, foi utilizado um espectrofotômetro de IV da marca Nicolet, com reflectância atenuada (ATR) e porta-amostra com cristal de germânio.

A espectroscopia na região do infravermelho médio é uma técnica adequada para a quantificação de biodiesel em mistura com diesel, pois o espectro do diesel puro possui aspecto diferente dos espectros da mistura de biodiesel. Isso é esperado porque os compostos presentes no diesel são misturas de hidrocarbonetos e não possuem substâncias carboniladas, que estão presentes no biodiesel. Assim, surgem algumas regiões como opção para se desenvolver a metodologia proposta, pois substâncias carboniladas, especificamente ésteres, apresentam duas absorções características que têm

origem nos estiramentos da ligação C=O (são bastante intensas) e C-O (razoavelmente intensas).

Como o diesel não possui banda de carbonila, as bandas observadas no espectro das misturas na região entre 1750 e 1735  $\text{cm}^{-1}$  (FIG.26) são provenientes do biodiesel. Dessa forma, pode-se dizer que o método proposto é seletivo, uma vez que, apesar de a técnica de IV detectar vários sinais, existe uma banda específica que pode ser usada para quantificar o biodiesel. Pode-se observar também que, com o aumento da concentração de biodiesel na mistura biodiesel:diesel, há um aumento proporcional do tamanho da banda de C=O, resultando na curva de calibração entre absorvância da banda de C=O e teor de mistura entre biodiesel:diesel, com coeficiente de correlação  $> 0,99$ , referente à faixa de concentração de 0,5% a 5,0% de biodiesel.



**FIGURA 26** – Relação entre as áreas referente à absorvância da frequência de estiramento da ligação C=O e as concentrações das misturas biodiesel:diesel.

Fonte: Adaptada de Guarieiro et al.<sup>25</sup>

O estudo de recuperação mostrou bons resultados. O erro relativo encontrado variou de 3,0 a 6,7%, ficando abaixo de 10,0% para todas as concentrações analisadas (1,5; 2,0 e 2,5% de biodiesel) e a recuperação variou de 97,0 a 106,0%. Através desses resultados, pode-se concluir que o método de quantificação proposto apresentou uma boa recuperação (erro relativo < 10,0%), ou seja, para o valor indicado pela legislação igual a 0,02 (2,0%), o método pode gerar um desvio de determinação inferior a 0,002 (0,2%). O desvio padrão relativo variou de 3,2% a 9,1%, com um desvio médio de 6,5%, indicando uma boa precisão dos resultados.

Com isso, o desenvolvimento e a validação do método para quantificação do teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando IV médio demonstrou-se viável e prático para quantificar o teor de biodiesel na mistura com concentrações superiores a 0,1% de biodiesel.

### **3.4. Validação de método analítico**

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação<sup>65</sup>.

A validação de métodos analíticos comprova através de evidências objetivas que os requisitos para uma determinada aplicação ou uso específico são atendidos. Pode ser definida como o processo que confere validade a um método analítico, instrumento ou equipamento, cujas especificações são aceitas como corretas, conferindo confiabilidade aos resultados obtidos. Ter validado um resultado significa que o procedimento, que inclui desde as condições de operação do equipamento até toda a sequência analítica, seja aceito como correto. Para isso, estabelecem-se níveis de exigência que podem definir a aprovação do produto ou espécie em estudo. Para tanto, é fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar que os

métodos que utilizam conduzem a resultados confiáveis, que garantam qualidade, idoneidade e credibilidade de seus produtos e serviços.

Com o objetivo de confirmar que os métodos são apropriados para o uso pretendido, o laboratório deve validar:

- Métodos não normalizados;
- Métodos criados/desenvolvidos pelo próprio laboratório;
- Métodos normalizados usados fora dos escopos para os quais foram concebidos;
- Ampliações e modificações de métodos normalizados.

O processo de validação de um método deve estar descrito em um procedimento e os estudos para determinar os parâmetros de validação devem ser realizados com equipamentos e instrumentos dentro das especificações, funcionando corretamente e adequadamente calibrados. Do mesmo modo, o responsável pela realização dos estudos deve ser competente na área e precisa ter conhecimento suficiente sobre o trabalho, sendo capaz de tomar as decisões apropriadas durante a realização do mesmo.

A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento.

Vários artigos e revisões têm sido publicados a respeito de validação de métodos analíticos, descrevendo definições, procedimentos, parâmetros e estratégias de validação. Dentro do âmbito geral de validação de métodos, é possível distinguir dois tipos:

- I. **Validação no laboratório** (*in house validation*): consiste nas etapas de validação dentro de um único laboratório, seja para validar um método novo que tenha sido desenvolvido localmente ou para verificar se um método adotado de outras fontes está bem aplicado. É utilizada nas etapas preliminares do desenvolvimento de uma metodologia e na publicação de artigos para revistas científicas, em que são avaliadas todas as

características de desempenho da validação da metodologia, porém não se verifica a sua reprodutibilidade. Pode-se considerar essa etapa como sendo preliminar à validação completa (*full validation*).

- II. **Validação completa** (*full validation*): envolve todas as características de desempenho e, além disso, um estudo interlaboratorial utilizado para verificar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz em vários laboratórios, estabelecendo a reprodutibilidade da metodologia e a incerteza expandida associada à metodologia como um todo. Só assim a metodologia pode ser aceita como uma metodologia oficial para uma determinada aplicação. Protocolos internacionalmente aceitos têm sido estabelecidos para a validação completa, mais precisamente o Protocolo Harmonizado Internacional<sup>70</sup> e o procedimento ISO (*International Organization for Standardization*). Estes protocolos requerem um número mínimo de laboratórios e materiais testes para serem inclusos no estudo interlaboratorial para validação completa do método analítico. No Brasil, os estudos de comparações interlaboratoriais são coordenados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), através do Programa Brasileiro de Metrologia em Química (PBMQ).

Atualmente, para ter sua competência técnica verificada, os laboratórios que executam as análises devem submeter-se a um credenciamento de um órgão vigente de âmbito nacional ou internacional.

No Brasil, há duas agências credenciadoras para verificar a competência de laboratórios de ensaios, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Esses órgãos disponibilizam documentos para o procedimento de validação de métodos analíticos, respectivamente, a Resolução ANVISA RE nº 899<sup>(66)</sup>, de 29/05/2003, e o documento INMETRO<sup>42</sup> DOQ-CGCRE-008, de julho de 2011, utilizado como um guia orientativo.

É importante esclarecer que resoluções são documentos com poder de lei e que devem ser obedecidas, enquanto guias são documentos que sugerem uma linha a ser seguida e são, portanto, abertos para interpretações. Os guias

são recomendações e, por isso, intencionalmente vagos para deixar aos analistas a flexibilidade de adaptá-los de acordo com o método a ser usado.

Os parâmetros de validação que devem estar claramente especificados no procedimento documentado<sup>42</sup> são demonstrados abaixo:

- Seletividade;
- Linearidade/Faixa linear;
- Limite de detecção (LD);
- Limite de quantificação (LQ);
- Exatidão/tendência/recuperação;
- Precisão (repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade);
- Robustez.

Estes parâmetros de validação<sup>42</sup> podem variar de acordo com o tipo de ensaio, conforme a TAB.6.

**TABELA 6 – Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio**

Parâmetros	Tipo de ensaio			
	Qualitativo	Determinação do analito em maior teor <sup>(*)</sup>	Análise de elementos menores e traços <sup>(**)</sup>	Propriedades físicas
Precisão	-	✓	✓	✓
Seletividade	✓	✓	✓	✓
Exatidão/Tendência/Recuperação	-	✓	✓	✓
Limite de Detecção (LD)	✓	-	✓	-
Limite de Quantificação (LQ)	-	-	✓	-
Linearidade/Faixa linear	✓	✓	✓	✓
Robustez	✓	✓	✓	✓

<sup>(\*)</sup> Dependendo da faixa de concentração do analito pode não ser necessária a determinação dos limites de detecção e de quantificação, por exemplo: determinação de sacarose em balas e determinação do teor de gordura em carnes. Outro exemplo: componentes com concentração entre 1 a 100%.

<sup>(\*\*)</sup> São considerados como de menor teor concentrações entre 0,01 a 1% e elementos traços são aqueles em concentração abaixo de 0,01%

Fonte: Adaptada de INMETRO<sup>42</sup>

### 3.4.1. Parâmetros de desempenho analítico

#### 3.4.1.1. Seletividade

A seletividade de um método analítico depende de quanto esta metodologia é indiferente à presença de interferentes da matriz na determinação do analito, ou seja, é a capacidade do método de discriminação entre a substância a ser analisada e substâncias análogas. A verificação da seletividade do método deve ser realizada a partir da comparação entre os sinais advindos do processamento da matriz, do extrato da matriz fortificado e do analito<sup>67</sup>.

Técnicas de confirmação devem ser utilizadas para a comprovação do analito, como o acréscimo de padrão em métodos espectrométricos, tempo de retenção em diferentes colunas cromatográficas, adição de substâncias que eliminam interferentes, uso de isômeros semelhantes, entre outras.

O analito de interesse deve ter o sinal analítico isento de interferências que possam levar à identificação incorreta ou dar margem de não confiabilidade ao resultado quantitativo.

#### 3.4.1.2. Linearidade

A linearidade dos métodos analíticos quantitativos é a capacidade do método de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. Essa correlação pode ser expressa matematicamente como uma equação de reta denominada curva analítica. A estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear<sup>65,67,68</sup>. A equação de reta que descreve uma curva analítica pode ser expressa pela EQ.11.



$$y = ax + b$$

**EQUAÇÃO (11)**

- **y** = resposta medida (altura ou área do pico);
- **x** = concentração do analito;
- **a** = coeficiente angular (inclinação da curva);
- **b** = coeficiente linear (intersecção da curva com o eixo y).

A partir da regressão linear, além dos coeficientes de regressão **a** e **b**, também é possível calcular o coeficiente de correlação (*r*). Este parâmetro permite avaliar a qualidade da curva obtida, pois, quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. A ANVISA<sup>66</sup> recomenda um coeficiente de correlação maior ou igual a 0,990 e o INMETRO<sup>42</sup>, valores acima de 0,90.

Outra forma de se avaliar a linearidade da curva analítica é por meio do cálculo dos resíduos estatísticos, isto é, medidas de quanto as áreas teóricas se afastam das áreas experimentais. Para isso, calculam-se as diferenças entre os valores teóricos e experimentais (resíduos estatísticos) e constrói-se um gráfico dos resíduos estatísticos versus concentração teórica. Para validar a curva analítica, os resíduos estatísticos devem estar distribuídos de forma aleatória entre valores positivos e negativos, não apresentando nenhuma tendência.

### 3.4.1.3. Limite de detecção (LD)

O Limite de Detecção é definido como o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método proposto com 95% ou 99% de confiança (utilizando o valor de t-Student)<sup>42,67</sup> e pode ser calculado conforme a EQ.12.

$$LD = \bar{X} + ts$$

**EQUAÇÃO (12)**

$\bar{X}$  = Média dos valores dos brancos da amostra;

t = Distribuição de Student para 99% de confiança para n-1;

s = desvio padrão amostral dos brancos do padrão.

#### 3.4.1.4. Limite de quantificação (LQ)

O Limite de Quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão. O LQ pode ser considerado como a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco com analito mais 5, 6 ou 10 desvios padrões<sup>42,67</sup>, conforme a EQ.13.

$$\text{LQ} = \bar{X} + 10s \quad \text{EQUAÇÃO (13)}$$

$\bar{X}$  = Média dos valores dos brancos da amostra;

$s$  = desvio padrão amostral dos brancos do padrão.

#### 3.4.1.5. Exatidão

A exatidão de um método é definida como a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro, ou seja, traduz a concordância dos valores experimentais com o valor verdadeiro, indicando a existência ou não de erro sistemático (aumento do Desvio Padrão Relativo – DPR – EQ.15)<sup>67</sup>. Como exemplo de situações que podem gerar erros sistemáticos tem-se: a troca de amostra controle, valor incorreto de padrão, reagentes mal preparados, variação de temperatura, variação no tempo de reação, leituras em comprimentos de onda diferentes do recomendado, modificação dos reagentes por deterioração, entre outros.

Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método<sup>69</sup> são:

- **Materiais de Referência Certificados (MCR):** são materiais acompanhados de um certificado que possui o valor de concentração de uma dada substância ou outra grandeza para cada parâmetro e uma incerteza associada. Os valores da média e da estimativa do desvio padrão obtidos pelo laboratório para uma série de replicatas da mesma amostra padrão devem ser comparados com os valores certificados do material de referência para verificar a exatidão do método.

- **Comparação de Métodos:** consiste na comparação entre resultados obtidos empregando-se o método em desenvolvimento e os resultados conseguidos através de um método de referência, avaliando-se o grau de proximidade entre os resultados obtidos pelos dois métodos, ou seja, o grau de exatidão do método testado em relação ao de referência.
- **Ensaio de Recuperação:** é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada. Ela deve ser avaliada na faixa de concentração esperada para o composto de interesse, pois a dispersão dos resultados tende a aumentar com a diminuição da concentração.

Segundo a ANVISA<sup>66</sup> e a ICH<sup>70</sup> é necessário um mínimo de nove determinações, envolvendo um mínimo de três níveis de concentração, para a determinação da exatidão. A recuperação analítica pode ser calculada utilizando-se a EQ.14.

$$R(\%) = \left( \frac{C_1}{C_2} \right) \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO (14)}$$

- $C_1$  = concentração do analito observada (medida);
- $C_2$  = concentração do analito esperada.
- **Adição Padrão:** este método é usado quando for difícil ou impossível obter uma amostra testemunha, ou seja, a matriz sem a substância de interesse. No método de adição padrão, quantidades conhecidas da substância de interesse são adicionadas em diferentes níveis em uma amostra que já contenha quantidades desconhecidas da substância, antes do procedimento de preparo da amostra.

#### 3.4.1.6. Precisão

A precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras

semelhantes ou padrões, em condições definidas. A precisão é avaliada usualmente pela estimativa do desvio padrão absoluto (DP) e através da estimativa do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV), que é o desvio padrão expresso como porcentagem da média<sup>42,68</sup> (EQ.15).

$$\text{DPR}(\%) \text{ ou } \text{CV}(\%) = \left( \frac{\text{DP}}{\bar{x}} \right) \times 100$$

**EQUAÇÃO (15)**

- **DP** = desvio padrão;
- $\bar{x}$  = média aritmética das medições.

A precisão é normalmente determinada para condições específicas de medição, de forma que é geralmente expressa em termos de:

- **Repetitividade:** grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando, efetuadas sob as mesmas condições de medição, que compreendem um mesmo procedimento de extração, mesmo analista, mesmo instrumento, mesmo local e repetições em um curto espaço de tempo. Segundo o INMETRO<sup>42</sup>, para se determinar a repetitividade de um método é necessário realizar sete ou mais repetições para o cálculo do DPR (%).
- **Precisão Intermediária:** refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando-se o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo-se exatamente as condições a variar (uma ou mais), como diferentes condições ambientais, diferentes analistas ou diferentes equipamentos.
- **Reprodutibilidade:** grau de concordância entre medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas de medição, como mudança de laboratórios, operadores e equipamentos. A reprodutibilidade não é avaliada em validações rotineiras realizadas em um único laboratório, sendo obtida

quando um laboratório busca a verificação do desempenho dos seus métodos em relação aos dados de validação obtidos por meio de comparações interlaboratoriais.

#### **3.4.1.7. Robustez**

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta frente a pequenas variações. Um método é robusto quando ele se revela praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando está sendo executado<sup>42,67</sup>. Estudos de robustez aplicam-se a todas as condições experimentais que possam, na prática, estar sujeitas a variações como, por exemplo, a estabilidade dos reagentes, composição da amostra, pH, temperatura, entre outras. Destaca-se que é importante conhecer qualquer alteração que possa afetar os resultados analíticos.

Para determinar a robustez de um método de ensaio, pode-se recorrer ao teste de Youden<sup>67</sup>.

Trata-se de um teste que permite não só avaliar a robustez do método, como também ordenar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência de cada uma dessas variações. Convém salientar que, quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança deste relacionado à sua precisão.

Neste método são realizados oito ensaios separados para determinar os efeitos da variação de sete diferentes etapas do procedimento analítico. As oito medições podem ser realizadas em uma ordem aleatória. Para a determinação da robustez, denominam-se os fatores nominais por letras maiúsculas, de A a G, e a variação, por letra minúsculas correspondentes<sup>42,67</sup>. Prepara-se uma tabela de matrizes de fatores idêntica à TAB.7 para se determinar a robustez do método.

TABELA 7 – Matriz de fatores para determinação da robustez

Valor do fator	Combinação ensaiada							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A ou a	A	A	A	A	a	a	a	a
B ou b	B	B	b	b	B	B	b	b
C ou c	C	c	C	c	C	c	C	c
D ou d	D	D	d	d	d	d	D	D
E ou e	E	e	E	e	e	E	e	E
F ou f	F	f	f	F	F	f	f	F
G ou g	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	s	t	u	v	w	x	y	z

Fonte: Adaptada de INMETRO<sup>42</sup>

Se a combinação 1 for ensaiada, o resultado será s. Se a combinação 2 for ensaiada, será t, e assim sucessivamente até que todas as oito combinações tenham sido ensaiadas. Para se determinar a variação de um fator, selecionam-se os quatro valores correspondentes às letras maiúsculas e as quatro minúsculas e comparam-se as médias dos dois grupos. Por exemplo, ao calcular as alterações de C para c, usar os resultados:

$$\left( \frac{s + u + w + y}{4} \right)$$

Resultado da combinação  
ensaiada letras maiúsculas (C)

$$\left( \frac{t + v + x + z}{4} \right)$$

Resultado da combinação  
ensaiada letras minúsculas (c)

No caso acima, o efeito do fator C/c será conforme a EQ.16:

$$\text{Efeito C/c} = \left( \frac{s + u + w + y}{4} \right) - \left( \frac{t + v + x + z}{4} \right) \quad \text{EQUAÇÃO (16)}$$

## 4 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais e equipamentos

#### 4.1.1. Reagentes

- Padrão de  $U_3O_8$  – material de referência certificado para 18 elementos de impurezas contidas no  $U_3O_8$  (série CRM 123-7) – *New Brunswick Laboratory* (NBL) (Anexo A);
- Solução padrão de Urânio 1000 ppm ( $1000 \text{ mg L}^{-1} \pm 7 \text{ mg L}^{-1}$ ) em matriz  $HNO_3$  5% para ICP – Lote F10D671L – SpecSol;
- Soluções padrão para ICP utilizados na quantificação dos elementos referentes as impurezas na matriz de urânio (TAB.8).

**TABELA 8** – Elementos para quantificação de impurezas na matriz de urânio

Elemento	Concentração ( $\text{mg L}^{-1} \pm \text{mg L}^{-1}$ )	Matriz
Ag	$1002 \pm 6$	5% $HNO_3$ (v/v)
Al	$1005 \pm 6$	3% $HNO_3$ (v/v)
B	$1001 \pm 5$	$H_2O$
Ca	$1002 \pm 2$	0,1% $HNO_3$ (v/v)
Co	$1003 \pm 5$	3% $HNO_3$ (v/v)
Cr	$1002 \pm 4$	2% $HNO_3$ (v/v)
Cu	$1003 \pm 5$	3% $HNO_3$ (v/v)
Fe	$999 \pm 4$	2% $HNO_3$ (v/v)
K	$1003 \pm 4$	0,1% $HNO_3$ (v/v)
Mg	$1001 \pm 5$	0,1% $HNO_3$ (v/v)
Mn	$999 \pm 4$	3% $HNO_3$ (v/v)
Mo	$1001 \pm 5$	$H_2O/NH_4OH$
Ni	$1002 \pm 4$	2% $HNO_3$ (v/v)
P	$1001 \pm 4$	$H_2O$
Si	$1001 \pm 5$	$HNO_3/HF$
Ti	$1002 \pm 4$	2% $HNO_3/HF$ (v/v)
Th	$1000 \pm 2$	2% $HNO_3$ (v/v)
V	$1000 \pm 5$	2% $HNO_3$ (v/v)
W	$1003 \pm 5$	0,2% $HNO_3/2\% HF$ (v/v)
Zn	$999 \pm 4$	2% $HNO_3$ (v/v)
Zr	$999 \pm 2$	2% $HNO_3$ (v/v)

- Hexano P.A. (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) – CRQ;
- Tetracloreto de carbono P.A. (CCl<sub>4</sub>) – VETEC;
- Ácido Nítrico 65% P.A. (HNO<sub>3</sub>) – IMPEX;
- Fosfato de tributila 99% (TBP) – VETEC;
- Sulfato de Sódio Anidro P.A. (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – Dinâmica;
- Brometo de Potássio (KBr) – Uvasol para espectroscopia por IV – MERCK.

#### 4.1.2. Equipamentos e insumos

- Espectrofotômetro de infravermelho FTIR-8400 – Shimadzu;
- Prensa hidráulica e acessórios para pastilhamento;
- Porta-amostra para pastilhas de KBr;
- Cella líquida desmontável com janelas espectrais de KRS-5 (TlBr/TlI) e NaCl e espaçadores de 0,025 mm e 0,050 mm;
- Espectrômetro de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Induzido (ICP-OES) – Spectroflame Modula – SpectroSulamericana;
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) Bruker – modelo S8 TIGER;
- Porta-amostras para líquidos com filme de poliestireno (para análises por FRX);
- Agitador túrbula;
- Tubos tipo Falcon não estéreis – volume 50 mL;
- Funis de separação (volumes de 250 mL, 500 mL e 1 L);
- Balança analítica;
- Deionizador Millipore Direct-Q™ 5;
- Mufla;
- Cadinhos de platina;
- Dessecadores;
- Capelas químicas de exaustão com filtros e lavador de gases.



## 4.2. Métodos analíticos

### 4.2.1. Análise por espectroscopia no FTIR

O desenvolvimento da metodologia de quantificação de urânio foi realizado no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR-8400 da Shimadzu. As condições operacionais do equipamento estão descritas na TAB.9.

**TABELA 9 – Condições operacionais do FTIR-8400**

Parâmetro	Condição
Resolução	4 cm <sup>-1</sup>
Scans	16
Faixa espectral	4000 – 400 cm <sup>-1</sup>
Modo de leitura	Absorção
Apodização	Happ-Genzel
Temperatura ambiente	≤ 25 °C
Umidade relativa do ar	≤ 65%

#### 4.2.1.1. Software utilizado no equipamento FTIR-8400 Shimadzu

O espectrofotômetro FTIR-8400 Shimadzu opera com o software Hyper-IR que apresenta algumas funções para análise quantitativa, tais como: curva de calibração *one-point* (amostra versus um padrão analítico), curva de calibração *multipoint* (leitura de diversos padrões analíticos) e análise multivariada<sup>71</sup>.

Especificamente neste estudo foi utilizado o modo de calibração *multipoint* para obtenção das curvas analíticas, equações da reta ( $y = a + bx$ ), coeficientes de correlação ( $r$ ) e cálculos das concentrações de urânio dos padrões analíticos utilizados na validação e das amostras de processo (estudo intralaboratorial).

#### 4.2.1.2. Calibração do espectrofotômetro FTIR-8400 Shimadzu

A calibração do equipamento FTIR-8400 Shimadzu é realizada diariamente com filme de poliestireno, antes da utilização do referido equipamento, de acordo com as instruções do software Hyper-IR, na qual ao final gera-se um relatório de calibração<sup>71</sup>, conforme Anexo B.

#### 4.2.1.3. Preparação das amostras para análise por espectroscopia no FTIR

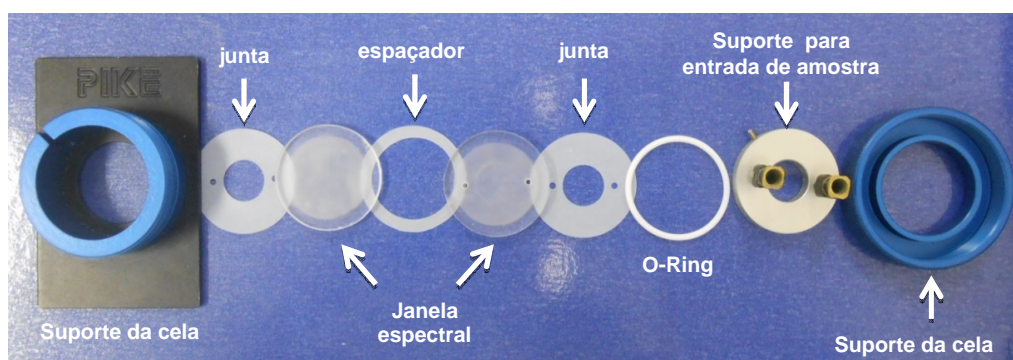
Nos estudos preliminares de desenvolvimento metodológico, foram testadas duas formas de suporte do analito (urânio) em estudo:

- I. Cella líquida desmontável com janelas espectrais de NaCl e KRS-05, utilizando espaçadores de 0,025 mm e 0,050 mm;
- II. Pastilhamento do analito em KBr nível espectroscópico (pressão de ~ 23 – 24 toneladas).

Os procedimentos para utilização dessas duas formas são descritos com detalhes nos itens abaixo.

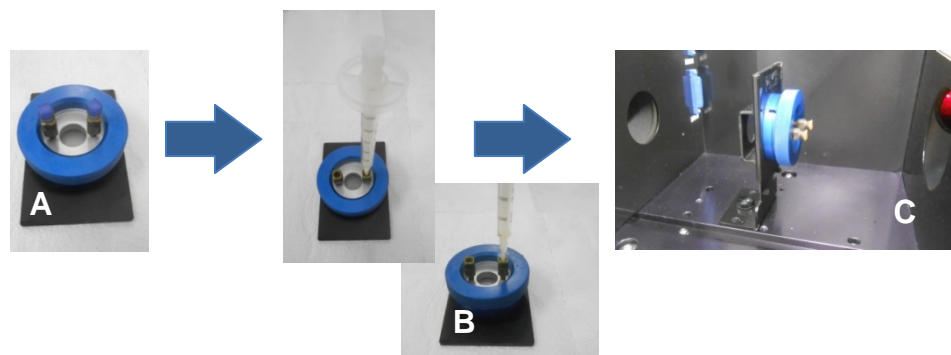
##### 4.2.1.3.1. Cella líquida desmontável

Uma das formas de suporte para leitura do urânio em FO no espectrofotômetro de infravermelho foi a utilização da cela líquida desmontável com janelas espectrais de NaCl e KRS-5 (TlBr/TlI), com espaçadores de 0,025 mm e 0,050 mm. A FIG.27 apresenta os componentes desta cela líquida.



**FIGURA 27** – Cella líquida desmontável. Fonte: Elaborada pela autora

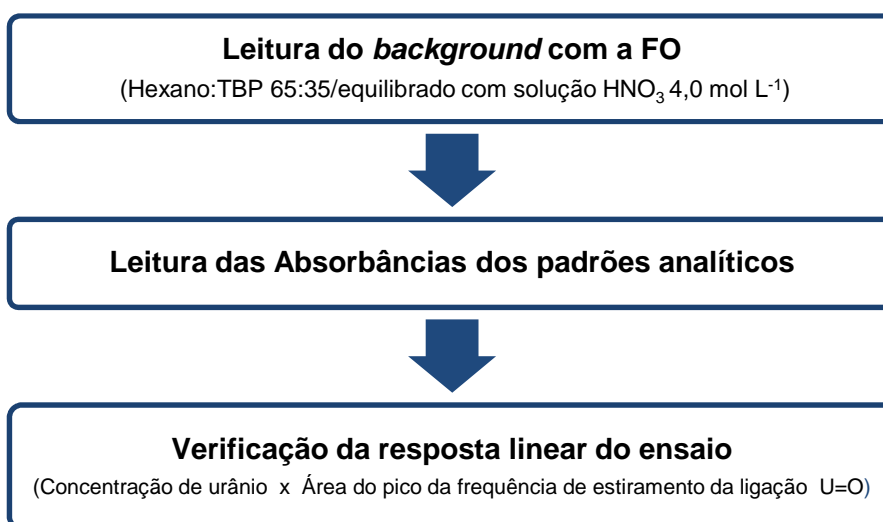
Montando-se os componentes acima, origina-se a cela líquida (FIG.28A), na qual com o auxílio de uma microsseringa de 125  $\mu\text{L}$  são inseridos o branco dos padrões (Hexano/TBP, equilibrado em  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e os padrões de urânio em FO (FIG.28B). Posteriormente, a cela é colocada no porta-amostra do espectrofotômetro de infravermelho para realizar a leitura da absorbância (FIG.28C).



**FIGURA 28** – Cela líquida para espectrofotômetro de infravermelho.

Fonte: Elaborada pela autora

O procedimento geral utilizado para se realizar este estudo consiste na inserção da FO na cela líquida para se obter o *background* da amostra. Após isso, os padrões em FO são inseridos em ordem crescente de concentração, lavando-se a cela líquida a cada troca de padrão, uma vez com FO e três vezes com a solução do próximo padrão a ser analisado, conforme descrito no fluxograma da FIG.29.



**FIGURA 29** – Procedimento geral de leitura dos brancos e padrões de urânio na matriz em FO

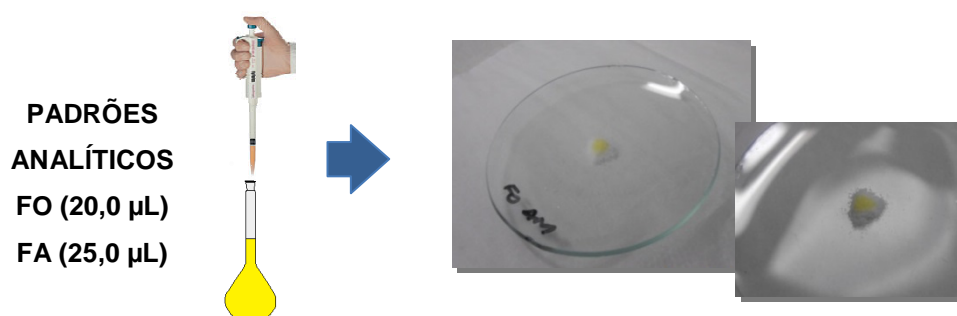
No caso da janela espectral de NaCl, houve a necessidade de se desenvolver um procedimento de polimento do cristal, conforme descrito abaixo:

- Primeiramente utilizou-se o pano de polimento DP-Plan com pasta poli diamantada de 15  $\mu\text{m}$  e posteriormente de 6  $\mu\text{m}$ ;
- Em seguida, utilizou-se o pano de polimento DP-DUR com suspensão diamantada a óleo de 30  $\mu\text{m}$ ;
- Para finalização, utilizou-se o pano de polimento DP-DUR com pasta poli diamantada de 6  $\mu\text{m}$ ;
- Ao final de cada polimento as janelas espectrais são limpas com lenço de papel embebido com  $\text{CHCl}_3$  (clorofórmio).

#### 4.2.1.3.2. Pastilhamento em KBr

Abaixo é descrito o procedimento para pastilhamento em KBr dos brancos e das soluções padrão de urânio, tanto na matriz em FA quanto em FO, utilizado neste estudo:

- Para cada padrão analítico e branco de padrão pesam-se em um vidro de relógio 100,0 mg de KBr nível espectroscópico;
- Com uma micropipeta transferem-se 20,0  $\mu\text{L}$  (padrão/branco de padrão em FO) ou 25  $\mu\text{L}$  (padrão/ branco de padrão em FA) de forma que o volume fique retido apenas no KBr (FIG.30). Esse volume transferido é pesado em balança analítica;



**FIGURA 30** – Amostra de urânio em FO ou FA retido no KBr para posterior pastilhamento. Fonte: Elaborada pela autora

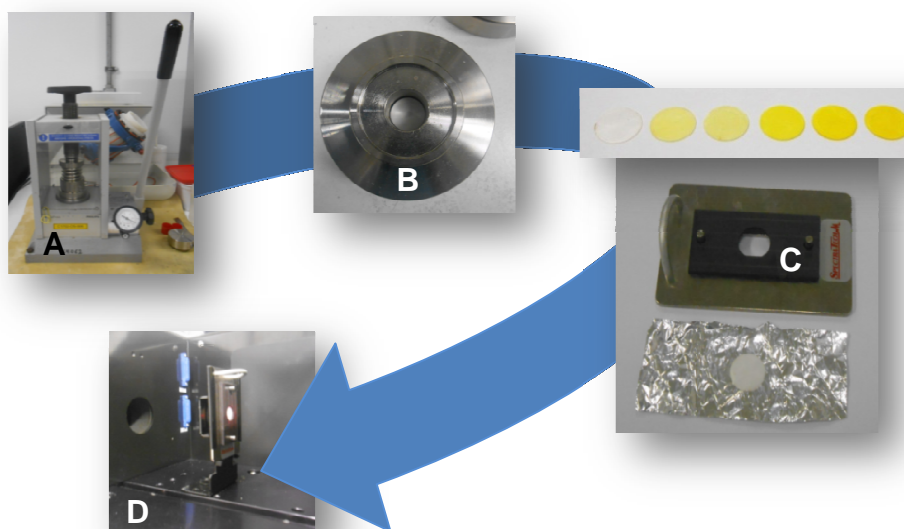
- Os padrões analíticos e brancos dos padrões incorporados ao KBr são colocados em uma estufa com temperatura de 110 °C por 24 horas;
- Após a etapa de evaporação da água (no caso da matriz em FA) e do solvente (matriz em FO), as amostras são retiradas da estufa e colocadas em dessecador;
- O KBr impregnado com urânio é transferido para um almofariz e macerado para homogeneização (FIG.31);



**FIGURA 31** – Maceramento e homogeneização das amostras em KBr.

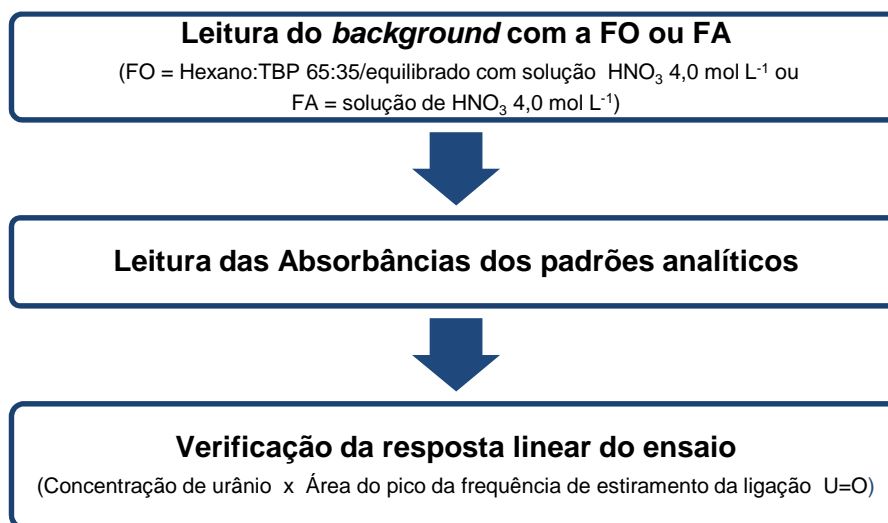
Fonte: Elaborada pela autora

- A transferência do pó para o suporte de pastilhamento é de forma quantitativa;
- O suporte é colocado em uma prensa hidráulica (FIG.32A), aplicando-se uma pressão de 23 toneladas por 5 minutos (tempo determinado experimentalmente);
- A pastilha formada (FIG.32B) é colocada no porta-amostra (FIG.32C) para a leitura de absorção no espectrofotômetro de infravermelho (FIG.32D).



**FIGURA 32** – Processo de pastilhamento em KBr e leitura no espectrofotômetro IV. Fonte: Elaborada pela autora

O procedimento geral utilizado para a realização das leituras de absorvância deste estudo está descrito abaixo, no fluxograma da FIG.33.



**FIGURA 33** – Procedimento geral de leitura dos brancos e padrões de urânio na matriz em FO e FA

#### 4.2.2. Solução padrão primário de Nitrato de Uranilo (NTU)

##### 4.2.2.1. Abertura do material de referência – $U_3O_8$

Em béquer de forma alta (250 mL) pesou-se uma massa de  $U_3O_8$  referente à concentração final de padrão a ser estudada. A abertura de cada padrão foi realizada adicionando-se inicialmente 1 mL de água deionizada ao pó de  $U_3O_8$  para umidificar o sólido e, após esse procedimento, adicionam-se 30 mL de  $HNO_3$  65%. A amostra é então colocada imediatamente sobre chapa de aquecimento a uma temperatura de 260 °C. A reação inicia-se de imediato, produzindo intensos vapores amarelos, e logo se coloca um vidro de relógio deixando o béquer semi-tampado. O  $HNO_3$  65% apresenta ponto de ebulição de 121 °C, portanto na temperatura de ataque químico de 250 °C há a diminuição de volume de  $HNO_3$  no meio reacional, o que é desejado. A reação cessa quando é observada uma solução límpida e amarela intensa. Se partículas visíveis de  $U_3O_8$  permanecerem no fundo do béquer, adicionar lentamente, gota a gota,  $H_2O_2$  30%, até se observar a solubilização completa do óxido. Levar a solução praticamente até a secura. Após resfriamento a temperatura ambiente, adicionar

gradativamente  $\text{HNO}_3$  65%, referente à molaridade final que se deseja obter em cada padrão de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Verter gradativamente e quantitativamente a solução em um balão volumétrico. Acertar o menisco com água destilada e agitar vigorosamente<sup>41</sup>.

#### 4.2.2.2. Preparação da solução padrão primário de NTU

- A partir do padrão primário de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (NBL, CRM 123-7), pesou-se em um béquer de 100 mL, 11,7925 g de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (1 grama de  $\text{U}_3\text{O}_8$  apresenta 0,848 g de urânio, conforme certificado do padrão de referência – Anexo A);
- Efetuou-se a abertura ácida deste padrão, utilizando-se  $\text{HNO}_3$  (acidez final da solução =  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ );
- Avolumou-se o conteúdo da abertura em um balão volumétrico previamente pesado de volume nominal de 100 mL;
- Pesou-se o volume desta solução;
- Determinou-se a densidade absoluta desta solução de padrão primário, a partir de um balão volumétrico calibrado com volume aferido de 25,008 mL;
- Calculou-se a concentração real da solução de padrão primário ( $C = 86,06 \pm 0,09 \text{ g L}^{-1}$ );
- A solução de padrão primário de NTU foi armazenada em baixa temperatura ( $5^\circ - 10^\circ \text{C}$ ).

#### 4.2.2.4. Preparação dos padrões analíticos de NTU

- Utilizando-se 6 balões volumétricos de 10 mL, previamente pesados, foram preparados os padrões analíticos para o estudo de desenvolvimento e posterior validação analítica, de acordo com a TAB.10.

**TABELA 10** – Padrões de NTU para desenvolvimento e validação analítica

<b>Padrão</b>	<b>Volume de solução padrão primário de NTU** (mL)</b>	<b>Padrão analítico [U] (g L<sup>-1</sup>)</b>
Branco*	0	<b>0</b>
P1	0,58	<b>5,36</b>
P2	1,16	<b>10,44</b>
P3	2,32	<b>20,97</b>
P4	3,49	<b>31,50</b>
P5	4,65	<b>41,61</b>
P6	5,81	<b>51,24</b>

\*Branco do padrão = Solução de HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup>;

\*\*Solução Padrão Primário de NTU = C<sub>calculada</sub> = 86,06 ± 0,09 g L<sup>-1</sup>

- Registrou-se a massa do volume de padrão de primário transferido para cada balão volumétrico;
- Avolumaram-se os balões com solução de HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup>;
- Registrou-se a massa de solução contida em cada balão volumétrico avolumado;
- Homogeneizaram-se os padrões analíticos;
- Os padrões analíticos foram armazenados em baixa temperatura (5° – 10 °C).

#### **4.2.3. Extração Líquido-Líquido da solução padrão primário de NTU**

##### **4.2.3.1. Procedimento geral de Extração Líquido-Líquido**

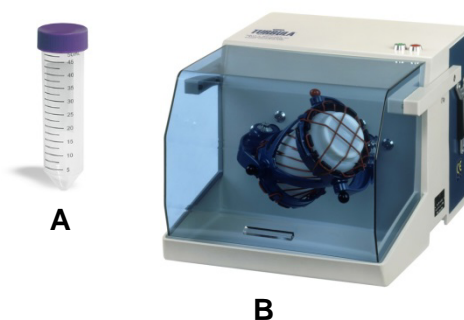
- Em um funil de separação pipetou-se o solvente (hexano) e o complexante (TBP – fosfato de tributila) na proporção previamente estabelecida pelo experimento;
- Agitou-se por 10 minutos. Esta mistura foi equilibrada com solução de HNO<sub>3</sub>, cuja concentração é idêntica à concentração deste ácido na solução de NTU a ser extraída;
- Adicionou-se à FO igual volume de solução de HNO<sub>3</sub>, agitando-se a mistura por 15 minutos;



- Após a separação das fases, a FA é desprezada e a FO está pronta para ser utilizada nos estudos de extração. Ao final do processo, secou-se a mistura orgânica com o agente secante  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sulfato de sódio anidro), filtrando-se posteriormente<sup>41,72</sup>.

#### 4.2.3.2. Procedimento geral de Extração Líquido-Líquido

Para os ensaios de extração do NTU foram utilizados tubos cônicos do tipo Falcon, com capacidade volumétrica de 50 mL (FIG.34A). A escolha desse tipo de tubo, em vez da utilização de funis de separação, deve-se ao fato de que em um desenvolvimento metodológico é preciso levar em consideração o grande número de ensaios. Com isso, optou-se por uma forma eficaz e produtiva, no sentido de se realizar rapidamente inúmeros ensaios de uma só vez, utilizando-se tubos cônicos do tipo Falcon e um agitador túrbula (FIG.34B), o que agilizou as extrações apresentadas neste trabalho.

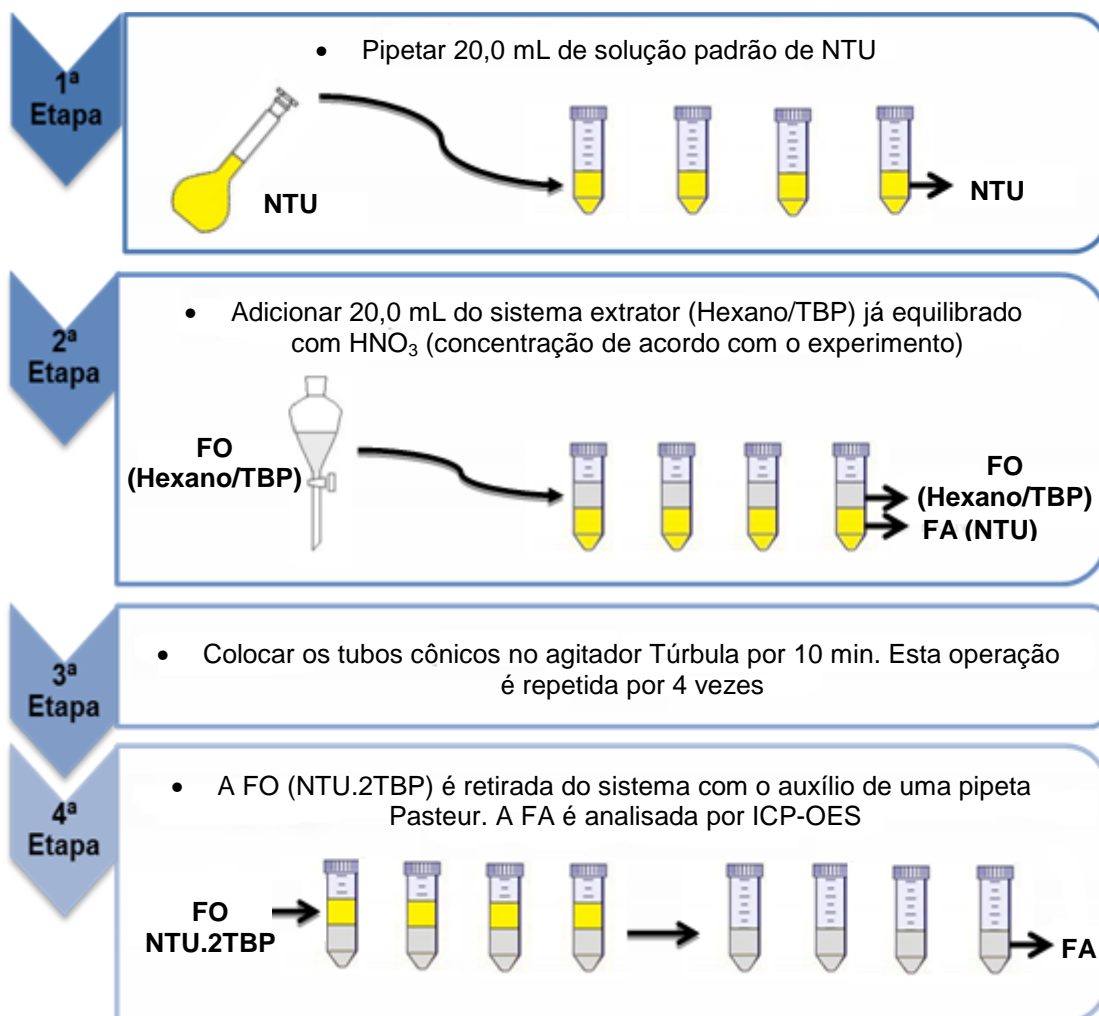


**FIGURA 34** – (A) Tubo cônico tipo Falcon – 50 mL; (B) Agitador túrbula.

Fonte: Elaborada pela autora

Dentro do recipiente de mistura do agitador túrbula, é possível colocar até 4 tubos cônicos, que são fixados em um suporte de espuma ao fundo do recipiente; e o conjunto de tubos é acolchoado por plástico bolha, a fim de se garantir a estabilização dos tubos no momento do processo de agitação.

A FIG.35 demonstra o preparo das amostras para os ensaios de ELL, bem como o procedimento em si.



**FIGURA 35** – Etapas do procedimento de ELL do urânio em Hexano/TBP equilibrado com solução de  $\text{HNO}_3$ . Fonte: Elaborada pela autora

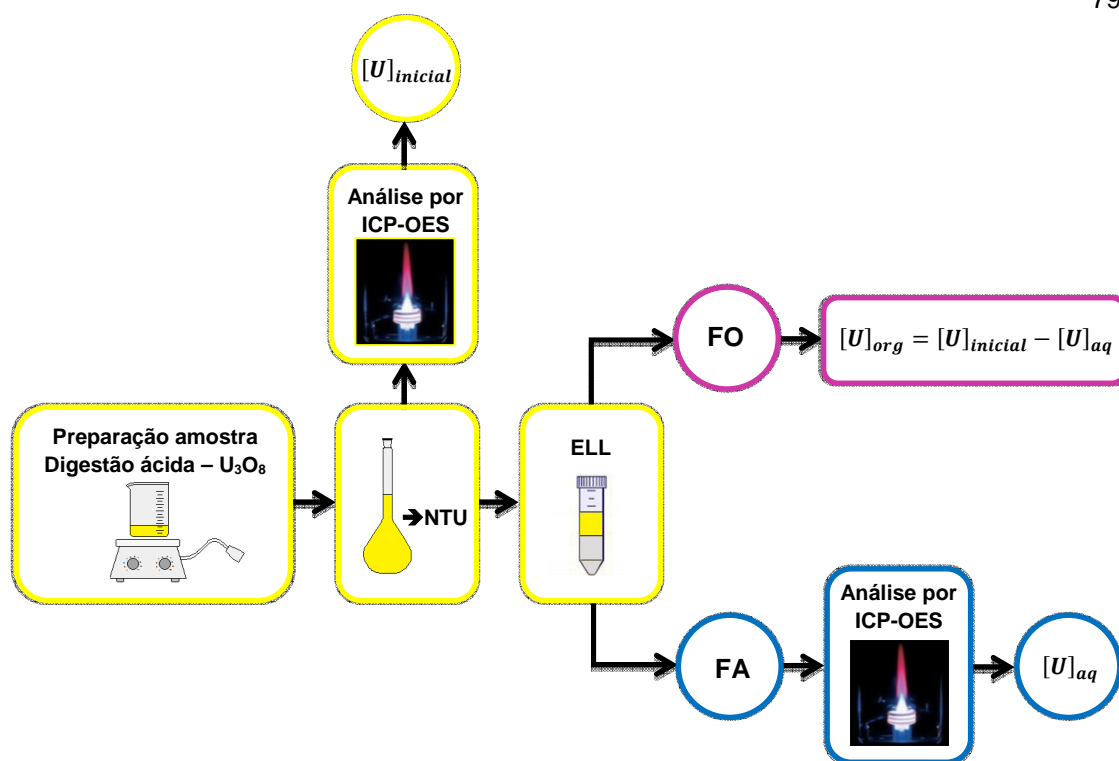
#### 4.2.4. Determinação da concentração de urânio remanescente na FA para cálculo da Eficiência da Extração (E)

Calculando-se a concentração de urânio remanescente na FA ( $[U]_{\text{aq}}$ ), pode-se calcular a Eficiência da Extração (E) pela EQ.17.

$$E = \frac{[U]_{\text{inicial}} - [U]_{\text{aq}} \times 100}{[U]_{\text{inicial}}}$$

**EQUAÇÃO (17)**

Experimentalmente a concentração inicial de urânio ( $[U]_{\text{inicial}}$ ) e remanescente na FA ( $[U]_{\text{aq}}$ ) foram determinadas por ICP-OES<sup>73</sup>, de acordo com o esquema da FIG.36.



**FIGURA 36** – Determinação experimental da  $[U]_{org}$  e  $[U]_{aq}$  para cálculo de urânio remanescente na FA e Eficiência da Extração (E). Fonte: Elaborada pela autora

#### 4.2.4.1. Análises por Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Induzido (ICP-OES)

A quantificação de urânio remanescente nas fases aquosas, provenientes dos ensaios de otimização da ELL, foi realizada no equipamento ICP-OES Spectroflame Modula – SpectroSulamericana, de acordo com as condições descritas<sup>73</sup> na TAB.11.

**TABELA 11** – Condições operacionais do ICP-OES modelo SPECTRO

Parâmetro	Condição
Gerador de rádio frequência	21,12 MHz
Potência aplicada	1200 W
Tipo de nebulizador	Fluxo cruzado
Pressão do gás auxiliar	3,5 bar
Pressão do gás refrigerante	50 bar
Pressão do nebulizador	31 bar
Fluxo de introdução da amostra	2 mL min <sup>-1</sup>
Altura de observação	12 mm

#### 4.2.4.2. Preparação do padrão estoque de urânio em FO (NTU.2TBP)

- Primeiramente preparou-se a FO 65:35 Hexano/TBP equilibrada com solução de  $\text{HNO}_3$   $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme item 4.2.3.1;
- A partir da solução padrão primário de NTU preparada no item 4.2.2.2, extraiu-se o urânio e calculou-se a concentração do padrão em FO ( $C = 17,19 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ).

#### 4.2.4.3. Preparação dos padrões analíticos de urânio em FO

- A partir do padrão de urânio em FO ( $C = 17,19 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ), preparam-se padrões analíticos de acordo com as concentrações requeridas pelos estudos realizados. Para avolumar os balões, utilizou-se a FO como diluente (65:35 Hexano/TBP, equilibrado com solução de  $\text{HNO}_3$   $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ );
- Utilizando-se 6 balões volumétricos de 10 mL, previamente pesados, preparam-se os padrões analíticos para o estudo de desenvolvimento e posterior validação analítica, de acordo com a TAB.12;

**TABELA 12** – Padrões de urânio em FO para desenvolvimento e validação analítica

<b>Padrão</b>	<b>Volume de solução padrão estoque de urânio em FO** (mL)</b>	<b>Padrão analítico [U] (<math>\text{g L}^{-1}</math>)</b>
Branco*	0	<b>0</b>
P1	0,58	<b>1,01</b>
P2	2,90	<b>5,02</b>
P3	4,36	<b>7,68</b>
P4	5,81	<b>10,15</b>
P5	7,26	<b>11,61</b>
P6	8,71	<b>14,35</b>

\*Branco = Hexano/TBP 35:65 equilibrada com solução  $\text{HNO}_3$   $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;

\*\*Solução padrão estoque de urânio em FO ( $C_{\text{calculada}} = 17,19 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1}$ )

- Registrou-se a massa referente ao volume de padrão de urânio em FO transferido para cada balão volumétrico;

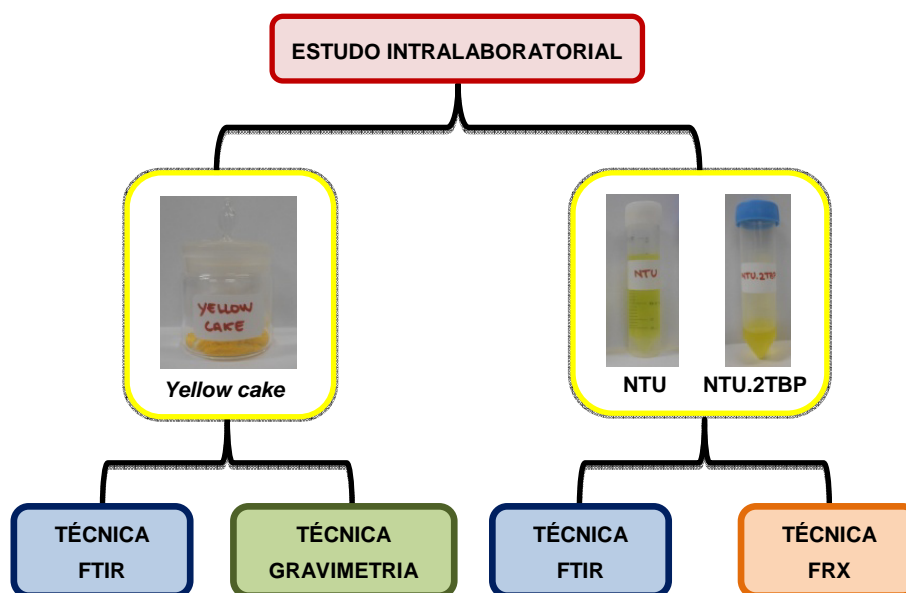
- Avolumaram-se os balões com a FO (65:35 Hexano/TBP, equilibrado com solução de  $\text{HNO}_3$   $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ );
- Registrou-se a massa de solução contida em cada balão volumétrico avolumado;
- Homogeneizaram-se os padrões analíticos;
- Os padrões analíticos foram armazenados em baixa temperatura ( $5^\circ - 10^\circ \text{C}$ ).

#### 4.2.5. Validação da metodologia analítica

O procedimento de validação da metodologia foi baseado nas orientações do INMETRO<sup>42</sup>. Como esse documento é orientativo, outros testes estatísticos foram baseados em publicações com finalidade semelhante<sup>74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84</sup>. Segundo esse documento, para a validação de uma análise química não há necessidade que o desempenho seja avaliado em todos os parâmetros mencionados. Baseando-se, então, nessas recomendações, foram avaliados os seguintes parâmetros para o método proposto: seletividade/especificidade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão (precisão intermediária e repetitividade) e robustez.

#### 4.2.6. Estudo intralaboratorial

Após a validação metodológica da nova técnica analítica desenvolvida, realizou-se uma avaliação intralaboratorial entre técnicas analíticas distintas, comumente utilizadas no Laboratório de Caracterização Química do LABMAT/CTMSP, a fim de se verificar estatisticamente a confiabilidade e aplicabilidade da nova técnica por IV na quantificação de urânio em amostras reais provenientes dos processos da USEXA do CTMSP, sendo estas: *yellow cake*, NTU e NTU.2TBP. A FIG.37 mostra o procedimento desta avaliação.



**FIGURA 37** – Estudo intralaboratorial para amostras de urânio do processo da USEXA. Fonte: Elaborada pela autora

#### 4.2.6.1. Determinação de urânio total por gravimetria

Este procedimento<sup>17</sup> foi aplicado para a amostra de *yellow cake* como uma das análises para avaliação do intralaboratorial entre técnicas de quantificação de teor de urânio.

- Pesou-se e anotou-se a massa de 3 cadinhos de platina em balança analítica;
- Adicionou-se em cada cadinho uma massa de 1,0000 g ± 0,0001 g da amostra e anotou-se a massa ( $m_{\text{inicial}}$ );
- Calcinaram-se as amostras em mufla a 900 °C por 3 horas;
- Após o período de calcinação, os cadinhos foram colocados em dessecador;
- Pesaram-se os cadinhos em balança analítica ( $m_{\text{final}}$ );
- Calculou-se a % de urânio ( $U_i$ ) presente na amostra a partir da EQ.18.

$$U_i(\%) = \frac{m_{\text{inicial}} \times 0,8482 \times 100}{m_{\text{final}}} \quad \text{EQUAÇÃO (18)}$$

Sendo **0,8482** = fator de transformação de  $U_3O_8$  para o elemento urânio

- A interferência analítica desta técnica é a presença de impurezas metálicas não voláteis na matriz, que foram determinadas por ICP-OES. O cálculo da % de urânio total ( $U_{TOTAL}$ ) na amostra é calculado a partir da EQ.19.

$$U_{TOTAL}(\%) = U_i(\%) - \Sigma_{\text{teor impurezas não voláteis}}(\%) \quad \text{EQUAÇÃO (19)}$$

#### 4.2.6.2. Quantificação de impurezas em matriz de urânio por ICP-OES

O processo de quantificação de impurezas em amostras de urânio<sup>73</sup> é realizado de acordo com o fluxograma da FIG.38.



**FIGURA 38** – Procedimento geral de quantificação de impurezas em matriz de urânio por ICP-OES

##### 4.2.6.2.1. Preparação da amostra para quantificação de impurezas

###### 4.2.6.2.1.1. *Yellow cake* – Digestão ácida e ELL

- Para a digestão ácida do *yellow cake* foram pesados em um béquer 5,0043 g  $\pm$  0,0001 g de amostra;

- Adicionaram-se 5,0 mL de água ultrapura e em seguida 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> 65%. As amostras foram colocadas imediatamente sobre chapa de aquecimento a uma temperatura de 180 °C. Após 5 minutos de aquecimento, adicionou-se 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 10 gotas de HCl;
- Após 15 minutos de aquecimento para redução do volume amostral, transferiu-se o conteúdo da abertura para um balão volumétrico previamente pesado com volume nominal de 50,0 mL;
- Avolumou-se o balão com solução de HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup>;
- Pesou-se o volume desta solução;
- A ELL foi realizada de acordo com o procedimento já descrito no item 4.2.3.1 e a FA remanescente foi submetida a análise de quantificação de impurezas por ICP-OES.

#### 4.2.6.2.2. Preparação dos padrões analíticos para quantificação das impurezas em matriz de urânio

As concentrações dos padrões analíticos utilizados para quantificação das impurezas estão descritas na TAB.13.

**TABELA 13** – Concentração dos padrões analíticos das impurezas em matriz de urânio

Impurezas												
As	B	Ca	Fe	K	Mg	Mo	Na	P	Si	Th	Ti	V
Concentração do padrão analítico (mg L <sup>-1</sup> )												
Branco	P1	P2	CHECK*	P3	P4							
0	0,5	2,0	5,0	7,0	10,0							

\*CHECK = padrão controle

#### 4.2.6.3. Análises por Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Induzido (ICP-OES)

A quantificação das impurezas em matriz urânio foi realizada no equipamento ICP-OES HORIBA, de acordo condições operacionais<sup>73</sup> descritas na TAB.14.



**TABELA 14** – Condições operacionais do ICP-OES modelo SPECTRO

Parâmetro	Condição
Gerador de rádio frequência	40 MHz
Potência aplicada	1000 W
Tipo de nebulizador	Meinhard
Fluxo do gás auxiliar	0,2 L min <sup>-1</sup>
Pressão do gás refrigerante	0,80 bar
Pressão do nebulizador	3 bar
Fluxo de introdução da amostra	1 mL min <sup>-1</sup>
Altura de observação	12 mm

#### 4.2.6.3. Quantificação de urânio por espectroscopia no FTIR

##### 4.2.6.3.1. Preparação da amostra – *yellow cake*

- As amostras de *yellow cake* foram preparadas em duplicata de acordo com a TAB.15:

**TABELA 15** – Massas das replicatas de preparação da amostra de *yellow cake*

Amostra	Réplica	Massa (g)
<b><i>Yellow cake</i></b>	1	0,9962 ± 0,0001
	2	0,9964 ± 0,0001

- Adicionaram-se 5,0 mL de água ultrapura e em seguida adicionam-se 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> 65%. As amostras foram colocadas imediatamente sobre chapa de aquecimento a uma temperatura de 180 °C. Após 5 minutos de aquecimento, adicionou-se 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 10 gotas de HCl;
- Após 15 minutos de aquecimento (redução de volume amostral), transferiu-se o conteúdo da abertura para um balão volumétrico calibrado previamente pesado com volume nominal de 25,0 mL;
- Avolumou-se o balão com solução de HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup>;
- Pesou-se o volume desta solução;

- As pastilhas de KBr impregnadas com as amostras de NTU (provenientes da digestão ácida de *yellow cake*) foram preparadas de acordo com o item 4.2.1.3.2.

#### **4.2.6.3.2. Preparação da amostra – NTU (USEXA)**

- Homogeneizou-se a solução de NTU;
- Preparou-se duplicata amostral de pastilhas de KBr impregnadas com as amostras de NTU (USEXA) de acordo com o item 4.2.1.3.2.;
- Realizaram-se as leituras no espectrofotômetro de IV, conforme FIG. 33.

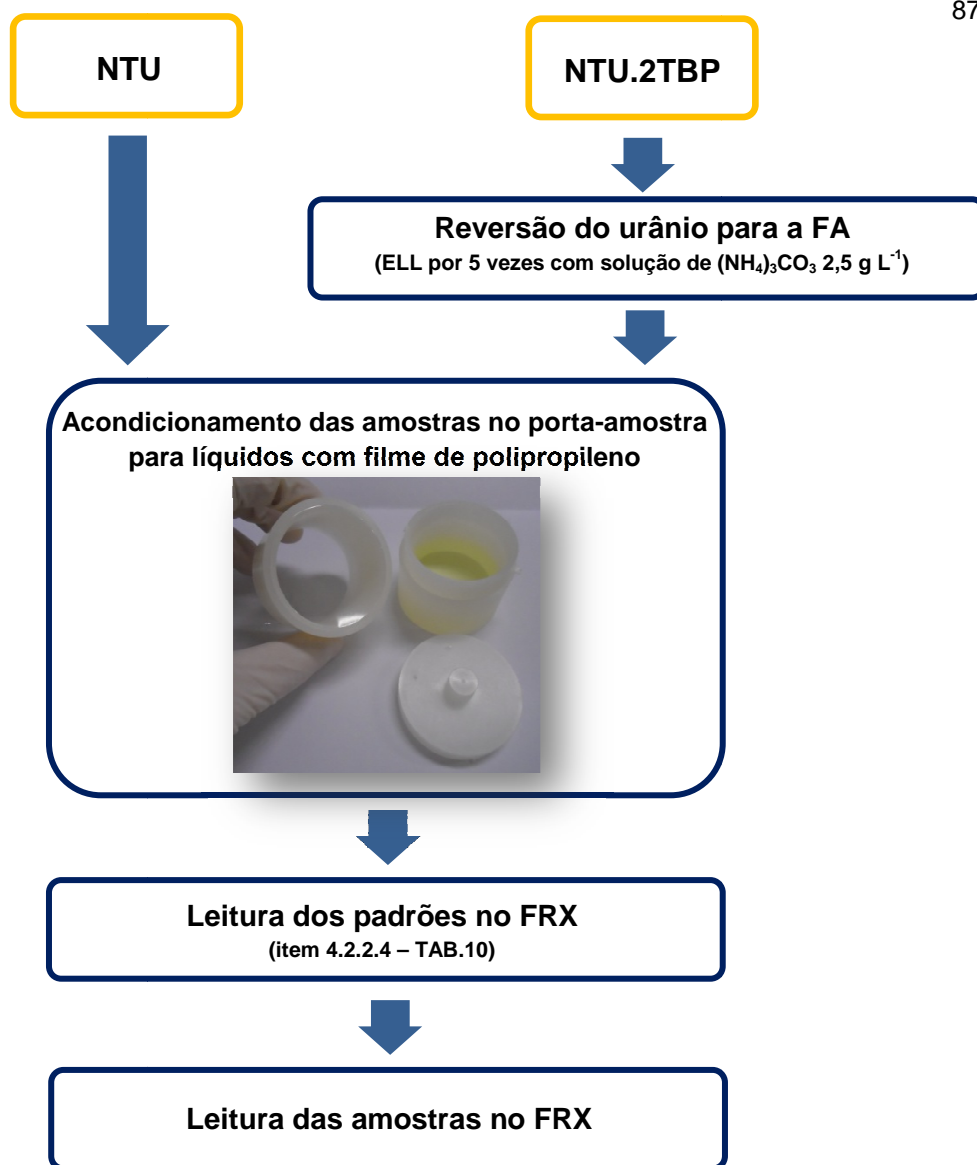
#### **4.2.6.3.3. Preparação da amostra – NTU.2TBP (USEXA)**

- Transferiu-se uma alíquota de 2,50 mL da amostra de NTU.2TBP proveniente da USEXA para um balão volumétrico calibrado e previamente pesado de volume nominal de 25,0 mL;
- Avolumou-se o balão com a FO (65:35 Hexano/TBP, equilibrado com solução de  $\text{HNO}_3$  4,0 mol L<sup>-1</sup>);
- Homogeneizou-se a amostra em FO;
- Preparou-se duplicata amostral de pastilhas de KBr impregnadas com as amostras de NTU.2TBP (USEXA) de acordo com o item 4.2.1.3.2.;
- Realizaram-se as leituras no espectrofotômetro de IV, conforme FIG. 33.

#### **4.2.6.4. Quantificação de urânio por Fluorescência de Raios-X**

##### **4.2.6.4.1. Preparação das amostras – NTU e NTU.2TBP**

O processo de quantificação de urânio por FRX em matrizes aquosas é realizado de acordo com a FIG.39.



**FIGURA 39** – Procedimento geral de quantificação de urânio em matrizes aquosas por FRX. Fonte: Elaborada pela autora

#### 4.2.6.4.2. Reversão do urânio da FO – amostra de NTU.2TBP

A amostra de NTU.2TBP que se encontra em FO foi submetida a reversão do urânio para a FA, a fim de ser analisada pela técnica de FRX. O procedimento está descrito a seguir:

- Adicionou-se 1,0 mL da amostra de NTU.2TBP proveniente da USEXA em um balão volumétrico de 10,0 mL, previamente pesado;
- Avolumou-se o balão com a FO (65:35 Hexano/TBP, equilibrado com solução de HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup>);

- Homogeneizou-se a amostra em FO;
- Preparou-se uma solução 2,5 g L<sup>-1</sup> de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- Em um tubo cônico do tipo Falcon, adicionaram-se aos 10,0 mL da amostra, 5 mL de solução 2,5 g L<sup>-1</sup> de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Agitou-se o sistema em um agitador túrbula por 10 minutos. A fase aquosa é retirada (contendo urânio) e a fase orgânica é submetida novamente a ELL com a solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- O procedimento acima é repetido por 5 vezes;
- A fase aquosa é acondicionada em um balão volumétrico calibrado e previamente pesado de volume nominal de 25,0 mL.

#### 4.2.6.4.2. Análise por Fluorescência de Raios-X (FRX)

A quantificação de urânio em matrizes líquidas por FRX foi realizada no espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Bruker – modelo S8 TIGER, de acordo as seguintes condições operacionais<sup>85</sup> (TAB.16):

**TABELA 16** – Condições operacionais do equipamento de Fluorescência de Raios-X Bruker

Parâmetro	Condição
Tubo de raios-X	Ródio – 4 kW
Filtro	Não utilizado
Colimador	0,23°
Cristal	LiF
Detector	Contador de cintilação
Tensão	60 kV
Corrente	11 mA
Energia do elemento urânio	L <sub>α1</sub> = 13,6 keV
Gás do sistema	Hélio

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1. Desenvolvimento de metodologia analítica**

O desenvolvimento da nova metodologia proposta foi dividido em duas partes:

- I. Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR;
- II. Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR.

#### **5.1.1. Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR**

Todo desenvolvimento de uma nova metodologia analítica envolve ensaios preliminares para garantir as melhores condições experimentais, que devem ser necessariamente estabelecidas anteriormente à validação analítica. Para essa etapa do trabalho, foram conduzidos os seguintes ensaios:

- I. Determinação da concentração da solução padrão primário de NTU e da solução estoque de urânio em FO;
- II. Otimização da ELL em matriz de urânio;
- III. Escolha do acessório para leitura do analito no espectrofotômetro de IV (cela líquida com diferentes janelas espectrais e pastilha de KBr).

##### **5.1.1.1. Determinação da concentração da solução padrão primário de NTU**

Todos os ensaios de desenvolvimento e posterior validação analítica dependem da determinação prévia da concentração da solução padrão primário de NTU preparada de acordo com a TAB.17.

**TABELA 17 – Cálculo para determinação da concentração da solução padrão primário de NTU**

<b>Padrão primário de NTU</b>	
Massa de padrão primário U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (g)	11,792 ± 0,001
Teor de urânio no U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>(*)</sup>	0,848 g U/g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Massa de urânio no padrão primário (g)	10,00
Massa balão vazio (g)	42,92
Massa balão + solução (g)	182,36
Massa da solução de NTU (g)	139,44
Concentração de urânio na solução (g kg <sup>-1</sup> )	71,71
Densidade absoluta (g mL <sup>-1</sup> ) <sup>(**)</sup>	1,20
<b>Concentração de urânio na solução (g L<sup>-1</sup>) ± DPR (%)</b>	<b>86,06 ± 0,09</b>

<sup>(\*)</sup> Teor de urânio conforme certificado – Anexo A

<sup>(\*\*)</sup> Densidade absoluta aferida em balão volumétrico calibrado de v = 25,008 ± 0,008 mL

Considerou-se esta solução de NTU como um padrão primário, pois foi preparada a partir de um padrão primário de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, cujo certificado se encontra no Anexo A.

#### 5.1.1.2. Determinação da concentração da solução padrão de urânio em FO

A solução padrão de urânio em FO foi preparada a partir da ELL (item 4.2.3.1) da solução padrão primário de NTU (C = 86,06 ± 0,09 g L<sup>-1</sup>), considerando uma Eficiência de Extração de 99,90% ± 0,01% (resultado obtido na TAB.26 – Condições da ELL = Hexano/TBP 65:35, equilibrado com solução HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> em 5 equilíbrios). A TAB.18 apresenta os cálculos.

**TABELA 18 – Concentração da solução padrão de urânio em FO**

<b>Padrão de urânio em FO</b>	
Concentração de urânio na solução primária NTU (g L <sup>-1</sup> )	86,06 ± 0,09
Volume da alíquota de solução primária NTU (mL)	20,0
Volume balão contendo solução de urânio em FO (mL)	100,0
<b>Concentração de urânio na solução (g L<sup>-1</sup>) ± DPR (%)</b>	<b>17,19 ± 0,01</b>

### 5.1.1.3. Estudo metodológico para otimização da ELL em matriz de urânio

O estudo metodológico para otimização da ELL em matriz de urânio foi dividido em duas partes:

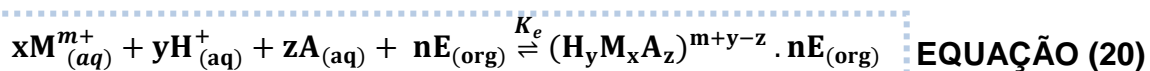
- I. Substituição do solvente orgânico;
- II. Número de equilíbrios e acidez adequados em função da concentração de NTU.

Diante de uma série crescente de concentração de NTU, podem-se estabelecer, através de inúmeros estudos metodológicos, condições otimizadas para o novo sistema Hexano/TBP 65:35 (TAB.5), em substituição ao sistema de extração CCl<sub>4</sub>/TBP já estabelecido e proposto por Furusawa<sup>41</sup>.

#### I. Substituição do solvente orgânico

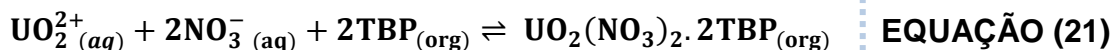
Esta primeira parte do trabalho aborda o estudo metodológico da ELL de urânio, na faixa de concentração entre 100 mg L<sup>-1</sup> a 100 g L<sup>-1</sup>, com o objetivo de substituir o solvente CCl<sub>4</sub> por hexano, pois atualmente a aquisição de tal solvente organoclorado se encontra restrita devido à sua classificação como SDO (Substância que Destrói a Camada de Ozônio), de acordo com o CONAMA nº 267, de 14 de setembro de 2000<sup>86</sup>.

De forma geral, o processo de Extração Líquido-Líquido do urânio ocorre segundo o mecanismo de solvatação<sup>41</sup> (EQ.20), que se apresenta em função da concentração do íon metálico [M<sup>m+</sup>] que se encontra na FA, da acidez do meio [H<sup>+</sup>] e [A], onde A pode ser [Cl<sup>-</sup>], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] ou [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] e da concentração do extrator, representado por [E].



- $K_e$  é a Constante de equilíbrio do processo de extração.

O TBP, representado como  $(C_4H_9O)_3PO$ , apresenta o grupo fosforilo  $P=O$ , onde o caráter eletronegativo desse grupamento proporciona a ligação do tipo coordenada com o cátion metálico. A EQ.21 ilustra a reação de solvatação entre o íon metálico urânio  $UO_2^{2+}$  em meio ácido nítrico ( $NO_3^-$ ) e o extrator TBP.



A partir da EQ.21 obtém-se a Constante de Equilíbrio ( $K_e$ ):

$$K_e = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]}{[UO_2^{2+}][NO_3^-]^2[TBP]^2} \quad \text{EQUAÇÃO (22)}$$

A Constante de equilíbrio ( $K_e$ ) representada pela EQ.22 está sujeita às condições experimentais, tais como: temperatura, agitação e concentração dos íons  $[NO_3^-]$ ;  $[UO_2^{2+}]$  e do extrator  $[TBP]$ . O desempenho desse sistema de extração pode ser calculado de acordo com o parâmetro D (Coeficiente de Distribuição), de acordo com a EQ.23:

$$K_e = D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} = \frac{[\text{URÂNIO na Fase Orgânica}]}{[\text{URÂNIO na Fase Aquosa}]} \quad \text{EQUAÇÃO (23)}$$

Alibrahim e Shlewit<sup>39</sup> demonstram que o solvente hexano apresenta um coeficiente de distribuição maior que o do  $CCl_4$ , nas mesmas condições experimentais (Solvente/TBP 20% em meio  $HNO_3$  3,0 mol  $L^{-1}$ ), indicando uma melhor eficiência na extração do urânio em hexano do que em  $CCl_4$  (TAB.19).

**TABELA 19** – Influência do solvente no Coeficiente de Distribuição (D)

Solvente	Coeficiente de Distribuição (D)*
$CCl_4$	7,22
Hexano	11,93

\* Condições de extração: Solvente/TBP 20%/HNO<sub>3</sub> 3,0 mol L<sup>-1</sup>. Fonte: Alibrahim e Shlewit<sup>39</sup>



Com relação aos diluentes utilizados na FO do processo de ELL, juntamente com o extrator, há uma variedade dentro da química de separação do urânio: xileno, n-hexano, benzeno, metil-isobutil-cetona,  $\text{CCl}_4$  (tetracloreto de carbono),  $\text{CCl}_3$  (clorofórmio), tolueno, nitrobenzeno, querosene, etc. A escolha do diluente depende da natureza do grupo funcional do extrator<sup>87</sup>.

Na TAB.20 podem-se observar os requisitos gerais para escolha do diluente nos processos de ELL<sup>88</sup>.

**TABELA 20 – Características de um diluente em ELL**

<b>Aspectos Físicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insolúvel em água (elevado peso molecular e cadeia longa)               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa viscosidade</li> <li>• Não provocar emulsões estáveis</li> </ul> </li> <li>• Fácil coalescência/Separação das fases</li> </ul>
<b>Aspecto Químicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ser seletivo para a(s) espécie(s) a ser(em) extraída(s)</li> <li>• Possuir grupos funcionais que apresentem interação química com a(s) espécie(s) a ser(em) extraída(s)</li> <li>• Reversibilidade – permitir reextração das espécies através de simples mudanças no equilíbrio               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Apresentar elevada cinética de transferência</li> </ul> </li> <li>• Ser quimicamente estável nas condições do processo</li> </ul>
<b>Outros Aspectos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não tóxico, não cancerígeno</li> <li>• Não volátil, visando à redução de emissões atmosféricas               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Não causar danos ambientais ao ser descartado</li> <li>• Baixo custo e disponibilidade comercial</li> </ul> </li> </ul>

O TBP utilizado nos diferentes processos de purificação e em retratamento do elemento combustível é sempre diluído em hidrocarbonetos (alifáticos ou aromáticos) em concentrações que variam de 20 a 60% v/v. A ausência de um diluente na mistura extratora influencia em vários aspectos do processo de extração por solventes<sup>88</sup>, tais como:

- A densidade do TBP ( $0,980 \text{ g cm}^{-3}$ ) é muito próxima à densidade de água, tornando difícil a separação das fases;
- A viscosidade do TBP é alta, o que retarda o processo de transferência de massas entre as fases e promove a formação de emulsões estáveis durante a agitação com a fase aquosa;
- O complexo NTU–TBP é extremamente estável, impossibilitando a reversão para a fase aquosa, necessitando, para isso, de um grande número de equilíbrios, ou uma relação água/solvente muito elevada, o que reduz muito a concentração de urânio na FA;
- A diluição do TBP permite o controle de criticalidade, do ponto de vista específico do retratamento do elemento combustível, já que a concentração dos átomos físséis na fase orgânica está relacionada estequiometricamente com a concentração do TBP.

As condições otimizadas na ELL utilizando o solvente organoclorado  $\text{CCl}_4$  em matrizes de urânio já foram bem estabelecidas nos estudos de Furusawa<sup>41</sup>, porém a alteração do solvente para hexano acarreta um novo estudo metodológico com o objetivo de estabelecer as melhores condições experimentais para se extrair o urânio em matrizes com elevados teores deste analito.

Com base em todas as informações supracitadas, iniciaram-se os estudos de extração empregando-se três razões distintas para cada sistema extrator e mantendo-se a variável (concentração de solução de  $\text{HNO}_3$ ) fixa em  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme apresentado abaixo:

- Hexano/TBP 80:20 e  $\text{CCl}_4$ /TBP 80:20 equilibrado em  $\text{HNO}_3$   $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- Hexano/TBP 65:35 e  $\text{CCl}_4$ /TBP 65:35 equilibrado em  $\text{HNO}_3$   $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- Hexano/TBP 60:40 e  $\text{CCl}_4$ /TBP 60:40 equilibrado em  $\text{HNO}_3$   $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

O intuito deste experimento é avaliar a possibilidade de troca do solvente orgânico, com base nos resultados de urânio remanescente na FA (obtidos por ICP-OES) e cálculo da Eficiência de Extração (E), conforme TAB.21.

**TABELA 21** – Concentração remanescente de urânio na FA, após 1 extração, variando-se a razão e o solvente do sistema extrator.  
Concentração inicial de urânio na FA = 100,6 mg L<sup>-1</sup>

Padrão de NTU	Concentração remanescente de urânio na FA* (mg L <sup>-1</sup> )					
	Razão Solvente:TBP em volume					
	80:20		65:35		60:40	
	Hexano	CCl <sub>4</sub>	Hexano	CCl <sub>4</sub>	Hexano	CCl <sub>4</sub>
1	3,44	2,27	1,69	1,18	1,61	1,15
2	3,43	2,29	1,70	1,17	1,62	1,16
<b>Média (mg L<sup>-1</sup>)±DPR(%)</b>	3,43±0,21	2,28±0,62	<b>1,69±0,42</b>	<b>1,17±0,60</b>	<b>1,61±0,44</b>	<b>1,15±0,61</b>
<b>E (%)±DPR(%)**</b>	96,8±0,01	97,8±0,01	<b>98,4±0,01</b>	<b>98,9±0,01</b>	<b>98,5±0,01</b>	<b>98,9±0,01</b>

\*Quantificação do urânio na FA por ICP-OES; \*\*E = Eficiência da Extração (%)

Pela TAB.21, pode-se observar que a proporção Solvente/TBP 80:20 resultou nas menores porcentagens de eficiência (ou maiores concentrações médias de urânio remanescente na FA) com relação às proporções Solvente/TBP (65:35 e 60:40).

Dentre as proporções Solvente/TBP 65:35 e 60:40, nota-se que as concentrações médias remanescentes de urânio na FA são praticamente similares, indicando uma Eficiência de Extração equivalente tanto com hexano quanto com CCl<sub>4</sub>. Com base nisso, considera-se a possibilidade de substituição do solvente CCl<sub>4</sub> por hexano.

Já que as proporções Hexano:TBP 65:35 e 60:40 apresentam resultados similares em um único equilíbrio, o estudo seguinte foi feito para demonstrar qual proporção de Hexano:TBP (65:35 ou 60:40) apresenta realmente a melhor eficiência extratora, variando-se somente o número de extrações (equilíbrios) e mantendo-se as mesmas condições experimentais da TAB.21 (HNO<sub>3</sub> 5,0 mol L<sup>-1</sup>, [U] = 100,6 mg L<sup>-1</sup>). Os resultados se encontram na TAB.22.

**TABELA 22** – Concentração média remanescente de urânio na FA, após 4 extrações, variando-se a proporção do sistema extrator Hexano:TBP.

Concentração inicial de urânio na FA =  $100,6 \text{ mg L}^{-1}$

Equilíbrio	Concentração média remanescente de urânio na FA* ( $\text{mg L}^{-1}$ ) $\pm$ DPR (%)	
	Razão Hexano:TBP em volume	
	65:35	40:60
1	$1,98 \pm 0,57$	$1,38 \pm 0,15$
2	<b>&lt; 0,01</b>	$0,10 \pm 0,72$
3	<b>&lt; 0,01</b>	<b>&lt; 0,01</b>
4	<b>&lt; 0,01</b>	<b>&lt; 0,01</b>

\*Quantificação do urânio na FA por ICP-OES

Pela TAB.22, pode-se verificar que já na 2ª extração na proporção Hexano/TBP 65:35 não há mais urânio remanescente na FA (resultado abaixo do LD do equipamento), ou seja, todo o urânio presente na FA foi extraído para a FO.

Já o sistema Hexano/TBP 60:40 somente apresenta ausência de urânio na FA após o 3º equilíbrio, concluindo-se experimentalmente que a proporção Hexano/TBP 65:35 é a melhor condição extratora para os estudos subsequentes.

## II. Número de equilíbrios e acidez adequados em função da concentração de NTU

A etapa seguinte é realizar o estudo da influência da acidez no comportamento da extração do urânio, inicialmente na solução padrão de NTU  $100,6 \text{ mg L}^{-1}$  com o sistema extrator Hexano:TBP 65:35. A concentração da solução de  $\text{HNO}_3$  variou de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  até o limite de  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme TAB. 23.

**TABELA 23** – Concentração média remanescente de urânio na FA, após 2 extrações, variando-se a proporção do sistema extrator Hexano:TBP.

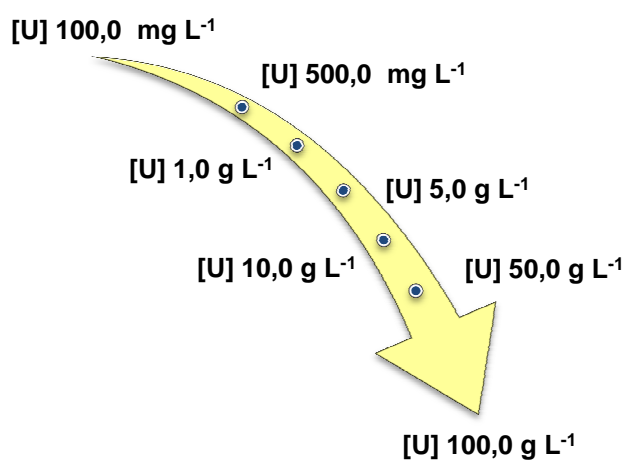
Concentração inicial de urânio na FA =  $100,6 \text{ mg L}^{-1}$

Acidez ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Concentração média remanescente de urânio na FA* ( $\text{mg L}^{-1}$ ) $\pm$ DPR (%) - 2º Equilíbrio de Extração	E(%) $\pm$ DPR(%)
	Razão Hexano:TPB em volume (65:35)	
1,0	$0,91 \pm 1,08$	$99,10 \pm 0,01$
2,0	< 0,01	$99,90 \pm 0,01$
3,0	< 0,01	$99,90 \pm 0,01$
4,0	< 0,01	$99,90 \pm 0,01$
5,0	< 0,01	$99,90 \pm 0,01$

\*Quantificação do urânio na FA por ICP-OES

A TAB.23 demonstra que a partir de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  (acidez) não há detecção de urânio na FA no 2º equilíbrio, logo a extração é eficiente a partir desta acidez para a concentração inicial de NTU ( $100,6 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A partir desse resultado, pode-se avançar para os estudos seguintes, que envolvem o aumento das concentrações de padrão de NTU com o objetivo de se proporcionar a eficiência máxima de extração de urânio, no menor número de equilíbrios e na menor concentração de  $\text{HNO}_3$  (acidez) possíveis. A FIG.40 mostra as concentrações teóricas de NTU utilizadas nesta etapa experimental.



**FIGURA 40** – Concentrações teóricas estudadas para otimização da ELL do urânio em Hexano/TBP 65:35

Partindo-se do resultado da TAB.23, onde para o padrão de 100,6 mg L<sup>-1</sup> temos a eficiência máxima da extração no 2º equilíbrio com acidez de 2,0 mol L<sup>-1</sup>, ao aumentarmos a concentração de urânio para 505,5 e 0,99 g L<sup>-1</sup> (mantendo-se a acidez em 2,0 mol L<sup>-1</sup>), temos a ausência de urânio na FA no 3º e 4º equilíbrios, respectivamente, conforme TAB.24.

**TABELA 24** – Concentração média remanescente de urânio na FA, variando-se a concentração de solução padrão de NTU (mantendo-se a acidez do sistema em 2,0 mol L<sup>-1</sup>)

Concentração calculada de urânio no padrão de NTU	Concentração média remanescente de urânio na FA* (mg L <sup>-1</sup> ) ± DPR (%)			
	Equilíbrios de extração			
	1	2	3	4
100,6 mg L <sup>-1</sup>	0,91 ± 0,40	< 0,01	-	-
505,5 mg L <sup>-1</sup>	-	0,85 ± 0,25	< 0,01	-
0,99 g L <sup>-1</sup>	-	-	0,16 ± 0,33	< 0,01

\*Quantificação do urânio na FA por ICP-OES

Prosseguindo com o estudo, na TAB.25 são mostrados os resultados obtidos com o aumento da concentração da solução de NTU e da acidez do sistema para 3,0 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, já que com a última concentração da TAB.24 (0,99 g L<sup>-1</sup>) só foi possível a extração total do analito no 4º equilíbrio.

**TABELA 25** – Concentração média remanescente de urânio na FA, variando-se a concentração de solução padrão de NTU (acidez do sistema 3,0 mol L<sup>-1</sup>)

Concentração real de urânio no padrão de NTU	Concentração média remanescente de urânio na FA* (mg L <sup>-1</sup> ) ± DPR (%)			
	Equilíbrios de extração			
	1	2	3	4
5,0 g L <sup>-1</sup>	>169,7 ± 0,46	>8,56 ± 0,91	1,12 ± 0,24	< 0,01
9,4 g L <sup>-1</sup>	-	-	1,13 ± 0,63	< 0,01

\*Quantificação do urânio na FA por ICP-OES

Nas concentrações de 5,0 g L<sup>-1</sup> e 9,4 g L<sup>-1</sup>, ambas na acidez de 3,0 mol L<sup>-1</sup>, não houve urânio remanescente na FA após o 4º equilíbrio.

Para as próximas e últimas concentrações, de 47,0 g L<sup>-1</sup> e 98,9 g L<sup>-1</sup>, elevou-se a acidez para 4,0 mol L<sup>-1</sup>, já que nas concentrações anteriores a extração total do analito já se encontrava no 4º equilíbrio (TAB.26).

**TABELA 26** – Concentração média remanescente de urânio na FA, variando-se a concentração de solução padrão de NTU (acidez do sistema 4,0 mol L<sup>-1</sup>)

Concentração real de urânio no padrão de NTU	Concentração média remanescente de urânio na FA* (mg L <sup>-1</sup> ) ± DPR (%)				
	Equilíbrios de extração				
	1	2	3	4	5
47,0 g L <sup>-1</sup>	-	-	2,36 ± 0,78	0,41 ± 0,36	< 0,01
98,9 g L <sup>-1</sup>	-	-	-	0,91 ± 0,21	< 0,01

\*Quantificação do urânio na FA por ICP-OES

Nota-se que, para as concentrações de 47,0 e 98,9 g L<sup>-1</sup>, com acidez em 4,0 mol L<sup>-1</sup>, a ausência de urânio na FA somente ocorreu no 5º equilíbrio.

Como um dos objetivos desta parte do estudo é a redução da acidez nas ELL em matrizes de urânio, tendo em vista que usualmente a ELL do urânio ocorre em CCl<sub>4</sub>/TBP 65:35 em 5,0 mol L<sup>-1</sup> com 4 extrações, optou-se, a partir da concentração de 47,0 g L<sup>-1</sup>, aumentar uma extração, chegando-se a 5 extrações, e permanecer com a acidez do sistema a 4,0 mol L<sup>-1</sup> em vez de realizar experimentalmente um novo estudo com acidez a 5,0 mol L<sup>-1</sup>.

Diante de uma série crescente de concentração de padrões de NTU, podem-se estabelecer condições otimizadas para o novo sistema Hexano/TBP 65:35, de acordo com a TAB.27.

TABELA 27 – Resultados da otimização da ELL para o urânio

Sistema Extrator	Concentração teórica de urânio no padrão de NTU	[HNO <sub>3</sub> ] mol L <sup>-1</sup>	Nº de extrações	E (%) ± DPR (%)
<b>HEXANO/TBP 65:35</b>	100,0 mg L <sup>-1</sup>	<b>2,0</b>	<b>3</b>	<b>99,90 ± 0,01</b>
	500,0 mg L <sup>-1</sup>	<b>2,0</b>	<b>3</b>	
	1,0 g L <sup>-1</sup>	<b>2,0</b>	<b>4</b>	
	5,0 g L <sup>-1</sup>	<b>3,0</b>	<b>4</b>	
	10,0 g L <sup>-1</sup>	<b>3,0</b>	<b>4</b>	
	50,0 g L <sup>-1</sup>	<b>4,0</b>	<b>5</b>	
	100,0 g L <sup>-1</sup>	<b>4,0</b>	<b>5</b>	

A realização desse estudo preliminar para otimização do procedimento de ELL do urânio foi considerada importante para o desenvolvimento subsequente deste trabalho (obtenção dos padrões analíticos de urânio em FO), além de apresentar aspectos ambientais e econômicos mais viáveis.



#### 5.1.1.4. Etapas do desenvolvimento da metodologia para quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

No trabalho de Alibrahim e Shlewit<sup>39</sup> os espectros das fases orgânicas foram obtidos a partir do espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) – JASCO-300E, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , usando célula líquida desmontável com janela espectral de KRS-5 (Iodeto-Brometo de Tálcio – TII/TIBr) e espaçador de 0,015 mm. A princípio, para o desenvolvimento deste trabalho, selecionaram-se algumas janelas espectrais, conforme TAB.28.

**TABELA 28** – Propriedades de algumas janelas espectrais para celas líquidas

Cristal da janela espectral	Faixa de trabalho ( $\text{cm}^{-1}$ )	Solubilidade (g/100g a $20^\circ\text{C}$ )	Propriedades gerais	Usos proibidos
<b>KRS-5 (TIBr/TII)</b>	1660 – 250	<b>0,05</b>	Muito cara. Não pode ser polida. Extremamente tóxica devido ao Tálcio. Não quebra. Praticamente insolúvel em água.	Acetona. Sais derivados de amônio. Substâncias que formam complexos com o TI, tais como ácido sulfúrico, amônia e EDTA
<b>NaCl</b>	5000 – 600	<b>36</b>	Quebra e pode ser polida facilmente. Amplamente utilizada em estudos por espectroscopia no IV	Amostras que contenham água e álcoois de cadeia curta
<b>KBr</b>	4000 – 340	<b>65</b>	Quebra e pode ser polida facilmente. Amplamente utilizada em estudos por espectroscopia no IV	Amostras que contenham água e álcoois de cadeia curta

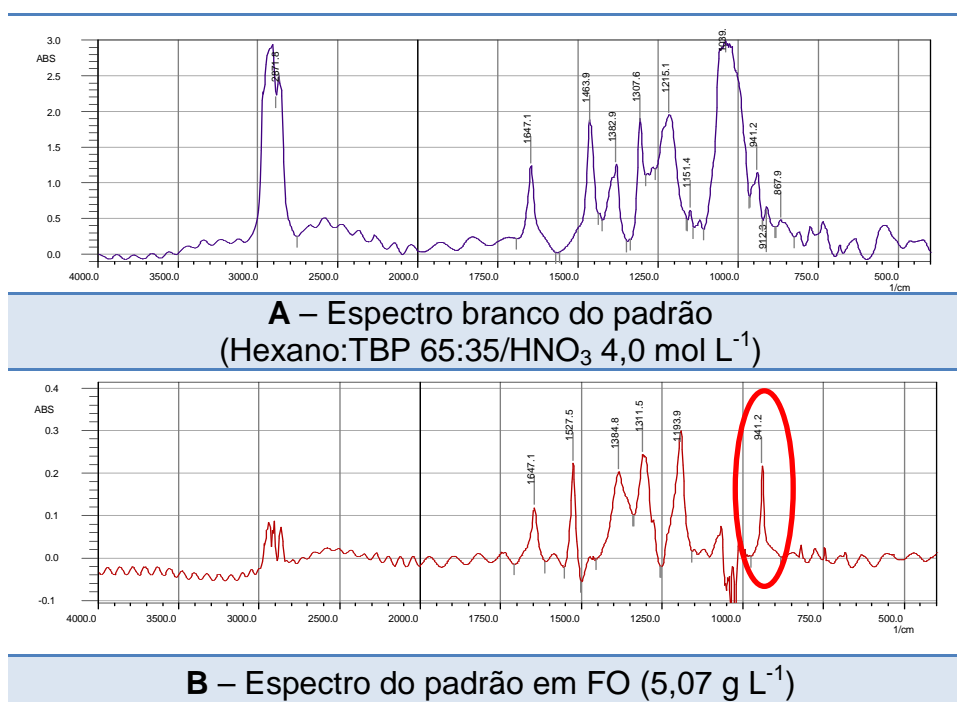
Fonte: Adaptada de Pike<sup>53</sup> e Alpert et al.<sup>55</sup>

As janelas espectrais testadas neste desenvolvimento foram as de KRS-5 e NaCl, pois a primeira é utilizada nos estudos de Alibrahim e Shlewit<sup>39</sup>, logo serve como comparação entre os resultados obtidos neste desenvolvimento e os da literatura; e a segunda (NaCl) foi escolhida pois, analogamente à janela

de KBr, é um material amplamente utilizado em estudos por espectroscopia vibracional no infravermelho médio. Porém, entre KBr e NaCl, optou-se pela de NaCl devido à sua solubilidade em água ser menor do que a de KBr. Mesmo utilizando-se como agente secante o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, no *work up* das fases orgânicas, não é possível a eliminação completa da água contida no solvente orgânico, e com isso a utilização de uma janela espectral de menor solubilidade em água é a escolha mais adequada.

#### 5.1.1.5. Teste de quantificação de urânio em FO com cela líquida em janela espectral de KRS-5

Primeiramente, somente a FO (Hexano:TBP 65:35/ $\text{HNO}_3$  4,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ) foi inserida na cela líquida com a janela espectral KRS-5 para obtenção do branco dos padrões (FIG.41 – espectro A) e, após o *background*, realizou-se uma única leitura do padrão de 5,07 g  $\text{L}^{-1}$  em FO, obtendo-se o espectro B (FIG. 41).



**FIGURA 41** – Cela líquida com janela espectral KRS-5 com espaçador de PTFE (0,025 mm)

Observou-se que, ao se retirar a FO da cela líquida para posterior inserção do padrão de 5,07 g  $\text{L}^{-1}$ , a solução estava avermelhada, indicando

reação com o cristal avermelhado de TIBr/TII. Foi possível ainda a obtenção de um espectro do padrão de  $5,07 \text{ g L}^{-1}$ , no qual pode-se observar a banda de estiramento característica da ligação  $\text{U}=\text{O}$  em  $941,2 \text{ cm}^{-1}$ , porém, ao se retirar a solução padrão da cela líquida, esta também se encontrava avermelhada.

Desmontando-se a cela líquida, observou-se que o cristal havia sido danificado (FIG.42), tornando-se opaco e com marcas de ataque químico.



**FIGURA 42** – Janela espectral de KRS-5 danificada. Fonte: Elaborada pela autora

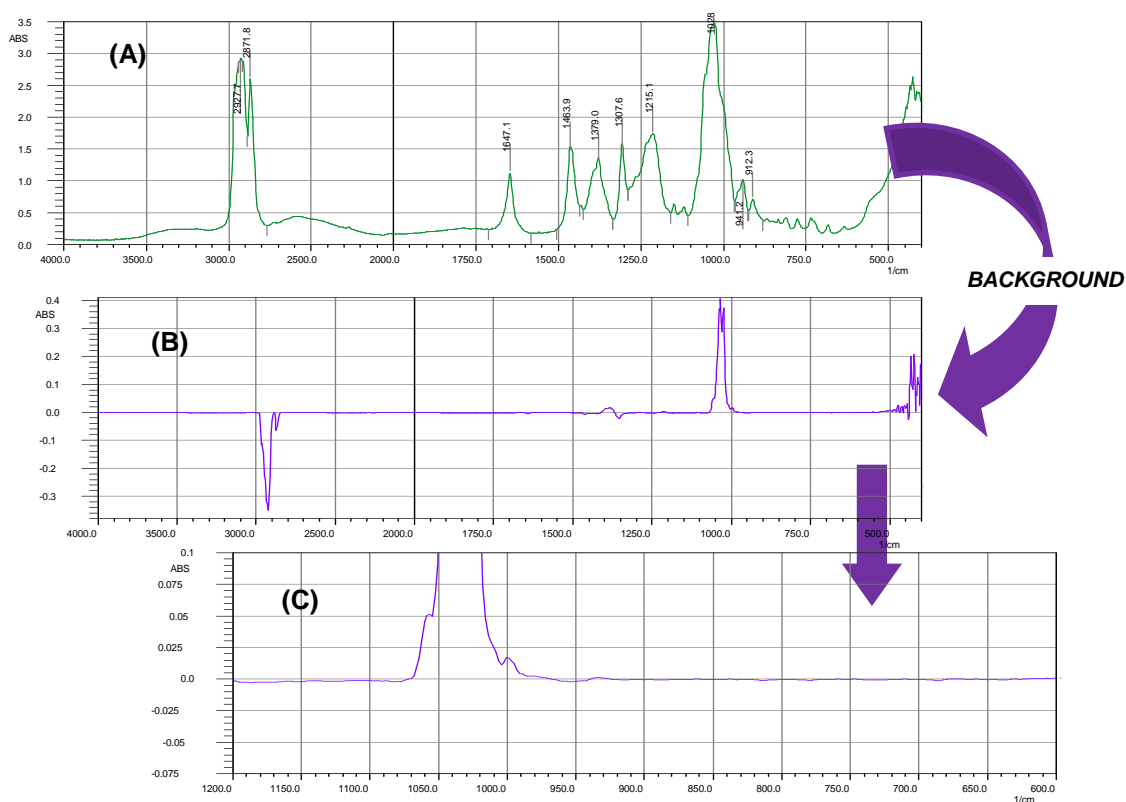
As indicações de uso deste cristal não vetam a sua utilização com soluções ácidas, logo se pode inferir que o TBP, que é um complexante, possa ter reagido com o metal Tálho do cristal. Após este ocorrido, ainda realizaram-se algumas outras medidas de absorção com o padrão em FO, porém o espectro B da FIG.41 não foi mais reproduzido, concluindo-se que realmente a janela espectral KRS-5 neste estudo (Hexano:TBP em meio ácido) não é adequada.

Os estudos de Alibrahim e Shlewit<sup>39</sup> que apresentaram as medidas de absorção IV em janela de KRS-5, de amostras de urânio em FO (Dodecano:TBP 80:20/ $\text{HNO}_3$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), aparentemente não podem ser reproduzidos neste desenvolvimento.

#### **5.1.1.2. Testes de quantificação de urânio em FO com janela espectral de NaCl**

Primeiramente, a cela líquida foi montada de acordo com o item 4.2.1.3.1, utilizando-se agora a janela espectral de NaCl. Realizou-se o *background* do equipamento somente com a FO (Hexano:TBP 65:35, equilibrado previamente com solução de  $\text{HNO}_3$   $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), conforme FIG.43. Pode-se observar que, após o *background* (subtração do espectro do branco do padrão)

na região do espectro compreendida entre 950 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , não há nenhuma banda que possa interferir na banda característica da ligação U=O ( $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ ).



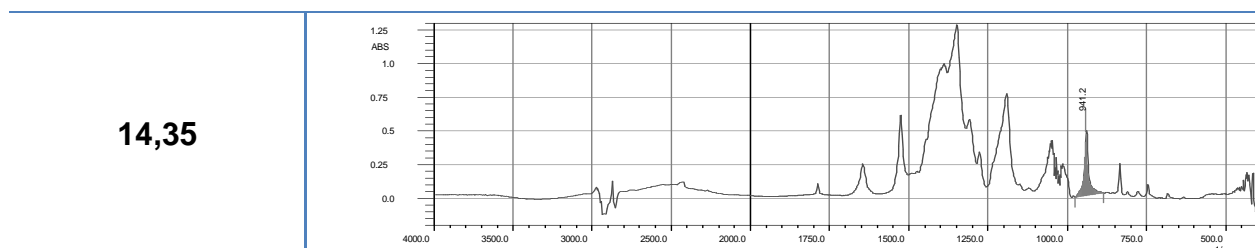
**FIGURA 43** – *Background* da FO realizado em janela espectral NaCl espaçador de PTFE (espessura de 0,025 mm). (A) Espectro do branco do padrão (FO); (B) Espectro após *background* (subtração do branco do padrão) e (C) Destaque da região espectral de interesse para quantificação de urânio.

A partir da solução estoque de padrão de urânio em FO ( $17,19 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ), foram preparados os padrões para leitura da absorção no infravermelho, sendo estes inseridos um a um na cela líquida, de forma crescente de concentração, obtendo-se os seguintes espectros de absorção (TAB.29).

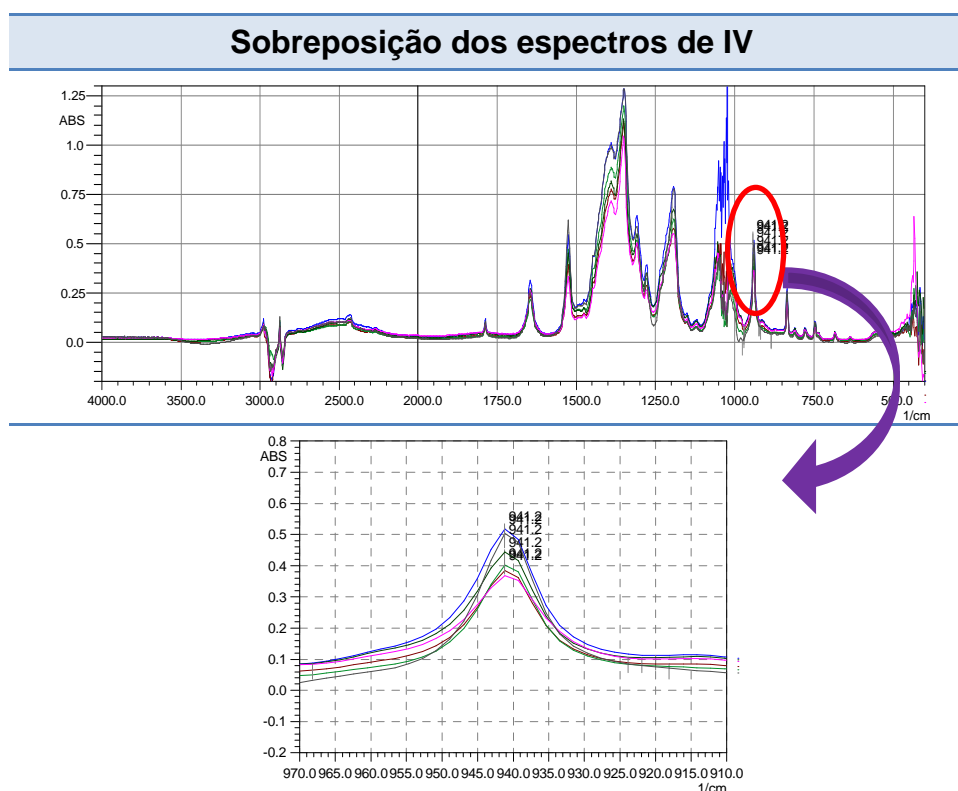
**TABELA 29** – Concentração dos padrões de urânio em FO e seus respectivos espectros de absorção no IV médio obtidos em cela líquida com janela espectral de NaCl

[U] (g L <sup>-1</sup> ) padrão em FO	Espectro de IV do padrão de NTU.2TBP
5,02	
7,07	
9,12	
10,15	
10,99	
11,83	

**TABELA 29** – Concentração dos padrões de urânio em FO e seus respectivos espectros de absorção no IV médio obtidos em cela líquida com janela espectral de NaCl



Em todos os espectros da TAB.29, pode-se observar o pico em  $941,2 \text{ cm}^{-1}$ , referente à frequência de estiramento assimétrico da ligação  $\text{U}=\text{O}$ , que apresenta uma resposta diretamente proporcional entre concentração de urânio e a área do pico de absorbância, conforme sobreposição dos espectros na FIG.44.



**FIGURA 44** – Sobreposição dos espectros de absorção no IV médio obtidos dos padrões analíticos de urânio em FO em cela líquida com janela espectral de NaCl

Os cálculos foram realizados pelo programa Hyper-IR, onde se selecionou a faixa de frequências entre  $950 - 934 \text{ cm}^{-1}$ , que compreende o pico a

ser analisado (no caso, em  $941,2 \text{ cm}^{-1}$ ), a fim de se calcular a área de cada concentração de padrão (TAB.30). O coeficiente de correlação linear foi de **0,9920**, demonstrando que existe uma resposta linear entre concentração de urânio e a área de cada pico de absorbância dos padrões.

**TABELA 30** – Resultados da leitura de padrões de urânio em FO na cela líquida com NaCl. Curva analítica – Variação da concentração de urânio (eixo y) em função da área (eixo x) do pico de absorção

[U] ( $\text{g L}^{-1}$ ) padrão em FO (eixo y)	Área (eixo x) ( $950-934 \text{ cm}^{-1}$ )	Curva de calibração <sup>(*)</sup>	
5,02	1,135		
7,07	1,663		
9,12	1,946		
10,15	2,150		
10,99	2,192		
11,83	2,624		
14,35	2,874		
		$y = 4,880x - 0,3289$	<b>0,9920</b>

<sup>(\*)</sup>Obtida pelo software Hyper-IR do espectrofotômetro FTIR-8400 Shimadzu

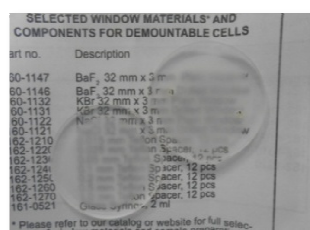
Apesar da obtenção de uma resposta linear entre as variáveis, constataram-se alguns inconvenientes experimentais ao se utilizar a cela líquida com janela espectral de NaCl, conforme apresentamos a seguir:

## I. Vazamento ao se inserir o branco do padrão/padrões de urânio em FO na cela líquida

Mesmo utilizando-se diferentes espessuras de espaçadores (0,015 mm; 0,025 mm e 0,050 mm), houve vazamentos constantes na cela, necessitando-se secar com papel absorvente os dois lados das janelas espectrais antes de cada leitura.

## II. Necessidade de polimento constante das janelas espectrais de NaCl

Ao longo das leituras dos padrões, observou-se que a janela espectral se tornava cada vez mais opaca (FIG.45) devido à absorção de água residual presente nos padrões em FO. Com isso, houve a necessidade constante de polimento com pastas diamantadas e panos específicos para tal procedimento, podendo-se embutir um fator de erro sistemático entre uma medida e outra, já que ao se polir o cristal há uma alteração da superfície do mesmo.



**FIGURA 45** – Janela espectral de NaCl opaca, após leitura de padrões em FO.

Fonte: Elaborada pela autora

## III. Leitura da amostra é comprometida após leitura dos padrões

Após a leitura dos padrões, houve a necessidade de se realizar uma limpeza interna da cela líquida. Este procedimento foi realizado com a própria FO (Hexano:TBP 65:35/HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup>) e com a cela ainda montada, porém, após várias limpezas, havia ainda vestígio do pico de absorção em aproximadamente 940 cm<sup>-1</sup>. Com esse tipo de interferência, há a possibilidade de obter resultados quantitativos falso-positivos (erro sistemático<sup>67</sup>), conforme pode-se comprovar no teste realizado com uma amostra padrão de concentração teórica de 10,01 g L<sup>-1</sup>,



obtendo-se uma recuperação de 128,4%, indicando um efeito memória oriundo deste sistema.

#### 5.1.1.6. Testes de quantificação de urânio em FO por pastilhamento em KBr

Uma outra técnica utilizada na quantificação de compostos orgânicos ou inorgânicos por espectroscopia no infravermelho médio é incorporar o analito em um suporte de KBr anidro, com grau espectroscópico, e posteriormente prensar o pó em um molde especial de metal sob pressão de 15 a 30 toneladas. O resultado é uma pastilha transparente de KBr contendo o analito<sup>89</sup>. Como o KBr praticamente não absorve na região do infravermelho médio, obtém-se um espectro bem resolvido do composto orgânico ou inorgânico quando a pastilha é colocada no feixe do espectrofotômetro de infravermelho. Teoricamente, ao se aumentar a quantidade do composto orgânico ou inorgânico finamente disperso, mantendo-se constante a quantidade de KBr, devem-se obter espectros de infravermelho de intensidades crescentes, logo obtendo-se uma curva analítica com resposta linear.

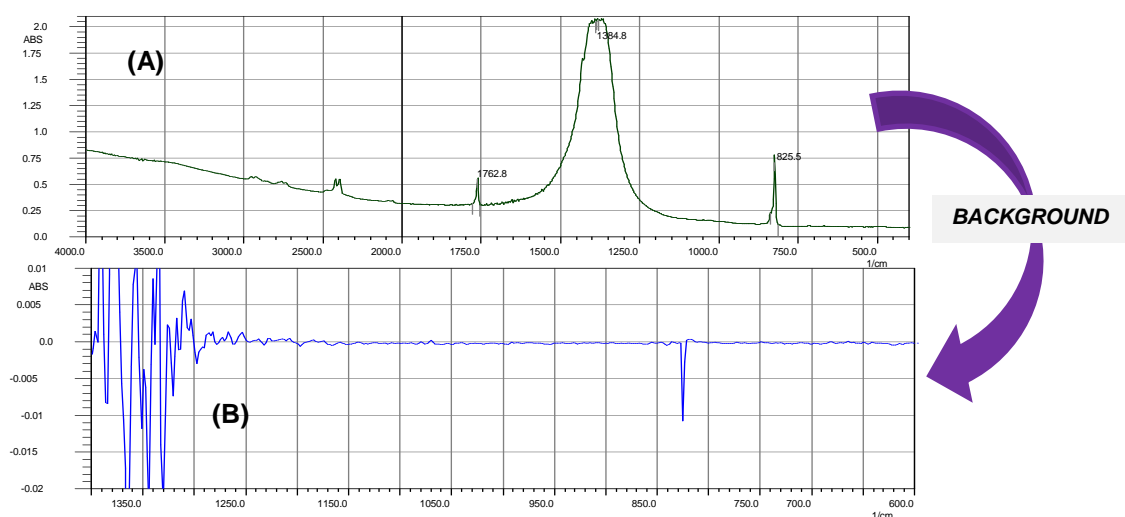
No caso deste estudo, têm-se padrões líquidos em FO, logo foram transferidos volumes fixos dos padrões nos suportes de KBr previamente pesados, conforme TAB.31.

**TABELA 31** – Concentração dos padrões analíticos de urânio em FO após pastilhamento em KBr

[U] (g L <sup>-1</sup> ) do padrão em FO	Massa de KBr (g)	Massa da alíquota 20 µL (g)	[U] (%) na pastilha de KBr
1,05	0,1000 ± 0,0001	0,016 ± 0,001	<b>0,200 ± 0,001</b>
5,07	0,1004 ± 0,0001	0,016 ± 0,001	<b>1,000 ± 0,002</b>
7,69	0,1005 ± 0,0001	0,016 ± 0,001	<b>1,530 ± 0,002</b>
10,01	0,1004 ± 0,0001	0,016 ± 0,001	<b>2,020 ± 0,002</b>
14,88	0,1007 ± 0,0001	0,017 ± 0,001	<b>2,850 ± 0,002</b>

De forma similar ao procedimento de leitura com a cela líquida, após obtenção das pastilhas com as concentrações de urânio da TAB.31, realizou-se o

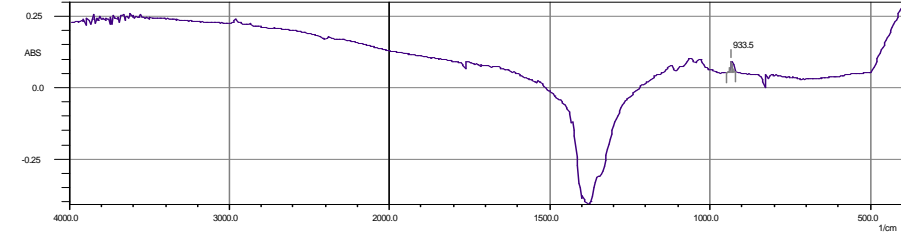
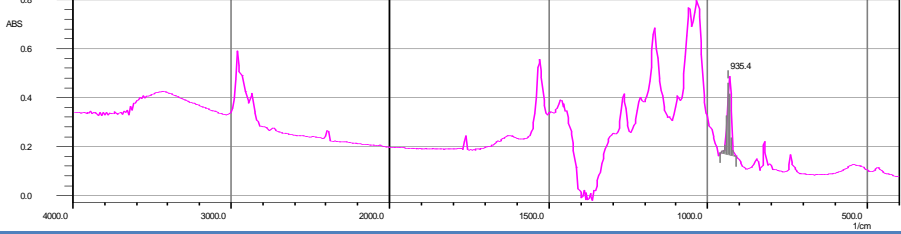
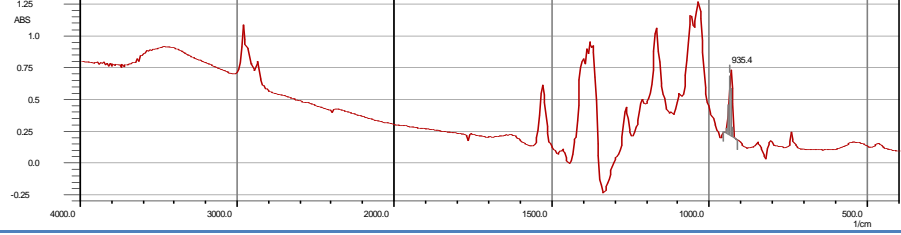

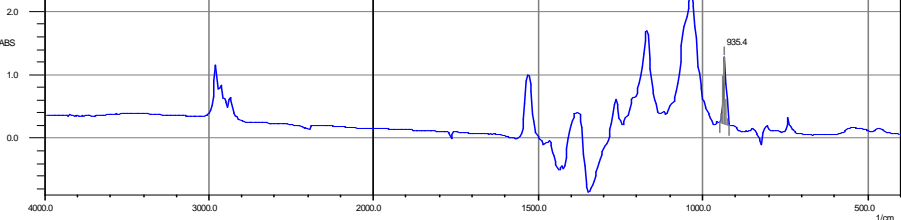
*background* do equipamento com a pastilha contendo somente a FO (Hexano:TBP 65:35/HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup>). Observa-se que na região do espectro compreendida entre 950 a 850 cm<sup>-1</sup> (FIG.46) não há nenhuma banda que possa interferir na banda característica da ligação U=O (~ 940 cm<sup>-1</sup>).



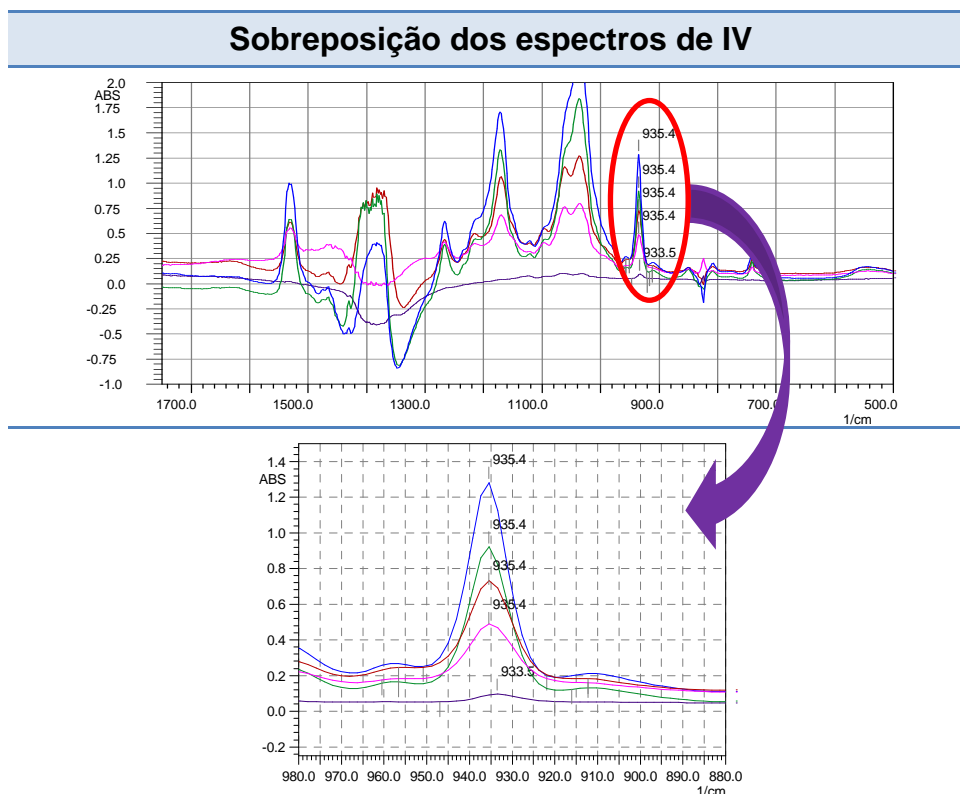
**FIGURA 46** – *Background* da FO realizado em pastilha de KBr. (A) Espectro do branco do padrão (pastilhamento somente com a FO) e (B) Espectro após *background* (subtração do branco do padrão)

As pastilhas com os padrões foram colocadas no porta-amostra e submetidas à leitura de absorção no infravermelho, obtendo-se os seguintes espectros de absorção (TAB.32).

**TABELA 32 – Concentração dos padrões de urânio em FO e seus respectivos espectros de absorção no IV médio obtidos em pastilha de KBr**

[U] (%) na pastilha de KBr	Espectro de IV do padrão de NTU.2TBP
<b>0,200 ± 0,001</b>	
<b>1,000 ± 0,002</b>	
<b>1,530 ± 0,002</b>	
<b>2,020 ± 0,002</b>	
<b>2,850 ± 0,002</b>	

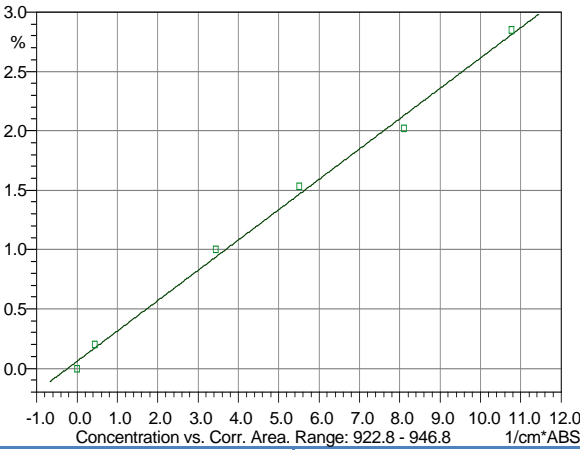
Na sobreposição dos espectros de absorção dos padrões (FIG.47) observa-se o pico em  $\sim 935 \text{ cm}^{-1}$ , referente à frequência de estiramento assimétrico da ligação U=O, que também apresenta uma resposta linear entre concentração de urânio e a área do pico de absorbância.



**FIGURA 47** – Sobreposição dos espectros de absorção no IV médio obtidos dos padrões analíticos de urânio em FO em pastilha de KBr

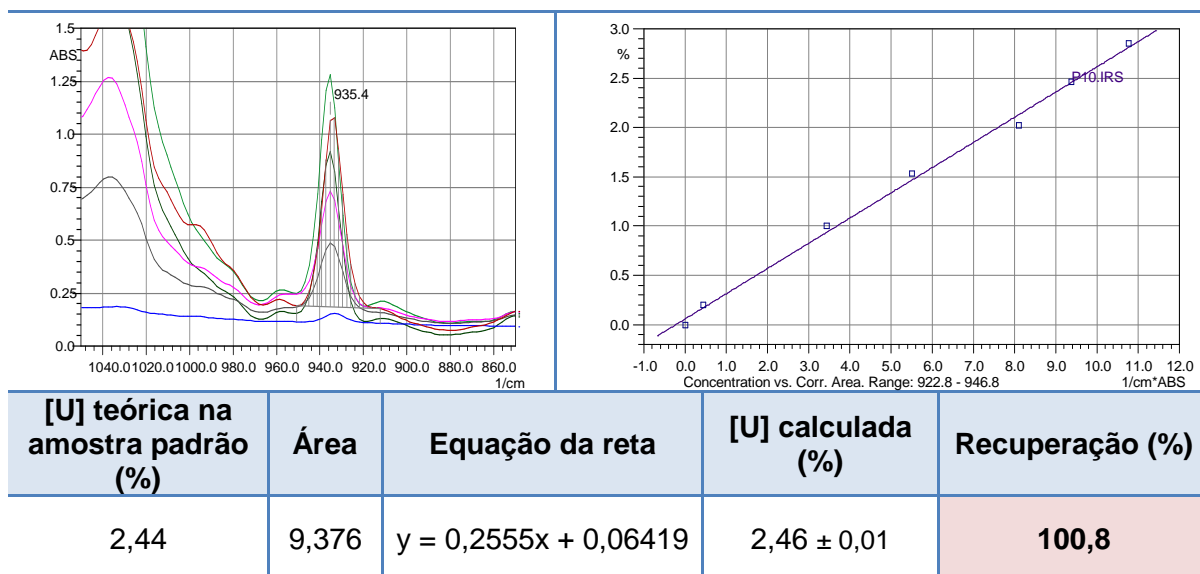
Os cálculos foram realizados pelo programa Hyper-IR, onde selecionou-se a faixa de frequências entre  $947 - 923 \text{ cm}^{-1}$ , que compreende o pico a ser analisado, a fim de se calcular a área do pico de absorbância para cada concentração de padrão (TAB.33). O coeficiente de correlação linear foi de **0,9978**, demonstrando que existe uma resposta linear entre concentração de urânio (representada pela banda de estiramento em  $\sim 935 \text{ cm}^{-1}$ ) e a área de cada pico de absorbância.

**TABELA 33** – Resultados da leitura de padrões de urânio em FO em pastilha de KBr. Curva analítica – Variação da concentração de urânio (eixo y) em função da área (eixo x) do pico de absorção

[U] (g L <sup>-1</sup> ) padrão em FO	[U] (%) na pastilha de KBr (eixo y)	Área (eixo x) (947–923 cm <sup>-1</sup> )	Curva de calibração <sup>(*)</sup>
1,01	0,200 ± 0,001	0,434	
5,02	1,000 ± 0,002	3,432	
7,68	1,530 ± 0,002	5,509	
10,15	2,020 ± 0,002	8,097	
14,35	2,850 ± 0,002	10,763	
			$y = 0,06419 + 0,2555x$
			<b>0,9978</b>

<sup>(\*)</sup>Obtida pelo software Hyper-IR do espectrofotômetro FTIR-8400 Shimadzu

Por meio de um ensaio teste, preparou-se um padrão analítico de concentração final de 2,44% de urânio em pastilha de KBr, obtendo-se uma recuperação de 100,8% (FIG.48), indicando a viabilidade deste método proposto utilizando pastilha de KBr como suporte para o analito.



(\*) Curva analítica obtida pelo software Hyper-IR do espectrofotômetro FTIR-8400 Shimadzu

**FIGURA 48** – Curva analítica e ensaio teste para análise de recuperação do analito (urânio em FO) utilizando pastilha de KBr

### 5.1.2. Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

De modo similar ao desenvolvimento da metodologia apresentada para a matriz de urânio em FO, os ensaios para a matriz do analito em FA foram conduzidos com o pastilhamento em KBr e verificação da viabilidade deste método em se obter uma resposta linear diante de uma faixa de concentração de padrões analíticos.

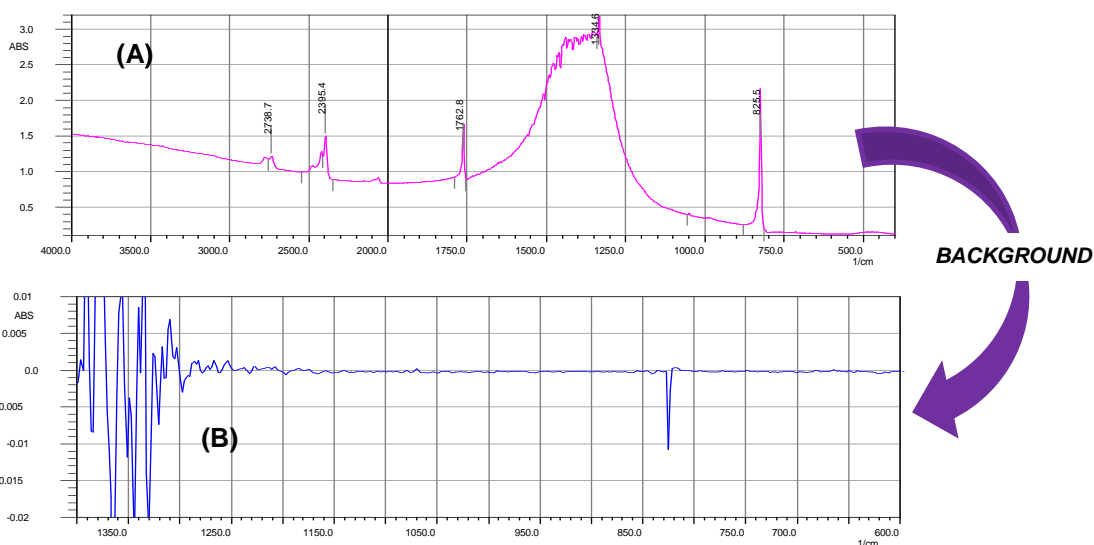
#### 5.1.2.1. Testes de quantificação de urânio em FA por pastilhamento em KBr

Utilizando-se a metodologia desenvolvida para a quantificação de elevados teores de urânio em FO por pastilhamento em KBr, realizaram-se testes para desenvolvimento da quantificação de elevados teores de urânio em FA, já que a ligação U=O também se encontra presente nesta matriz, podendo ser detectada no espectro de IV médio. O procedimento foi similar ao realizado com os padrões em FO, conforme TAB.34.

TABELA 34 – Concentração de urânio em FA nas pastilhas de KBr

[U] (g L <sup>-1</sup> ) padrão em FA	Massa de KBr (g)	Massa da alíquota 25 µL (g)	[U] (%) na pastilha de KBr
1,01	0,1002 ± 0,0001	0,029 ± 0,001	<b>0,02 ± 0,08</b>
5,36	0,1002 ± 0,0001	0,028 ± 0,001	<b>0,14 ± 0,02</b>
10,44	0,1005 ± 0,0001	0,030 ± 0,001	<b>0,26 ± 0,02</b>
25,22	0,1003 ± 0,0001	0,030 ± 0,001	<b>0,64 ± 0,09</b>
51,24	0,1000 ± 0,0001	0,030 ± 0,001	<b>1,30 ± 0,07</b>


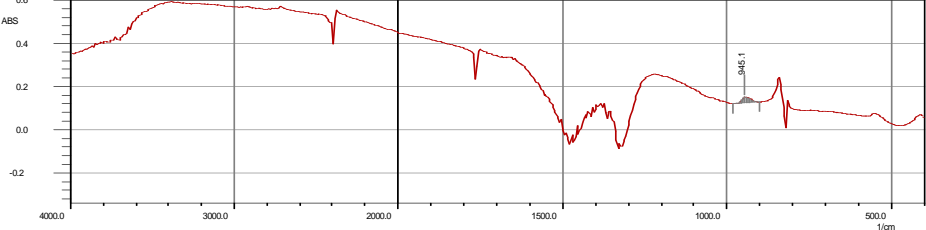
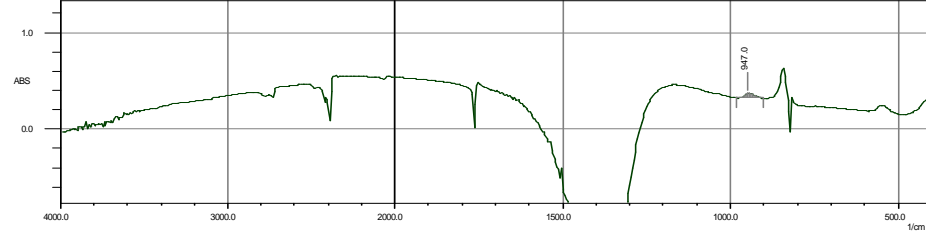
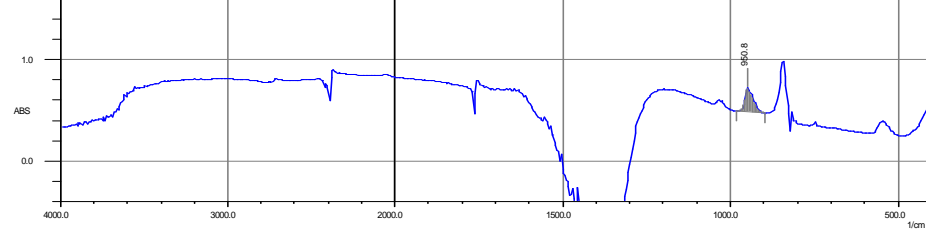
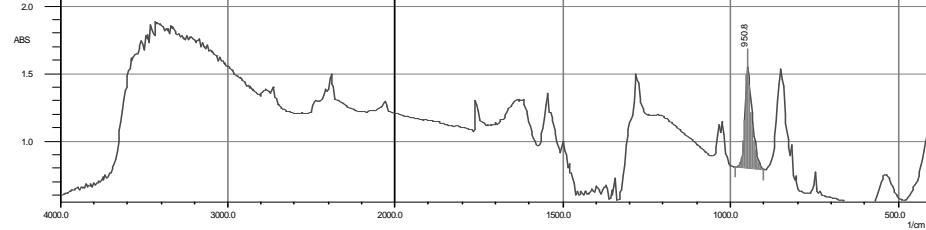
Primeiramente realizou-se o *background* do equipamento com a pastilha contendo somente a FA (solução de HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup>). Observou-se que, na região do espectro compreendida entre 980 a 850 cm<sup>-1</sup> (FIG.49), não há nenhuma banda que possa interferir na banda característica da ligação U=O (~ 940 cm<sup>-1</sup>).



**FIGURA 49** – *Background* da FA realizado em pastilha de KBr. (A) Espectro do branco do padrão (pastilhamento somente com a FA - solução de HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup>) e (B) Espectro após *background* (subtração do branco do padrão)

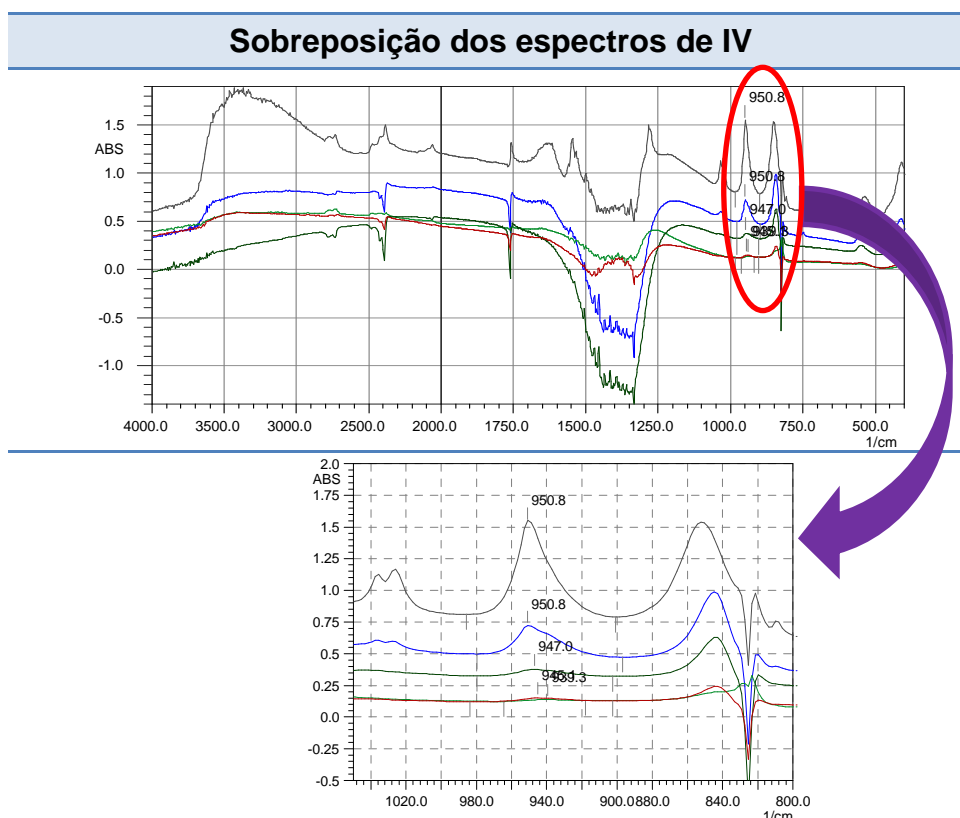
As pastilhas com os padrões foram inseridas no porta-amostra e submetidas à leitura de absorção no IV, obtendo-se os seguintes espectros de absorção (TAB.35).

**TABELA 35 – Concentração dos padrões de urânio em FA e seus respectivos espectros de absorção no IV médio obtidos em pastilha de KBr**

[U] (%) na pastilha de KBr	Espectro de IV do padrão de NTU
<b>0,02 ± 0,08</b>	
<b>0,14 ± 0,02</b>	
<b>0,26 ± 0,02</b>	
<b>0,64 ± 0,09</b>	
<b>1,29 ± 0,07</b>	

Na sobreposição dos espectros de absorção dos padrões (FIG.50) observa-se o pico em  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ , referente à frequência de estiramento assimétrico da ligação U=O, que também apresenta uma resposta crescente entre concentração de urânio e a área do pico de absorbância.





**FIGURA 50** – Sobreposição dos espectros de absorção no IV médio obtidos dos padrões analíticos de urânio em FA em pastilha de KBr

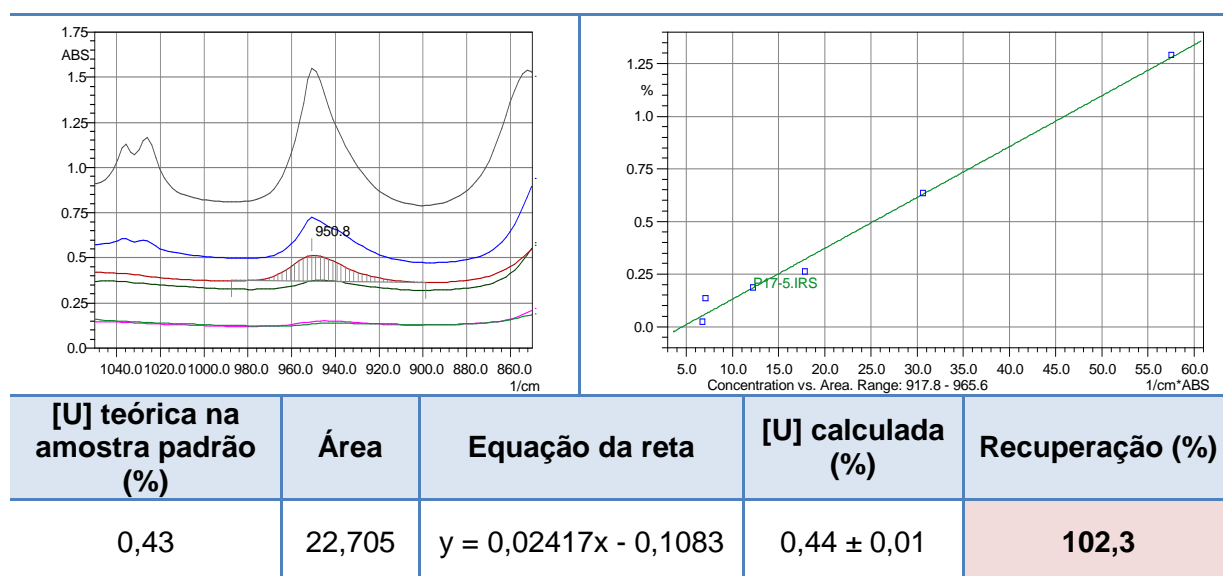
Os cálculos foram realizados pelo programa Hyper-IR, onde se selecionou a faixa de frequências entre  $966 - 918 \text{ cm}^{-1}$ , a fim de se calcular a área do pico de absorbância para cada concentração de padrão (TAB.36). O coeficiente de correlação linear foi de **0,9952**, demonstrando que existe uma resposta linear entre concentração de urânio e a área de cada pico de absorbância.

**TABELA 36** – Resultados da leitura de padrões de urânio em FA em pastilha de KBr. Curva analítica – Variação da concentração de urânio (eixo y) em função da área (eixo x) do pico de absorção

[U] (g L <sup>-1</sup> ) padrão em FA	[U] (%) na pastilha de KBr (eixo y)	Área (eixo x) (966 - 918 cm <sup>-1</sup> )	Curva de calibração <sup>(*)</sup>
1,01	0,02 ± 0,08	6,718	
5,02	0,14 ± 0,02	7,085	
10,44	0,26 ± 0,02	17,842	
25,22	0,64 ± 0,09	30,655	
51,24	1,29 ± 0,07	57,552	
			$y = 0,02417x - 0,1083$
			<b>0,9952</b>

<sup>(\*)</sup>Obtida pelo software Hyper-IR do espectrofotômetro FTIR-8400 Shimadzu

Por meio de um ensaio teste, preparou-se um padrão analítico de concentração final de 0,43%, obtendo-se uma recuperação de 102,3% (FIG.51), indicando a viabilidade deste método também para matrizes de urânio em FA.



<sup>(\*)</sup>Curva analítica obtida pelo software Hyper-IR do espectrofotômetro FTIR-8400 Shimadzu

**FIGURA 51** – Curva analítica e ensaio teste para análise de recuperação do analito (urânio em FA) utilizando pastilha de KBr

## 5.2. Validação de metodologia analítica

Definidas as melhores condições da ELL e o suporte para leitura de absorção do analito no espectrofotômetro de IV, tanto em padrões de urânio na FO quanto na FA, realizou-se a validação analítica do método desenvolvido.

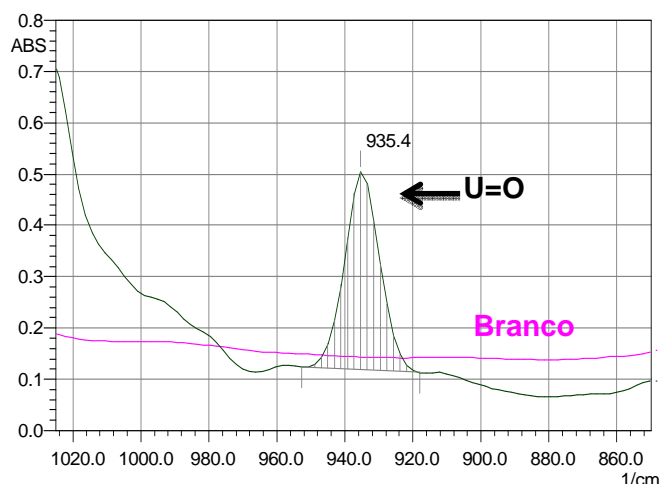
### 5.2.1. Validação analítica para quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

#### 5.2.1.1. Seletividade

O estudo da seletividade para a matriz de urânio em FO foi dividido em duas partes:

- I. Viabilidade do método de espectroscopia por IV médio em identificar o sinal analítico (analito = urânio → especificamente a ligação U=O do complexo NTU.2TBP);
- II. Avaliação da interferência na detecção do sinal analítico ao se adicionarem impurezas na matriz analítica.

Os ensaios de seletividade foram realizados com a solução padrão de urânio em FO que contém o complexo NTU.2TBP, com concentração inicial de 10,01 g L<sup>-1</sup> e suportado em pastilha de KBr. Primeiramente, deve-se verificar a capacidade do novo método analítico de detectar/identificar o analito de interesse. A seletividade do método por espectroscopia por IV médio foi demonstrada pela presença de um pico de absorção no espectro do padrão na região compreendida entre 950 – 910 cm<sup>-1</sup> (referente à ligação assimétrica U=O) e ausência de qualquer sinal analítico nessa região de absorção no espectro do branco do padrão, conforme pode-se observar na sobreposição dos espectros (FIG.52).



**FIGURA 52** – Ensaio de seletividade do método analítico – sobreposição de padrão analítico e branco de padrão

A etapa seguinte foi avaliar a seletividade frente à presença de elementos considerados como impurezas na matriz de urânio, a fim de se verificar algum tipo de alteração no sinal analítico do espectro de absorção.

De acordo com a ASTM – 776-00 que dispõe sobre os padrões de especificação de pastilhas de  $UO_2$  sinterizadas<sup>90</sup>, a concentração máxima permitida para cada impureza nesta matriz de urânio está descrita na TAB.37.

**TABELA 37** – Limite máximo de impurezas em pastilhas de  $UO_2$


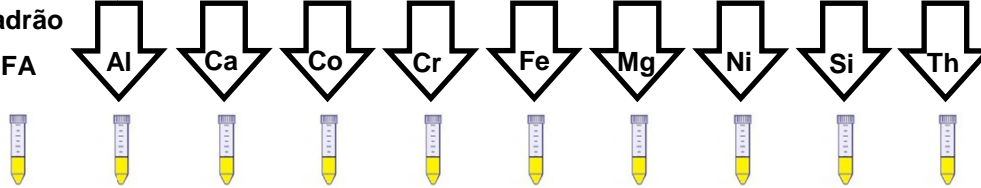
Elemento (impureza na matriz de $UO_2$ )	Concentração máxima ( $\mu g\ g^{-1}\ U$ )
Alumínio	250
Cálcio + Magnésio	200
Crômio	250
Cobalto	100
Ferro	<b>500</b>
Níquel	250
Silício	<b>500</b>
Tório	10

Fonte: Adaptada de ASTM<sup>90</sup>

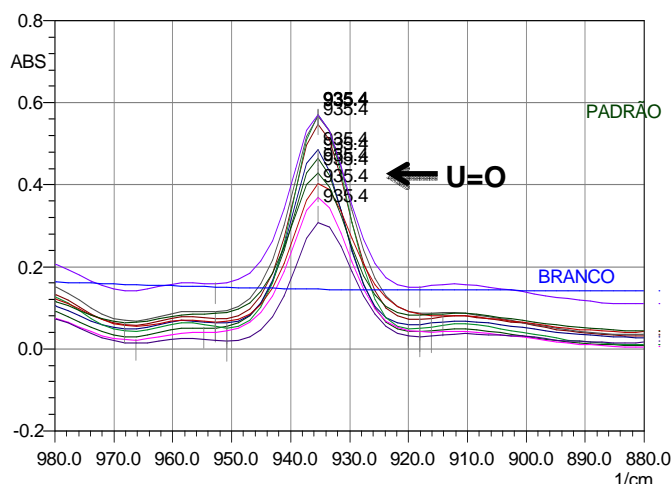
Com base nas informações da TAB.37, realizaram-se os ensaios de adição individual de cada elemento em solução padrão primário de NTU (Fase

Aquosa), convencionando-se a concentração final para cada impureza de 500 mg L<sup>-1</sup>, ou seja, extrapolando-se o valor de concentração de alguns elementos, tais como Al, Ca+Mg, Cr, Co, Ni e Th. Este procedimento de adição dos elementos está desmonstrado na TAB.38.

**TABELA 38** – Etapas do ensaio de seletividade – adição de impurezas

<b>1ª Etapa</b>	Solução padrão primário de NTU 
<b>2ª Etapa</b>	<p style="text-align: center;"><b>Adição individual das impurezas</b> (Concentração final do elemento no padrão de FA = 500 mg L<sup>-1</sup>)</p> <p>Padrão FA    ↓ Al    ↓ Ca    ↓ Co    ↓ Cr    ↓ Fe    ↓ Mg    ↓ Ni    ↓ Si    ↓ Th</p> 
<b>3ª Etapa</b>	ELL (Hexano:TBP 65:35/equilibrado com solução de HNO <sub>3</sub> 4,0 mol L <sup>-1</sup> )
<b>4ª Etapa</b>	Produção das pastilhas de KBr com o padrão de NTU.2TBP em FO isolado e com os elementos individuais
<b>5ª Etapa</b>	Leitura da absorbância no espectrofotômetro de FTIR

Em comparação ao espectro obtido apenas com a FO, os espectros dos padrões submetidos à adição individual das impurezas e subsequente ELL não apresentaram alterações significativas (redução/aumento da intensidade de absorção ou deslocamento) do sinal analítico da banda referente à frequência de estiramento da ligação U=O (compreendida entre 950 – 910 cm<sup>-1</sup>), evidenciando a seletividade do método proposto para quantificação do urânio (FIG.53).



**FIGURA 53** – Sobreposição das bandas de absorção da frequência de estiramento U=O (padrão primário de NTU.2TBP e padrões NTU.2TBP oriundos da ELL com adição de impurezas)

Este resultado já era previsto, pois o processo de ELL do urânio da FA para a FO tem como propósito a extração seletiva do urânio pelo TBP, independentemente da adição dos elementos ditos como impurezas presentes no padrão em FA, logo somente a banda de U=O ( $935,4 \text{ cm}^{-1}$ ) era esperada nos espectros de IV de cada padrão analisado, conforme constatado na FIG.53.

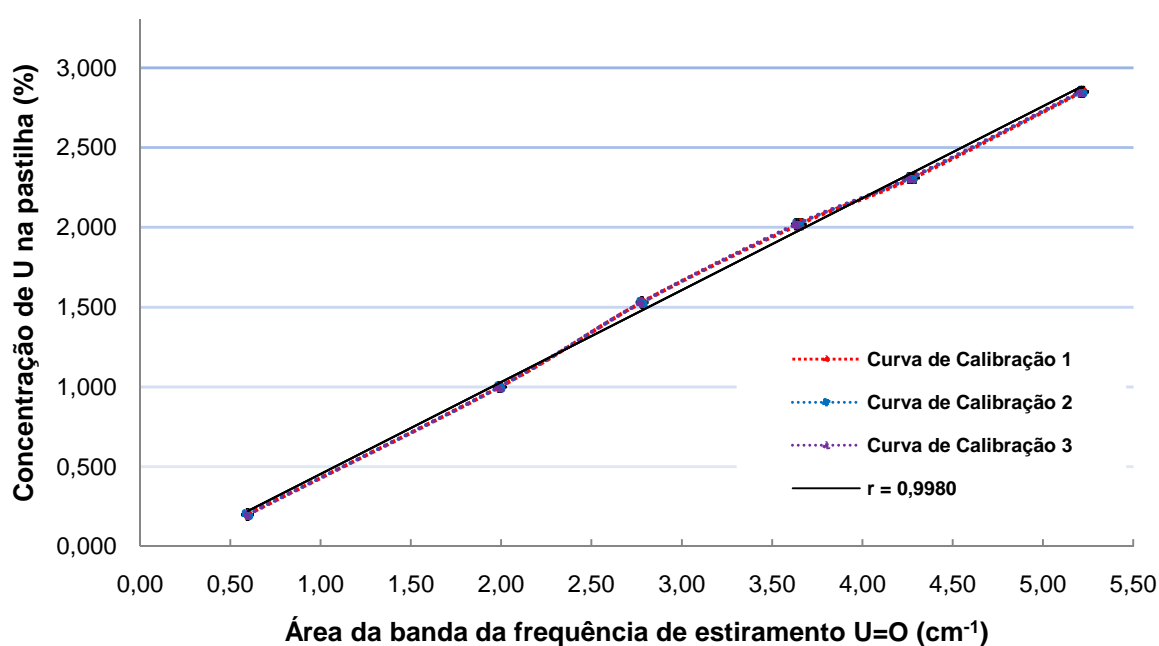
#### 5.2.1.2. Linearidade

A linearidade do método foi verificada através da leitura no espectrofotômetro de IV na região do estiramento da ligação U=O ( $950 - 910 \text{ cm}^{-1}$ ) das soluções padrão de urânio em FO, no intervalo de concentração entre  $1,01 \text{ g L}^{-1} - 14,35 \text{ g L}^{-1}$  (correspondente a 0,20% – 2,85% de urânio na pastilha de KBr). Através dos valores das áreas obtidos, construiu-se a curva analítica de concentração de urânio na pastilha de KBr versus área do pico de absorbância, utilizando-se como critério de aceitação um coeficiente de correlação ( $r$ ) maior ou igual a 0,90, de acordo com o INMETRO<sup>42</sup>. Na TAB.39 são apresentados a triplicata de leitura dos diferentes níveis de concentração dos padrões de urânio em FO, bem como as equações das retas e seus respectivos coeficientes de correlação ( $r$ ), a partir da análise de regressão linear dos mínimos quadráticos.

**TABELA 39** – Curvas de calibração obtidas em triplicata de leitura dos padrões analíticos em FO no FTIR

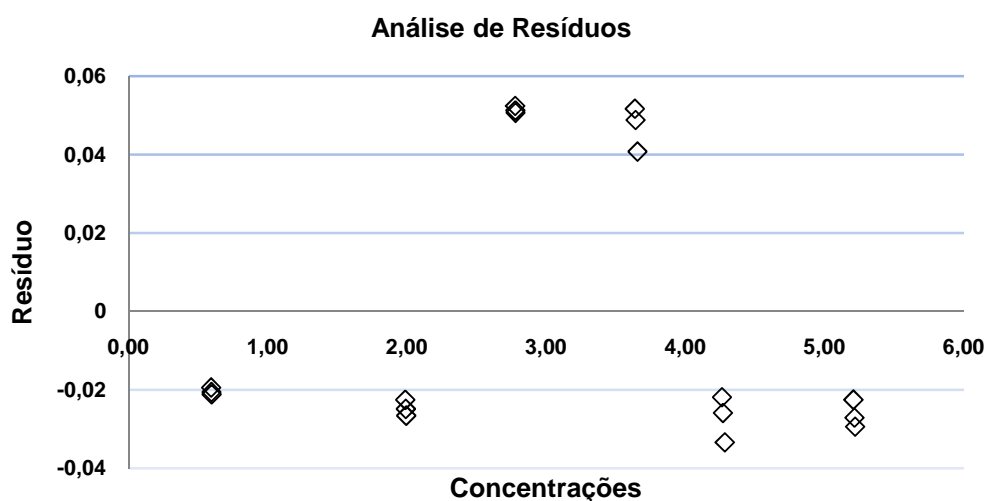
Curva de calibração	[U] (g L <sup>-1</sup> ) do padrão em FO	[U] (%) na pastilha KBr (eixo y)	Área da banda U=O (cm <sup>-1</sup> ) (eixo x)	Equação da reta (y = a + bx)	r
1	1,01	0,200 ± 0,001	0,596	y = 0,574x - 0,121	<b>0,9980</b>
	5,02	1,000 ± 0,002	1,995		
	7,68	1,530 ± 0,002	2,780		
	10,15	2,020 ± 0,002	3,656		
	11,61	2,310 ± 0,02	4,283		
	14,35	2,850 ± 0,002	5,219		
2	1,01	0,200 ± 0,001	0,594	y = 0,575x - 0,120	<b>0,9980</b>
	5,02	1,000 ± 0,002	1,992		
	7,68	1,530 ± 0,002	2,779		
	10,15	2,020 ± 0,002	3,642		
	11,61	2,310 ± 0,02	4,270		
	14,35	2,850 ± 0,002	5,215		
3	1,01	0,200 ± 0,001	0,597	y = 0,576x - 0,122	<b>0,9980</b>
	5,02	1,000 ± 0,002	1,988		
	7,68	1,530 ± 0,002	2,777		
	10,15	2,020 ± 0,002	3,637		
	11,61	2,310 ± 0,02	4,263		
	14,35	2,850 ± 0,002	5,207		

Na FIG.54 é mostrada a sobreposição das curvas analíticas da TAB.39. O coeficiente de correlação obtido foi de **0,9980**, logo atendendo ao critério mínimo de aceitação ( $r \geq 0,90$ )<sup>42</sup>. As concentrações dos padrões de urânio em FO nas pastilhas de KBr preparadas para leitura no IV, dentro do intervalo especificado, apresentaram leituras de área das bandas de absorção (ligação U=O) diretamente proporcionais à concentração do analito, confirmando a linearidade do método.



**FIGURA 54** – Curva de calibração obtida pelo estudo da linearidade do método de quantificação do urânio em FO por IV médio

Para verificar a eficiência do modelo proposto de regressão linear, foi construído e analisado o gráfico de resíduos (FIG.55). O resíduo foi calculado através da diferença entre o valor da concentração de urânio calculado pela equação da reta de regressão e o valor teórico (TAB.39) para cada valor de padrão analítico. O gráfico de resíduos ilustrou uma distribuição aleatória, indicando a ausência de tendências e erros sistemáticos ao longo da faixa linear.



**FIGURA 55** – Gráfico de resíduos



### 5.2.1.3. Limite de Detecção e Quantificação

O Limite de Detecção (LD) é o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método proposto<sup>42,67</sup>. No caso deste estudo, o LD foi calculado pela média de 10 leituras do branco do padrão, na região da banda de estiramento da ligação U=O (950 – 910 cm<sup>-1</sup>), utilizando o valor de t de Student com 99% de confiança (t = 3,25), de acordo com a EQ.24 e TAB.40.

$$LD = \bar{X} + ts$$

**EQUAÇÃO (24)**

$\bar{X}$  = Média dos valores dos brancos da amostra

(leitura da área na região espectral de 950 – 910 cm<sup>-1</sup>);

t = Distribuição de Student para 99% de confiança para n = 10 (n-1 = 9);

s = desvio padrão amostral dos brancos do padrão.

O Limite de Quantificação (LQ) é a menor concentração de analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão<sup>42,67</sup>. Determinou-se o LQ neste estudo como sendo a concentração do analito, correspondente ao valor médio de 10 leituras do branco do padrão, na região da banda de estiramento da ligação U=O (950 – 910 cm<sup>-1</sup>) mais 10 vezes o desvio padrão destas medidas, conforme EQ.25 e resultados na TAB.40.

$$LQ = \bar{X} + 10s$$

**EQUAÇÃO (25)**

$\bar{X}$  = Média dos valores dos brancos da amostra

(leitura da área na região espectral de 950 – 910 cm<sup>-1</sup>);

s = desvio padrão amostral dos brancos do padrão.

**TABELA 40** – Determinação do LD e LQ do método analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

Leitura	Área branco do padrão (950 – 910 cm <sup>-1</sup> )	[U] (%) na pastilha de branco da amostra
1	0,000	0,021
2	0,003	0,023
3	0,002	0,022
4	0,000	0,021
5	0,004	0,023
6	0,002	0,022
7	0,000	0,021
8	0,001	0,022
9	0,002	0,022
10	0,002	0,022
<b>Média ([U] % na pastilha)</b>		<b>0,022</b>
<b>DP</b>		<b>0,001</b>
<b>LD ([U] (%) na pastilha)</b>		<b>0,02</b>
<b>LQ ([U] (%) na pastilha)</b>		<b>0,03</b>

Assim, o valor de LD e LQ do método proposto para quantificação de urânio em FO foi de 0,02% e 0,03% de urânio na pastilha de KBr, respectivamente. Estes valores equivalem a concentração de urânio de 92 mg L<sup>-1</sup> e 113 mg L<sup>-1</sup> como NTU.2TBP em padrão na fase orgânica.

#### 5.2.1.4. Exatidão

A exatidão do método foi determinada através da análise de três níveis de concentração da faixa analítica estuda (baixa – 1,00%, média – 2,02% e alta – 2,85%), analisando-se o percentual de recuperação do analito, o Desvio Padrão (DP) e Desvio Padrão Relativo (DPR), conforme TAB.41 a TAB.43. Foram analisadas três preparações distintas de padrões em cada faixa de concentração, e as leituras foram realizadas em replicata de dez e em dias consecutivos.

**TABELA 41** – Determinação da exatidão na faixa baixa de concentração para o método analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

EXATIDÃO									
Dia	1			2			3		
[U] (%) teórica na pastilha	1,00			1,05			1,02		
FAIXA BAIXA	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)
	1,818	1,01	100,9	1,893	1,05	100,3	1,867	1,04	101,7
	1,810	1,00	100,4	1,890	1,05	100,1	1,864	1,04	101,6
	1,809	1,00	100,3	1,887	1,05	100,0	1,863	1,04	101,5
	1,810	1,00	100,4	1,887	1,05	100,0	1,864	1,04	101,6
	1,809	1,00	100,3	1,889	1,05	100,1	1,863	1,04	101,5
	1,807	1,00	100,2	1,890	1,05	100,1	1,863	1,04	101,5
	1,806	1,00	100,1	1,890	1,05	100,1	1,861	1,03	101,4
	1,807	1,00	100,2	1,888	1,05	100,0	1,863	1,04	101,5
	1,806	1,00	100,1	1,889	1,05	100,1	1,861	1,03	101,4
	1,808	1,00	100,3	1,888	1,05	100,0	1,861	1,03	101,4
	<b>Média (%)</b>		<b>100,3</b>	<b>Média (%)</b>		<b>100,1</b>	<b>Média (%)</b>		<b>101,5</b>
	<b>DP</b>		<b>0,21</b>	<b>DP</b>		<b>0,10</b>	<b>DP</b>		<b>0,11</b>
<b>DPR (%)</b>		<b>0,21</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,10</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,10</b>	

Na TAB.41 é mostrado que as médias das recuperações para a faixa baixa de concentração estão entre 100,1% e 101,5%. O DP de cada padrão foi inferior a 0,21 e seus DPR abaixo de 0,21%.

Utilizando-se o mesmo procedimento, na TAB.42 temos os resultados de exatidão na faixa média de concentração. Observa-se que as médias das recuperações neste caso se encontram entre 100,1% e 101,5% e seus desvios padrões e desvios padrões relativos são inferiores a 0,08 e 0,08%, respectivamente.

**TABELA 42 –** Determinação da exatidão na faixa média de concentração para o método analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

<b>EXATIDÃO</b>									
Dia	1			2			3		
[U] (%) teórica na pastilha	2,10			1,98			2,15		
<b>FAIXA MÉDIA</b>	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)
	3,706	2,13	101,6	3,458	1,98	100,3	3,796	2,19	101,7
	3,707	2,13	101,6	3,457	1,98	100,2	3,791	2,18	101,5
	3,704	2,13	101,5	3,455	1,98	100,2	3,789	2,18	101,5
	3,706	2,13	101,6	3,453	1,98	100,1	3,791	2,18	101,5
	3,704	2,13	101,5	3,453	1,98	100,1	3,788	2,18	101,5
	3,706	2,13	101,6	3,454	1,98	100,1	3,788	2,18	101,5
	3,704	2,13	101,5	3,455	1,98	100,2	3,788	2,18	101,5
	3,705	2,13	101,5	3,455	1,98	100,2	3,786	2,18	101,4
	3,704	2,13	101,5	3,451	1,98	100,0	3,787	2,18	101,4
	3,703	2,13	101,5	3,451	1,98	100,0	3,788	2,18	101,5
	<b>Média (%)</b>		<b>101,5</b>	<b>Média (%)</b>		<b>100,1</b>	<b>Média (%)</b>		<b>101,5</b>
	<b>DP</b>		<b>0,04</b>	<b>DP</b>		<b>0,07</b>	<b>DP</b>		<b>0,08</b>
<b>DPR (%)</b>		<b>0,04</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,07</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,08</b>	

A última faixa analítica de concentração analisada para a determinação do parâmetro exatidão é a alta, conforme TAB.43. As médias das recuperações estão entre 102,2% e 102,8% e os DP e DPR de cada padrão estão abaixo de 0,08 e 0,08%, respectivamente.

**TABELA 43** – Determinação da exatidão na faixa alta de concentração para o método analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

<b>EXATIDÃO</b>									
<b>Dia</b>	<b>1</b>			<b>2</b>			<b>3</b>		
<b>[U] (%) teórica na pastilha</b>	<b>3,21</b>			<b>3,08</b>			<b>3,00</b>		
<b>FAIXA ALTA</b>	<b>Área</b>	<b>[U] Calculada (%)</b>	<b>Recuperação (%)</b>	<b>Área</b>	<b>[U] Calculada (%)</b>	<b>Recuperação (%)</b>	<b>Área</b>	<b>[U] Calculada (%)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
	5,666	3,30	102,8	5,440	3,17	102,8	5,279	3,07	102,3
	5,667	3,30	102,8	5,440	3,17	102,8	5,275	3,07	102,2
	5,668	3,30	102,8	5,441	3,17	102,8	5,275	3,07	102,2
	5,668	3,30	102,8	5,444	3,17	102,8	5,273	3,07	102,2
	5,669	3,30	102,9	5,444	3,17	102,8	5,272	3,07	102,2
	5,670	3,30	102,9	5,445	3,17	102,9	5,271	3,06	102,1
	5,672	3,30	102,8	5,443	3,17	102,8	5,270	3,06	102,1
	5,669	3,30	102,9	5,443	3,17	102,8	5,266	3,06	102,0
	5,672	3,31	103,0	5,439	3,16	102,7	5,269	3,06	102,1
	5,676	3,31	103,0	5,441	3,17	102,8	5,266	3,06	102,0
	<b>Média (%)</b>		<b>102,9</b>	<b>Média (%)</b>		<b>102,8</b>	<b>Média (%)</b>		<b>102,2</b>
	<b>DP</b>		<b>0,06</b>	<b>DP</b>		<b>0,04</b>	<b>DP</b>		<b>0,08</b>
<b>DPR (%)</b>		<b>0,06</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,04</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,08</b>	

NA TAB.44 são mostrados resumidamente os valores médios de recuperação de cada faixa de concentração (baixa, média e alta), que foram de 100,6%, 101,0% e 102,6%, respectivamente, podendo ser interpretados como concordantes com o valor nominal de 100,0%.

De acordo com a Directiva 96/23/CE<sup>70</sup>, pode-se usar a equação de Horwitz para calcular o limite do DPR. Conforme a TAB.44, os valores de DPR nas faixas de concentração baixa, média e alta foram 0,8%, 0,8% e 0,4%, respectivamente. Estes valores estão abaixo dos valores de DPR calculados pela equação de Horwitz<sup>78</sup> (2,0%, 1,7% e 1,8%), demonstrando que o método pode ser considerado exato dentro de cada faixa de concentração avaliada.

**TABELA 44** – Resumo dos valores de recuperação do estudo de exatidão para o método analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

EXATIDÃO									
FAIXA	BAIXA			MÉDIA			ALTA		
[U] (%) teórica na pastilha	1,00	1,05	1,02	2,10	1,98	2,15	3,21	3,08	3,00
Dia	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Recuperação (%)	100,3	100,1	101,5	101,5	100,1	101,5	102,9	102,8	102,2
Média (%)	100,6			101,1			102,6		
DP	0,8			0,8			0,4		
DPR (%)	0,8			0,8			0,4		
DPR Horwitz (%)	2,0			1,7			1,8		

#### 5.2.1.5. Precisão Intermediária

A precisão intermediária foi calculada a partir das amostras utilizadas nos ensaios de exatidão, que foram realizadas em três dias diferentes e em três níveis de concentração distintos. Foi determinada a média das recuperações dos três dias, sendo calculados o DP e o DPR entre dias, conforme demonstrado na TAB.45.

**TABELA 45** – Determinação da precisão intermediária para o método analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

<b>PRECISÃO INTERMEDIÁRIA</b>				
<b>FAIXA</b>	<b>Média [U] (%) teórica de urânio na pastilha</b>	<b>RECUPERAÇÃO (%)</b>		
		<b>DIA 1</b>	<b>DIA 2</b>	<b>DIA 3</b>
<b>Baixa</b>	1,02	100,3	100,1	101,5
<b>Média</b>	2,08	101,5	100,1	101,5
<b>Alta</b>	3,10	102,9	102,8	102,2
<b>Média (%)</b>		<b>101,6</b>	<b>101,0</b>	<b>101,7</b>
<b>DP</b>		<b>1,3</b>	<b>1,6</b>	<b>0,4</b>
<b>DPR (%)</b>		<b>1,3</b>	<b>1,6</b>	<b>0,4</b>

A análise de variância (ANOVA) permite verificar, ainda, a existência de diferença significativa entre as porcentagens de recuperação, no ensaio que avalia a precisão intermediária da metodologia. Conforme TAB.46 o valor de F calculado ( $F = 0,31$ ) ficou abaixo do F crítico ( $F_{\text{crítico}} = 5,14$ ), indicando que com 95% de confiança os valores de recuperação entre as faixas de concentração inter-dias não apresentam diferenças significativas entre si. Também pode-se avaliar se existe diferença significativa através da análise do valor-P (0,74), que se encontra acima do valor de 0,05, demonstrando, mais uma vez, que não existem diferenças significativas entre os valores de recuperação entre as faixas de concentração analisadas em dias distintos.

**TABELA 46** – Análise da variância para precisão intermediária do analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

<b>Anova: fator único</b>						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
<b>Dia 1</b>	3	304,7	101,6	1,7		
<b>Dia 2</b>	3	303,0	101,0	2,4		
<b>Dia 3</b>	3	305,2	101,7	0,2		
<b>ANOVA</b>						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
<b>Entre grupos</b>	0,887	2	0,443	<b>0,31</b>	<b>0,74</b>	<b>5,14</b>
<b>Dentro dos grupos</b>	8,573	6	1,429			
<b>Total</b>	9,46	8				

#### 5.2.1.6. Repetitividade

A repetitividade foi determinada pela análise de dez amostras padrão efetuada sob as mesmas condições de medição (mesmo dia, mesmo analista, mesmo equipamento e mesmas condições ambientais)<sup>42,67</sup>. Os resultados das sucessivas medições estão na TAB.47.

**TABELA 47** – Determinação da repetitividade para o método analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

<b>REPETITIVIDADE</b>										
<b>AMOSTRA</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>[U] (%) teórica na pastilha</b>	2,02	2,11	1,99	2,14	2,04	2,10	2,10	1,96	2,12	2,13
<b>Recuperação (%)</b>	<b>101,4</b>	<b>99,7</b>	<b>99,2</b>	<b>101,3</b>	<b>101,3</b>	<b>99,8</b>	<b>99,7</b>	<b>99,9</b>	<b>99,6</b>	<b>101,8</b>
<b>Média (%)</b>	<b>100,4</b>									
<b>DP</b>	<b>1,0</b>									
<b>DPR (%)</b>	<b>1,0</b>									
<b>DPR Horwitz (%)</b>	<b>1,8</b>									

De acordo com TAB.47 pode-se verificar que a média de recuperação entre as 10 amostras padrão analisadas foi de 100,4% e os DP e DPR foram de



1,0 e 1,0%, respectivamente. Estatisticamente, pode-se usar o DPR calculado pela equação de Horwitz para avaliar a precisão intra-laboratorial (repetitividade), conforme preconizado pela Directiva 96/23/CE<sup>70</sup>. O valor de Horwitz<sup>78</sup> calculado foi de 1,8%, ficando o DPR do método por espectroscopia por IV (1,0%) abaixo deste valor, logo demonstrando que o método apresenta repetitividade entre as leituras nas mesmas condições analíticas.

### 5.2.1.7. Robustez

Na avaliação da robustez pelo teste de Youden<sup>42,67</sup> foram realizados ensaios com seis parâmetros analíticos combinados fatorialmente em oito experimentos, conforme TAB.48. As letras maiúsculas referem-se às condições normais do método analítico e letras minúsculas às alterações dos parâmetros analíticos.

**TABELA 48** – Determinação da robustez para o método analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

Parâmetro analítico	Condição normal	Variação	Combinação fatorial							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Nº de scan	A=16	a=32	A	A	A	A	a	a	a	a
Resolução (cm <sup>-1</sup> )	B=4	b=8	B	B	b	b	B	B	b	b
Massa de KBr (mg)	C=100	c=120	C	c	C	c	C	c	C	c
Volume pipetado de NTU.2TBP (µL)	D=20	d=16	D	D	d	d	d	d	D	D
Pressão de pastilhamento (t)	E=23	e=20	E	e	E	e	e	E	e	E
Tempo de pastilhamento (min)	F=5	f=3	F	f	f	F	F	f	f	F
ENSAIO			s	t	u	v	w	x	y	z
Recuperação (%)			101,2	102,8	98,8	98,9	99,6	100,2	102,7	98,5
DP			0,06	0,08	0,09	0,09	0,13	0,06	0,08	0,05
DPR (%)			0,06	0,08	0,09	0,09	0,13	0,06	0,08	0,05

Os valores obtidos da média das recuperações para os ensaios de s – z se encontram entre 98,5% a 102,8%, apresentando DPR inferiores a 0,13%.

Para determinar a influência das variações de cada parâmetro na robustez do método, deve-se calcular o Efeito, apresentado na TAB.49, que é o resultado da subtração entre a média da recuperação dos quatro doseamentos correspondentes às letras maiúsculas (condições normais) e a média das recuperações de quatro outros doseamentos correspondentes às letras minúsculas (condições alteradas), conforme a EQ.26 (Efeito C/c = exemplifica a alteração no parâmetro da massa do KBr para o pastilhamento da amostra padrão).

$$\text{Efeito C/c} = \left( \frac{s + u + w + y}{4} \right) - \left( \frac{t + v + x + z}{4} \right) \quad \text{EQUAÇÃO (26)}$$

**s, t, u e v** = recuperação dos teores nas amostras padrão variando-se a massa de KBr  
**w, x, y e z** = recuperação dos teores nas amostras padrão variando-se a massa de KBr

**TABELA 49** – Determinação do efeito de cada parâmetro alterado na robustez do método analítico de quantificação de urânio em FO por espectroscopia no FTIR

Parâmetro	Condição normal	Variação	Efeito	Resultado
Nº de scan	A=16	a=32	A/a	0,21
Resolução (cm <sup>-1</sup> )	B=4	b=8	B/b	1,25
Massa de KBr (mg)	C=100	c=120	C/c	0,51
Volume pipetado de NTU.2TBP (µL)	D=20	d=16	D/d	1,94
Pressão de pastilhamento (t)	E=23	e=20	E/e	-1,31
Tempo de pastilhamento (min)	F=5	f=3	F/f	-1,59
Valor de referência				2,45

A interpretação do teste foi realizada através da comparação entre os valores de efeito obtidos pela EQ.26, de cada parâmetro analítico avaliado, com o valor de referência calculado conforme Bedregal et al.<sup>91</sup> pela EQ.27.

$$\text{valor de referência} = s\sqrt{2} \quad \text{EQUAÇÃO (27)}$$

s = desvio padrão dos oito resultados (s, t, u, v, w, x, y, z) obtidos no teste de robustez

Valores de efeitos menores que o valor de referência indicam que a alteração do referido parâmetro alterado não é significativa na robustez. Na TAB.49 pode-se constatar que todos os efeitos estão abaixo do valor de referência (2,45), demonstrando que o método pode ser considerado robusto, mesmo com as alterações analíticas realizadas.

Deve-se considerar que os parâmetros de volume pipetado de NTU.2TBP (1,94) e pressão de pastilhamento (-1,31) apresentam valores de efeito próximos ao valor de referência (2,45), logo é importante que o analista esteja atento a estes dois parâmetros analíticos no momento da preparação das pastilhas de KBr com urânio em matriz de FO, pois eles apresentam uma tendência a interferir na robustez do método.

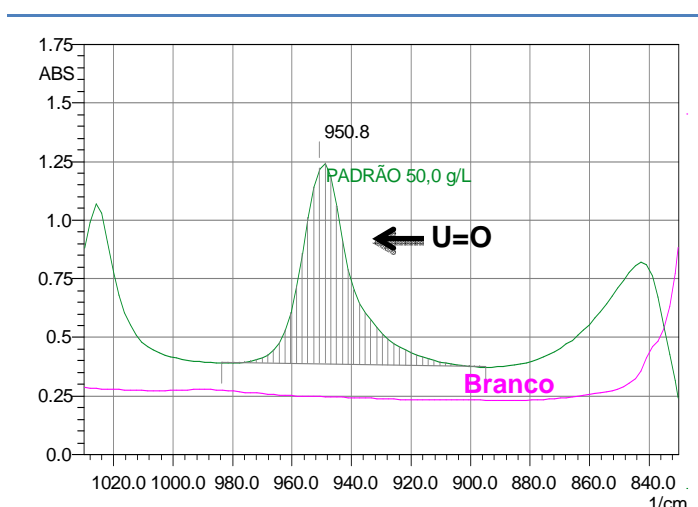
## 5.2.2. Validação analítica para quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

### 5.2.2.1. Seletividade

O estudo da seletividade para a matriz de urânio em FA foi dividido em duas partes:

- I. Viabilidade do método de espectroscopia por IV médio em identificar o sinal analítico (analito = urânio → especificamente a ligação U=O do NTU);
- II. Avaliação da interferência na detecção do sinal analítico ao se adicionarem impurezas na matriz analítica.

Os ensaios de seletividade foram realizados com a solução padrão primário de urânio (NTU em 4,0 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>), com concentração inicial de 51,24 g L<sup>-1</sup> e suportado em pastilha de KBr. Primeiramente, deve-se verificar a capacidade do novo método analítico de detectar/identificar o analito de interesse. A seletividade do método por espectroscopia por IV médio foi demonstrada pela presença de um pico de absorção no espectro do padrão na região compreendida entre 970 – 920 cm<sup>-1</sup> (referente ao ligação U=O) e ausência de qualquer sinal analítico nesta região de absorção no espectro do branco do padrão, conforme pode-se observar na sobreposição dos espectros (FIG.56).














**FIGURA 56** – Ensaio de seletividade do método analítico – sobreposição de padrão analítico e branco de padrão

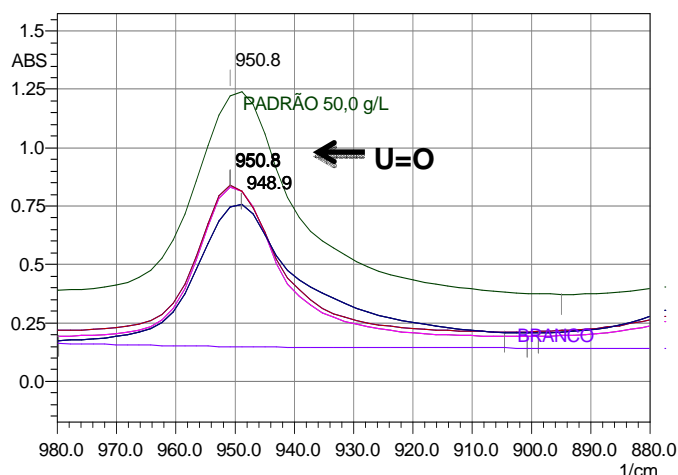
A etapa seguinte foi avaliar a seletividade frente à presença de elementos considerados como impurezas na matriz de urânio, a fim de se verificar algum tipo de alteração no sinal analítico do espectro de absorção.

Novamente, utilizando-se as informações da TAB.37 (concentração máxima permitida para cada impureza em pastilhas  $\text{UO}_2$  sinterizadas<sup>90</sup>), realizaram-se os ensaios de adição individual de cada elemento em solução padrão primário de NTU em Fase Aquosa (FA), convencionando-se a concentração final para cada impureza de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, extrapolando-se o valor de concentração de alguns elementos, tais como Al, Ca+Mg, Cr, Co, Ni e Th. Este procedimento de adição dos elementos está desmonstrado na TAB.50.

**TABELA 50** – Etapas do ensaio de seletividade – adição de impurezas

<b>1ª Etapa</b>	Solução padrão primário de NTU 
<b>2ª Etapa</b>	<p style="text-align: center;"><b>Adição individual das impurezas</b> (Concentração final de cada elemento no padrão de FA = <math>500 \text{ mg L}^{-1}</math>)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>Padrão FA</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓ Al</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓ Ca</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓ Co</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓ Cr</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓ Fe</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓ Mg</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓ Ni</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓ Si</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓ Th</p>  </div> </div>
<b>4ª Etapa</b>	Produção das pastilhas de KBr com o padrão de NTU em FA isolado e com os elementos individuais
<b>5ª Etapa</b>	Leitura da absorbância no espectrofotômetro de FTIR

Em comparação ao espectro obtido apenas com o padrão primário de NTU, os espectros dos padrões submetidos à adição individual das impurezas não apresentaram significativa alteração (redução/aumento da intensidade de absorção ou deslocamento) do sinal analítico da banda referente à frequência de estiramento da ligação  $\text{U=O}$  ( $970 - 920 \text{ cm}^{-1}$ ), evidenciando a seletividade do método proposto para quantificação do analito (FIG.57).



**FIGURA 57** – Sobreposição das bandas de absorção da frequência de estiramento  $U=O$  (padrão primário de NTU e padrões de NTU com adição individual de cada impurezas)

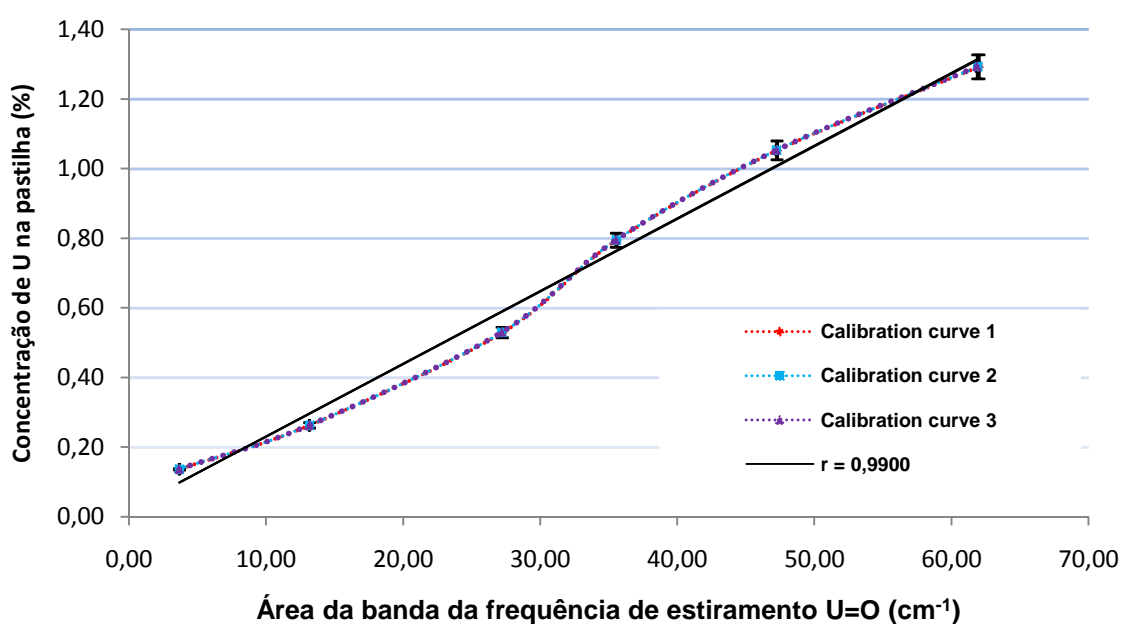
#### 5.2.2.2. Linearidade

A linearidade do método foi verificada através da leitura no espectrofotômetro de IV na região do estiramento da ligação  $U=O$  ( $970 - 920 \text{ cm}^{-1}$ ) das soluções padrão de urânio em FA em um intervalo de concentração entre  $5,36 \text{ g L}^{-1} - 51,24 \text{ g L}^{-1}$  (correspondente a  $0,14\% - 1,29\%$  de urânio na pastilha de KBr). Através dos valores das áreas obtidos, construiu-se a curva analítica de concentração de urânio na pastilha de KBr versus área do pico de absorbância, utilizando-se como critério de aceitação um coeficiente de correlação ( $r$ ) maior ou igual a  $0,90$ , de acordo com o INMETRO<sup>42</sup>. Na TAB.51 são apresentados a triplicata de leitura dos diferentes níveis de concentração dos padrões de urânio em FA, bem como as equações das retas e seus respectivos coeficientes de correlação ( $r$ ), a partir da análise de regressão linear dos mínimos quadráticos.

**TABELA 51** – Curvas de calibração obtidas em triplicata de leitura dos padrões analíticos em FA no FTIR

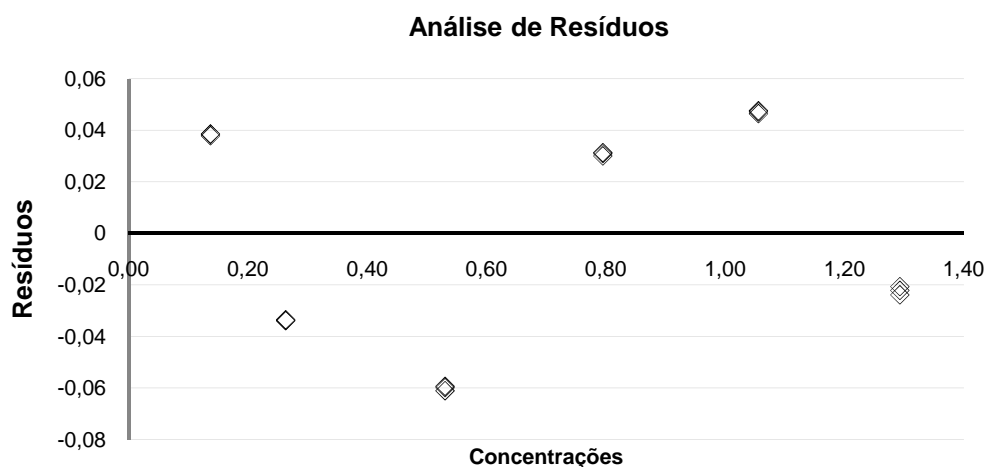
Curva de calibração	[U] (g L <sup>-1</sup> ) do padrão em FA	[U] (%) na pastilha KBr (eixo y)	Área da banda U=O (cm <sup>-1</sup> ) (eixo x)	Equação da reta (y = a + bx)	r
1	5,36	0,14	3,695	y = 0,020 + 0,022x	<b>0,9900</b>
	10,44	0,26	13,175		
	20,97	0,53	27,264		
	31,50	0,79	35,582		
	41,61	1,06	47,299		
	51,24	1,29	62,018		
2	5,36	0,14	3,665	y = 0,020 + 0,022x	<b>0,9900</b>
	10,44	0,26	13,167		
	20,97	0,53	27,212		
	31,50	0,79	35,542		
	41,61	1,06	47,245		
	51,24	1,29	61,935		
3	5,36	0,14	3,661	y = 0,020 + 0,022x	<b>0,9900</b>
	10,44	0,26	13,152		
	20,97	0,53	27,187		
	31,50	0,79	35,521		
	41,61	1,06	47,266		
	51,24	1,29	61,865		

Na FIG.58 é mostrada a sobreposição das curvas analíticas da TAB. 51, demonstrando a linearidade do método de quantificação de urânio em FA por FTIR.



**FIGURA 58** – Curva de calibração obtida pelo estudo da linearidade do método de quantificação do urânio em FA por IV

O coeficiente de correlação obtido foi de **0,9900**, logo atendendo o critério mínimo de aceitação ( $r \geq 0,90$ )<sup>42</sup>. As concentrações dos padrões de urânio em FA nas pastilhas de KBr preparadas para leitura no IV, dentro do intervalo especificado, apresentaram leituras de área das bandas de absorção (ligação U=O) diretamente proporcionais à concentração do analito, confirmando a linearidade do método. O gráfico de resíduos (FIG.59) ilustrou uma distribuição aleatória, indicando a ausência de tendências e erros sistemáticos ao longo da faixa linear.



**FIGURA 59** – Gráfico de resíduos



### 5.2.2.3. Limite de Detecção e Quantificação

O Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) foram calculados a partir do valor médio de dez leituras do branco do padrão<sup>42,67</sup>, na região da banda de estiramento da ligação U=O (970 – 920  $\text{cm}^{-1}$ ), conforme TAB. 52.

**TABELA 52** – Determinação do LD e LQ do método analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

Leitura	Área branco do padrão (970 – 920 $\text{cm}^{-1}$ )	[U] (%) na pastilha de branco da amostra
1	-0,020	0,013
2	-0,020	0,013
3	-0,019	0,013
4	-0,024	0,013
5	-0,032	0,013
6	-0,036	0,013
7	-0,043	0,013
8	-0,050	0,013
9	-0,052	0,013
10	-0,057	0,013
<b>Média ([U] % na pastilha)</b>		0,013
<b>DP</b>		0,000
<b>DPR (%)</b>		2,351
<b>LD ([U] (%) na pastilha)</b>		<b>0,01</b>
<b>LQ ([U] (%) na pastilha)</b>		<b>0,02</b>

Assim, o valor de LD e LQ do método proposto para quantificação de urânio em FA foi de 0,01% e 0,02% de urânio na pastilha de KBr, respectivamente. Estes valores equivalem a concentração de urânio de 835  $\text{mg L}^{-1}$  e 958  $\text{mg L}^{-1}$  como NTU em padrão na fase aquosa.

#### 5.2.2.4. Exatidão

A exatidão do método foi determinada através da análise de três níveis de concentração utilizados na faixa analítica (baixa – 0,26%, média – 0,79% e alta – 1,29%), analisando-se o percentual de recuperação do analito, o DP e DPR, conforme TAB.53 a TAB.55.

**TABELA 53** – Determinação da exatidão na faixa baixa de concentração para o método analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

EXATIDÃO										
Dia	1			2			3			
[U] (%) na pastilha	0,27			0,27			0,26			
FAIXA BAIXA	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	
	7,881	0,26	99,2	8,115	0,27	102,5	8,824	0,26	99,2	
	7,861	0,26	98,9	8,018	0,27	101,1	8,788	0,26	98,8	
	7,876	0,26	99,1	7,978	0,27	100,6	8,763	0,26	98,5	
	7,856	0,26	98,9	7,964	0,27	100,4	8,795	0,26	98,9	
	7,873	0,26	99,1	7,959	0,27	100,3	8,794	0,26	98,9	
	7,891	0,26	99,4	7,942	0,27	100,1	8,779	0,26	98,7	
	7,890	0,26	99,3	7,917	0,27	99,7	8,781	0,26	98,7	
	7,862	0,26	98,9	7,886	0,26	99,3	8,789	0,26	98,8	
	7,880	0,26	99,2	7,872	0,26	99,1	8,787	0,26	98,8	
	7,891	0,26	99,4	7,835	0,26	98,6	8,772	0,26	98,6	
		<b>Média (%)</b>	<b>99,1</b>		<b>Média (%)</b>	<b>100,2</b>		<b>Média (%)</b>	<b>98,8</b>	
		<b>DP</b>	<b>0,18</b>		<b>DP</b>	<b>1,12</b>		<b>DP</b>	<b>0,20</b>	
	<b>DPR (%)</b>	<b>0,18</b>		<b>DPR (%)</b>	<b>1,12</b>		<b>DPR (%)</b>	<b>0,20</b>		

Na TAB.53 é mostrado que as médias das recuperações para a faixa baixa de concentração estão entre 98,8% e 100,2%. O DP de cada padrão foi inferior a 1,12 e os DPR ficaram abaixo de 1,12%.

Na faixa média de concentração (TAB.54), observa-se que as médias das recuperações se encontram entre 100,1% e 102,0% e seus desvios padrões e desvios padrões relativos são inferiores a 0,17 e 0,17%, respectivamente.

**TABELA 54** – Determinação da exatidão na faixa média de concentração para o método analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

EXATIDÃO									
Dia	1			2			3		
[U] (%) na pastilha	0,79			0,80			0,80		
FAIXA MÉDIA	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)
	37,631	0,81	102,2	37,411	0,80	100,3	37,678	0,81	101,0
	37,600	0,81	102,1	37,329	0,80	100,1	37,587	0,81	100,8
	37,587	0,81	102,1	37,306	0,80	100,1	37,546	0,81	100,7
	37,562	0,81	102,0	37,338	0,80	100,2	37,543	0,81	100,7
	37,545	0,81	102,0	37,312	0,80	100,1	37,519	0,81	100,6
	37,536	0,81	101,9	37,292	0,80	100,0	37,496	0,80	100,6
	37,536	0,81	101,9	37,324	0,80	100,1	37,504	0,80	100,6
	37,495	0,80	101,8	37,325	0,80	100,1	37,496	0,80	100,6
	37,499	0,80	101,9	37,333	0,80	100,1	37,472	0,80	100,5
	37,502	0,80	101,9	37,283	0,80	100,0	37,467	0,80	100,5
	<b>Média (%)</b>		<b>102,0</b>	<b>Média (%)</b>		<b>100,1</b>	<b>Média (%)</b>		<b>100,7</b>
	<b>DP</b>		<b>0,12</b>	<b>DP</b>		<b>0,09</b>	<b>DP</b>		<b>0,17</b>
<b>DPR (%)</b>		<b>0,12</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,09</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,17</b>	

A última faixa analítica de concentração analisada para a determinação do parâmetro exatidão é a alta, conforme TAB.55. As médias das recuperações estão entre 99,7% e 101,4% e os DP e DPR de cada padrão estão abaixo de 0,64 e 0,64%, respectivamente.

**TABELA 55** – Determinação da exatidão na faixa alta de concentração para o método analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

EXATIDÃO									
Dia	1			2			3		
[U] (%) na pastilha	1,32			1,26			1,27		
FAIXA ALTA	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)	Área	[U] Calculada (%)	Recuperação (%)
	42,944	1,35	102,2	59,202	1,26	100,2	59,586	1,27	100,0
	43,095	1,35	102,6	58,933	1,26	99,7	59,490	1,27	99,9
	42,714	1,34	101,7	58,900	1,26	99,7	59,426	1,27	99,8
	42,641	1,34	101,5	58,884	1,26	99,7	59,412	1,27	99,7
	42,570	1,34	101,3	58,891	1,26	99,7	59,363	1,27	99,7
	42,515	1,34	101,2	58,864	1,26	99,6	59,341	1,27	99,6
	42,472	1,33	101,1	58,873	1,26	99,6	59,299	1,26	99,6
	42,436	1,33	101,0	58,83	1,25	99,6	59,267	1,26	99,5
	42,335	1,33	100,8	58,869	1,26	99,6	59,23	1,26	99,4
	42,251	1,33	100,6	58,822	1,25	99,5	59,991	1,28	100,7
	<b>Média (%)</b>		<b>101,4</b>	<b>Média (%)</b>		<b>99,7</b>	<b>Média (%)</b>		<b>99,8</b>
	<b>DP</b>		<b>0,64</b>	<b>DP</b>		<b>0,18</b>	<b>DP</b>		<b>0,37</b>
<b>DPR (%)</b>		<b>0,64</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,18</b>	<b>DPR (%)</b>		<b>0,37</b>	

Na TAB.56 são mostrados resumidamente os valores médios de recuperação de cada faixa de concentração (baixa, média e alta), que foram de 99,4%, 100,9% e 100,3%, respectivamente, podendo ser interpretados como concordantes com o valor nominal de 100,0%.

De acordo com a Directiva 96/23/CE<sup>70</sup>, pode-se usar a equação de Horwitz<sup>78</sup> para calcular o limite do DPR. Conforme a TAB.56 os valores de DPR nas faixas de concentração baixa, média e alta foram 0,7%, 0,9% e 0,9%, respectivamente. Esses valores estão abaixo dos valores de DPR calculados pela

equação de Horwitz<sup>78</sup> (2,4%, 2,1% e 1,9%), demonstrando que o método pode ser considerado exato dentro de cada faixa de concentração avaliada.

**TABELA 56** – Resumo dos valores de recuperação do estudo de exatidão para o método analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

EXATIDÃO									
FAIXA	BAIXA			MÉDIA			ALTA		
[U] (%) teórica na pastilha	0,27	0,27	0,26	0,79	0,80	0,80	1,32	1,26	1,27
Dia	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Recuperação (%)	99,1	100,2	98,8	102,0	100,1	100,7	101,4	99,7	99,8
Média (%)	99,4			100,9			100,3		
DP	0,72			0,96			0,96		
DPR (%)	0,7			0,9			0,9		
DPR Horwitz (%)	2,4			2,1			1,9		

#### 5.2.2.5. Precisão Intermediária

A precisão intermediária foi calculada a partir das amostras utilizadas nos ensaios de exatidão, que foram realizadas em três dias diferentes e em três níveis de concentração distintos<sup>42,67</sup>. Foi determinada a média das recuperações dos três dias, sendo calculados o DP e o DPR entre dias, conforme demonstrado na TAB. 57.

**TABELA 57** – Determinação da precisão intermediária para o método analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

<b>PRECISÃO INTERMEDIÁRIA</b>				
<b>FAIXA</b>	<b>Média [U] (%) teórica de urânio na pastilha</b>	<b>RECUPERAÇÃO (%)</b>		
		<b>DIA 1</b>	<b>DIA 2</b>	<b>DIA 3</b>
<b>Baixa</b>	0,27	99,1	100,2	98,8
<b>Média</b>	0,80	102,0	100,1	100,7
<b>Alta</b>	1,28	101,4	99,7	99,8
<b>Média (%)</b>		<b>100,8</b>	<b>100,0</b>	<b>99,8</b>
<b>DP</b>		<b>1,5</b>	<b>0,3</b>	<b>1,0</b>
<b>DPR (%)</b>		<b>1,5</b>	<b>0,3</b>	<b>1,0</b>

A análise de variância (ANOVA) permite verificar, ainda, a existência de diferença significativa entre as porcentagens de recuperação, no ensaio que avalia a precisão intermediária da metodologia. Conforme TAB.58, o valor de F calculado ( $F = 0,85$ ) ficou abaixo do F crítico ( $F_{\text{crítico}} = 5,14$ ), indicando que com 95% de confiança os valores de recuperação entre as faixas de concentração inter-dias não apresentam diferenças significativas entre si. Também pode-se avaliar se existe diferença significativa através da análise do valor-P (0,47), que se encontra acima do valor de 0,05, demonstrando, mais uma vez, que não há diferenças significativas entre os valores de recuperação entre as faixas de concentração analisadas em dias distintos.

**TABELA 58** – Análise da variância para precisão intermediária do analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

Anova: fator único				
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Dia 1	3	302,5	100,8	2,3
Dia 2	3	300,0	100,0	0,1
Dia 3	3	299,3	99,8	0,9

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,887	2	0,943	<b>0,85</b>	<b>0,47</b>	<b>5,14</b>
Dentro dos grupos	6,633	6	1,106			
Total	8,520	8				

#### 5.2.2.6. Repetitividade

A repetitividade foi determinada pela análise de dez amostras padrão efetuada sob as mesmas condições de medição (mesmo dia, mesmo analista, mesmo equipamento e mesmas condições ambientais)<sup>42,67</sup>. Os resultados das sucessivas medições estão na TAB.59.

**TABELA 59** – Determinação da repetitividade para o método analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

REPETITIVIDADE										
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[U] (%) na pastilha	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Recuperação (%)	<b>98,3</b>	<b>102,1</b>	<b>99,9</b>	<b>102,6</b>	<b>101,0</b>	<b>99,2</b>	<b>102,9</b>	<b>99,9</b>	<b>98,8</b>	<b>100,3</b>
Média (%)	<b>100,5</b>									
DP	<b>1,6</b>									
DPR (%)	<b>1,6</b>									
DPR Horwitz (%)	<b>2,1</b>									

De acordo com a TAB.59, pode-se verificar que a média de recuperação entre as 10 amostras padrão analisadas foi de 100,5% e os DP e

DPR foram de 1,6 e 1,6%, respectivamente. Estatisticamente, pode-se usar o DPR calculado pela equação de Horwitz<sup>78</sup> para avaliar a precisão intra-laboratorial (repetitividade), conforme preconizado pela Directiva 96/23/CE<sup>75</sup>. O valor de Horwitz<sup>78</sup> calculado foi de 2,1%, ficando o DPR do método por FTIR (1,6%) abaixo deste valor, logo demonstrando que o método apresenta repetitividade entre as leituras nas mesmas condições analíticas.

### 5.2.2.7. Robustez

Na avaliação da robustez pelo teste de Youden<sup>42,67</sup> foram realizados ensaios com seis parâmetros analíticos combinados fatorialmente em oito experimentos, conforme TAB.60. As letras maiúsculas referem-se às condições normais do método analítico e letras minúsculas às alterações dos parâmetros analíticos.

**TABELA 60** – Determinação da robustez para o método analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

Parâmetro Analítico	Condição Normal	Variação	Combinação Fatorial							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Nº de scan	A=16	a=32	A	A	A	A	a	a	a	a
Resolução (cm <sup>-1</sup> )	B=4	b=8	B	B	b	b	B	B	b	b
Massa de KBr (mg)	C=100	c=120	C	c	C	c	C	c	C	c
Volume pipetado de NTU (µL)	D=20	d=16	D	D	d	d	d	d	D	D
Pressão de pastilhamento (t)	E=23	e=20	E	e	E	e	e	E	e	E
Tempo de pastilhamento (min)	F=5	f=3	F	f	f	F	F	f	f	F
ENSAIO			s	t	u	v	w	x	y	z
Recuperação (%)			97,0	98,7	99,3	98,1	99,6	99,1	100,7	101,3
DP			0,14	0,06	0,11	0,26	0,19	0,18	0,05	0,08
DPR (%)			0,14	0,06	0,11	0,26	0,19	0,18	0,05	0,08



Os valores obtidos da média das recuperações para os ensaios de s – z se encontram entre 97,0% a 101,3%, apresentando DPR inferiores a 0,26%.

Para determinar a influência das variações de cada parâmetro na robustez do método, calculou-se o efeito para cada alteração (TAB.61). A partir do valor de referência calculado<sup>91</sup>, constatou-se que todos os efeitos estão abaixo do valor de referência, demonstrando que o método pode ser considerado robusto, mesmo com as alterações analíticas realizadas.

**TABELA 61** – Determinação do efeito de cada parâmetro alterado na robustez do método analítico de quantificação de urânio em FA por espectroscopia no FTIR

Parâmetro	Condição normal	Variação	Efeito	Resultado
Nº de scan	A=16	a=32	A/a	-1,92
Resolução (cm <sup>-1</sup> )	B=4	b=8	B/b	-1,24
Massa de KBr (mg)	C=100	c=120	C/c	-0,16
Volume pipetado de NTU (µL)	D=20	d=16	D/d	0,37
Pressão de pastilhamento (t)	E=23	e=20	E/e	-0,12
Tempo de pastilhamento (min)	F=5	f=3	F/f	-0,44
<b>Valor de referência</b>				<b>1,94</b>

Deve-se considerar que os parâmetros de volume pipetado de NTU (0,37) e pressão de pastilhamento (-0,12) apresentam valores de efeito próximos ao valor de referência (1,94), logo é importante que o analista esteja atento a estes dois parâmetros analíticos no momento da preparação das pastilhas de KBr com urânio em matriz de FA, pois eles apresentam uma tendência a interferir na robustez do método.

Ao término das validações analíticas, baseadas nos parâmetros citados pelo INMETRO<sup>42</sup>, pode-se demonstrar que a metodologia proposta tanto para quantificação de urânio em matriz de FA quanto de FO apresentou linearidade, seletividade, exatidão, precisão e robustez, conforme quadro resumo da TAB.62.

**TABELA 62** – Quadro resumo – resultados das validações analíticas para quantificação de elevados teores de urânio em FO e FA

<b>QUADRO RESUMO – RESULTADOS DAS VALIDAÇÕES ANALÍTICAS</b>			
<b>Parâmetro</b>	<b>Matriz</b>		
	<b>Fase orgânica (FO)</b>	<b>Fase aquosa (FA)</b>	
<b>Molécula</b>	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2TBP	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
<b>Banda de absorção da ligação U=O (cm<sup>-1</sup>)</b>	~ 935	~ 950	
<b>Faixa Linear ([U] % na pastilha)</b>	0,20 – 2,85	0,14 – 1,29	
<b>Coefficiente de correlação (r)</b>	0,9980	0,9900	
<b>LD ([U] % na pastilha)</b>	0,02	0,01	
<b>LQ ([U] % na pastilha)</b>	0,03	0,02	
<b>Exatidão Recuperação Média(%) ± DPR (%)</b>	<b>Faixa Baixa</b>	100,6 ± 0,8	99,4 ± 0,7
	<b>Faixa Média</b>	101,0 ± 0,8	100,9 ± 0,9
	<b>Faixa Alta</b>	102,6 ± 0,4	100,3 ± 0,9
<b>Precisão</b>	<b>Intermediária</b>	F <sub>calculado</sub> = 0,31 < F <sub>crítico</sub> = 5,14	F <sub>calculado</sub> = 0,85 < F <sub>crítico</sub> = 5,14
	<b>Repetitividade</b>	DPR = 1,0% < DPR <sub>Horwitz</sub> = 1,8%	DPR = 1,6% < DPR <sub>Horwitz</sub> = 2,1%
<b>Robustez</b>	Valores dos efeitos < valor de referência	Valores dos efeitos < valor de referência	

### 5.3. Estudo intralaboratorial

Selecionaram-se três tipos de compostos de urânio provenientes do processo da USEXA (Unidade de Produção de Hexafluoreto de Urânio – CTMSP) a fim de avaliar estatisticamente os resultados e comprovar a eficiência da metodologia desenvolvida e validada, utilizando a técnica por FTIR, frente às demais técnicas (gravimetria e FRX), comumente empregadas em laboratórios nucleares para quantificação de urânio.

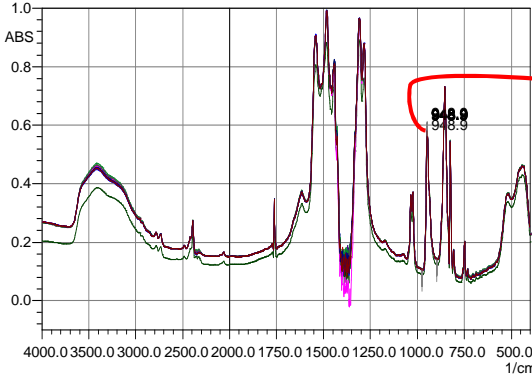
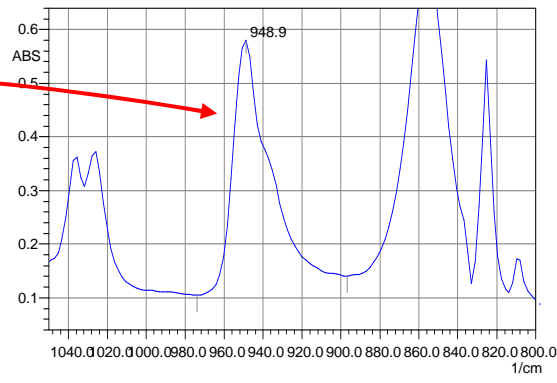
A correlação entre as amostras e técnicas analíticas está demonstrada na TAB.63.

**TABELA 63 – Estudo Intralaboratorial**

<b>AMOSTRA</b>	<b>Estado físico da amostra</b>	<b>TÉCNICA A (Método Validado)</b>	<b>TÉCNICA B (Método de Referência)</b>
<i>Yellow cake</i>	Sólido	FTIR	gravimetria
NTU	Líquido (meio aquoso)	FTIR	FRX
NTU.2TBP	Líquido (meio orgânico)	FTIR	FRX

A primeira amostra a ser avaliada intralaboratorialmente foi o *yellow cake*, que foi submetida a quantificação pelos métodos por FTIR (validado) e gravimétrico (referência). Os valores das médias das concentrações, número de medições, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) para ambas as técnicas foram calculados e estão demonstrados na TAB.64.

TABELA 64 – Resultados do estudo intralaboratorial da amostra de *yellow cake*

ESTUDO INTRALABORATORIAL – <i>Yellow cake</i>			
RESULTADOS			
TÉCNICA A – FTIR			
			
Número de medições	Área frequência de estiramento ligação U=O (969 – 920 cm <sup>-1</sup> )	[U] (g L <sup>-1</sup> )	[U] (%)
1	15,595	30,05	75,42
2	15,578	30,02	75,33
3	15,620	30,10	75,55
4	15,643	30,15	75,66
5	15,663	30,19	75,76
6	15,562	29,98	75,25
7	15,693	30,25	75,92
MÉDIA (%)			<b>75,56</b>
DP			<b>0,24</b>
DPR (%)			<b>0,32</b>
TÉCNICA B – GRAVIMETRIA			
Número de medições	Gravimetria [U] (%) (1)	Impurezas por ICP-OES (%) (2)	[U] (%) (1- 2)
1	75,30	0,02	75,28
2	75,31	0,02	75,29
3	75,36	0,02	75,34
MÉDIA (%)			<b>75,31</b>
DP			<b>0,03</b>
DPR (%)			<b>0,04</b>

Para determinação do teor de urânio na amostra de *yellow cake*, a TAB.64 demonstra valores médios de concentração para as amostras de *yellow cake* similares entre as metodologias, ou seja, teor de 75,56% por FTIR e 75,31%

por gravimetria, apresentando valores de DPR para ambos abaixo de 1% ( $DPR_{FTIR} = 0,32\%$  e  $DPR_{Gravimetria} = 0,04\%$ ).

De acordo com as orientações do INMETRO<sup>42</sup> a comparação da exatidão e precisão entre as duas técnicas (método validado e de referência) pode ser realizada pelo testes F (Fischer) e t-Student, respectivamente. Os resultados apresentados na TAB.64 foram submetidos a análise de variância (ANOVA), obtendo-se o teste F (Fischer) e valor-P (TAB.65), com posterior cálculo do teste t-Student, apresentado na TAB.66.

**TABELA 65** – Análise da variância para comparação entre técnicas A e B – teste F e valor-P para amostra de *yellow cake*

Anova: fator único						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Técnica A – IV	7	528,9	75,56	0,06		
Técnica B – GRAVIMETRIA	3	225,9	75,31	0,00		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,13	1	0,13	<b>2,98</b>	<b>0,12</b>	<b>5,32</b>
Dentro dos grupos	0,35	8	0,04			
Total	0,48	9				

Conforme dados apresentados na TAB.65, o valor de F calculado ( $F = 2,98$ ) ficou abaixo do F crítico ( $F_{crítico} = 5,32$ ), indicando que, com 95% de confiança, os valores entre as médias de concentração de urânio entre os métodos por FTIR e gravimétrico não apresentam diferenças significativas entre si, ou seja, é uma evidência de que os métodos não possuem diferenças significativas entre seus resultados. Também pode-se avaliar a diferença significativa entre os resultados através da análise do valor-P (0,12), que se encontra acima do valor de 0,05, demonstrando, mais uma vez, que os métodos podem ser considerados equivalentes.

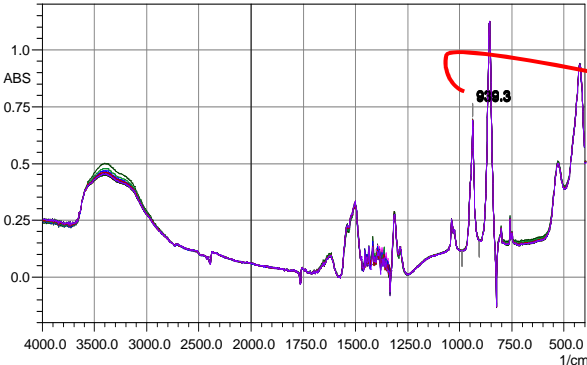
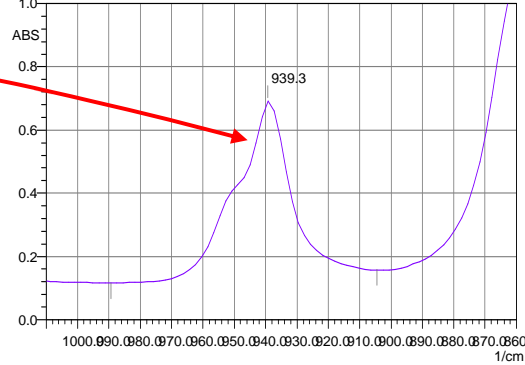
**TABELA 66** – Teste t-Student para comparação entre técnicas A e B para amostra de *yellow cake*

<b>Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes</b>		
	<b>Técnica A – FTIR</b>	<b>Técnica B – GRAVIMETRIA</b>
<b>Média (%)</b>	75,56	75,31
<b>Variância</b>	0,06	0,001
<b>Observações</b>	7	3
<b>Variância agrupada</b>	0,04	
<b>Hipótese da diferença de média</b>	0	
<b>gl</b>	8	
<b>Stat t (t calculado)</b>	<b>1,73</b>	
<b>P (T ≤ t) uni-caudal</b>	0,06	
<b>t crítico uni-caudal</b>	1,86	
<b>P (T ≤ t) bi-caudal</b>	0,12	
<b>t crítico bi-caudal (t-calculado)</b>	<b>2,31</b>	

Na TAB.66 observa-se que o valor de Stat t (1,73) é menor do que o t crítico bi-caudal (2,31), evidenciando novamente que os métodos não possuem diferenças significativas entre seus resultados.

A amostra seguinte a ser avaliada foi a solução de NTU em fase aquosa, que foi analisada pela técnica A (FTIR – método validado) e pela técnica B (FRX – método referência). Os valores das médias das concentrações, número de medições, DP e DPR para ambas as técnicas foram calculados e estão demonstrados na TAB.67.

TABELA 67 – Resultados do estudo intralaboratorial da amostra de NTU

AVALIAÇÃO INTRALABORATORIAL – NTU		
RESULTADOS		
TÉCNICA A – FTIR		
		
Número de medições	Área frequência de estiramento ligação U=O (970 – 910 cm <sup>-1</sup> )	[U] (g L <sup>-1</sup> )
1	20,145	85,78
2	19,968	84,99
3	19,893	84,66
4	19,854	84,49
5	19,810	84,29
6	19,777	84,14
7	19,735	83,96
MÉDIA (%)		<b>84,62</b>
DP		<b>0,62</b>
DPR (%)		<b>0,73</b>
TÉCNICA B – FRX		
Número de medições	[U] (g L <sup>-1</sup> )	
1	84,39	
2	84,11	
3	83,84	
4	84,30	
5	84,26	
6	83,98	
7	84,16	
MÉDIA (%)		<b>84,15</b>
DP		<b>0,19</b>
DPR (%)		<b>0,22</b>

Para determinação do teor de urânio na amostra de NTU, a TAB.67 demonstra valores médios de concentração similares entre a metodologia por FTIR e FRX ( $84,62 \text{ g L}^{-1}$  e  $84,15 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente), apresentando valores de DPR para ambos abaixo de 1% ( $\text{DPR}_{\text{FTIR}} = 0,73\%$  e  $\text{DPR}_{\text{FRX}} = 0,22\%$ ).

Os resultados dos testes estatísticos estão apresentados nas TAB.68 e 69.

**TABELA 68** – Análise da variância para comparação entre as técnicas A e B – Teste F e valor-P para amostra de NTU

Anova: fator único						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Técnica A – IV	7	592,31	84,62	0,38		
Técnica B – FRX	7	589,04	84,15	0,04		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,76	1	0,76	<b>3,67</b>	<b>0,08</b>	<b>4,75</b>
Dentro dos grupos	2,50	12	0,21			
Total	3,26	13				

Conforme TAB.68, o valor de F calculado ( $F = 3,67$ ) ficou abaixo do F crítico ( $F_{\text{crítico}} = 4,75$ ), indicando que, com 95% de confiança, os valores entre as médias de concentração de urânio entre os métodos por FTIR e FRX não apresentam diferenças significativas entre si, ou seja, é uma evidência de que os métodos não possuem diferenças significativas entre seus resultados. Também pode-se avaliar a diferença significativa entre os resultados através da análise do valor-P (0,08), que se encontra acima do valor de 0,05, demonstrando, mais uma vez, que os métodos podem ser considerados equivalentes.

Na TAB.69 observa-se que o valor de Stat t (0,96) é menor do que o t crítico bi-caudal (2,18), evidenciando novamente que os métodos não possuem diferenças significativas entre seus resultados.

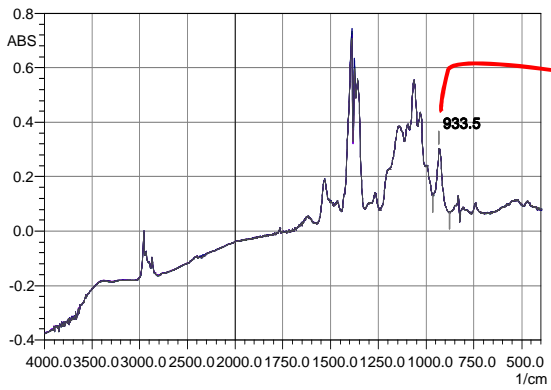
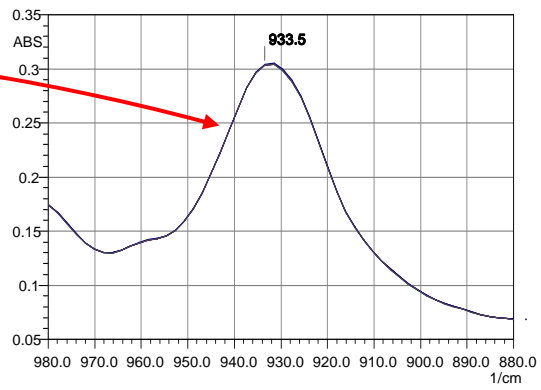


**TABELA 69 – Teste t-Student para comparação entre as técnicas A e B para amostra de NTU**

<b>Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes</b>		
	<b>Técnica A – FTIR</b>	<b>Técnica B – FRX</b>
<b>Média (g L<sup>-1</sup>)</b>	84,62	84,15
<b>Variância</b>	0,38	0,04
<b>Observações</b>	7	7
<b>Variância agrupada</b>	0,21	
<b>Hipótese da diferença de média</b>	0	
<b>gl</b>	12	
<b>Stat t (t calculado)</b>	<b>1,92</b>	
<b>P (T ≤ t) uni-caudal</b>	0,04	
<b>t crítico uni-caudal</b>	1,78	
<b>P (T ≤ t) bi-caudal</b>	0,08	
<b>t crítico bi-caudal (t tabelado)</b>	<b>2,18</b>	

A amostra seguinte a ser avaliada foi a solução de NTU.2TBP em fase orgânica, que foi analisada pela técnica A (FTIR – método validado) e pela técnica B (FRX – método de referência). A determinação de urânio na amostra orgânica por FTIR foi direta (realizando apenas uma diluição), enquanto a determinação por FRX foi realizada com o urânio na FA, proveniente da reconversão do urânio da amostra original em FO. Os valores das médias das concentrações, número de medições, DP e DPR para ambas as técnicas foram calculados e estão demonstrados na TAB.70.

TABELA 70 – Resultados do estudo intralaboratorial da amostra de NTU.2TBP

ESTUDO INTRALABORATORIAL – NTU.2TBP		
RESULTADOS		
TÉCNICA A – FTIR		
		
Número de medições	Área frequência de estiramento ligação U=O (950 – 910 cm <sup>-1</sup> )	[U] (g L <sup>-1</sup> )
1	1,964	99,86
2	1,958	99,57
3	1,955	99,39
4	1,955	99,41
5	1,955	99,42
6	1,954	99,34
7	1,953	99,29
MÉDIA (%)		<b>99,46</b>
DP		<b>0,19</b>
DPR (%)		<b>0,002</b>
TÉCNICA B – FRX		
Número de medições	[U] (g L <sup>-1</sup> )	
1	100,18	
2	100,12	
3	99,10	
4	99,70	
5	99,80	
6	99,12	
7	98,90	
MÉDIA (%)		<b>99,56</b>
DP		<b>0,52</b>
DPR (%)		<b>0,01</b>

A TAB.70 apresenta os valores comparativos da determinação do teor de urânio na amostra de NTU.2TBP, demonstrando que os valores médios de concentração foram similares entre as metodologias, FTIR e FRX (99,46 g L<sup>-1</sup> e 99,56 g L<sup>-1</sup>, respectivamente), apresentando valores de DPR para ambos abaixo de 1% (DPR<sub>FTIR</sub> = 0,002% e DPR<sub>FRX</sub> = 0,01%).

Os resultados dos testes estatísticos estão apresentados nas TAB.71 e 72.

**TABELA 71** – Análise da variância para comparação entre as técnicas A e B – Teste F e valor-P para amostra de NTU.2TBP

Anova: fator único						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Técnica A - FTIR	7	696,25	99,46	0,04		
Técnica B - FRX	7	696,91	99,56	0,27		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,03	1	0,03	<b>0,20</b>	<b>0,66</b>	<b>4,75</b>
Dentro dos grupos	1,84	12	0,15			
Total	1,87	13				

Conforme dados apresentados na TAB.71, o valor de F calculado (F = 0,20) ficou abaixo do F crítico (F<sub>crítico</sub> = 4,75), indicando que, com 95% de confiança, os valores entre as médias de concentração de urânio entre os métodos por FTIR e FRX não apresentam diferenças significativas entre si, ou seja, é uma evidência de que os métodos não possuem diferenças significativas entre seus resultados. Também pode-se avaliar a diferença significativa entre os resultados através da análise do valor-P (0,66), que se encontra acima do valor de 0,05, demonstrando, mais uma vez, que os métodos podem ser considerados equivalentes.

Na TAB.72 observa-se que os resultados referentes ao valor de Stat t (-0,45) é menor em módulo do que o t crítico bi-caudal (2,18), evidenciando novamente que os métodos não possuem diferenças significativas entre seus resultados.

**TABELA 72 – Teste t-Student para comparação entre as técnicas A e B para amostra de NTU.2TBP**

<b>Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes</b>		
	<b>Técnica A – FTIR</b>	<b>Técnica B – FRX</b>
<b>Média (g L<sup>-1</sup>)</b>	99,46	99,56
<b>Variância</b>	0,04	0,27
<b>Observações</b>	7	7
<b>Variância agrupada</b>	0,15	
<b>Hipótese da diferença de média</b>	0	
<b>gl</b>	12	
<b>Stat t (t calculado)</b>	<b>-0,45</b>	
<b>P(T ≤ t) uni-caudal</b>	0,33	
<b>t crítico uni-caudal</b>	1,78	
<b>P(T ≤ t) bi-caudal</b>	0,66	
<b>t crítico bi-caudal (t tabelado)</b>	<b>2,18</b>	

A TAB.73 apresenta o quadro resumo deste estudo intralaboratorial, podendo-se inferir que com 95% de confiança os métodos avaliados apresentam equivalência, ou seja, o método desenvolvido e validado pela técnica de FTIR demonstrou eficiência ao quantificar o urânio em amostras reais, após avaliação estatística dos resultados obtidos entre outras técnicas analíticas comumente empregadas pelo Laboratório de Caracterização Química do LABMAT/CTMSP.

TABELA 73 – Quadro resumo – Resultados do estudo intralaboratorial

QUADRO RESUMO – RESULTADOS DO ESTUDO INTRALABORATORIAL						
Amostra de processo	Yellow cake		NTU		NTU.2TBP	
Técnica	FTIR	Gravimetria	FTIR	FRX	FTIR	FRX
Média [U]	75,56 %	75,31 %	84,62 g L <sup>-1</sup>	84,15 g L <sup>-1</sup>	99,46 g L <sup>-1</sup>	99,56 g L <sup>-1</sup>
Número de medidas (n)	7	3	7	7	7	7
DP	0,24	0,03	0,62	0,19	0,19	0,52
DPR (%)	0,32	0,04	0,73	0,22	0,002	0,005
Teste t-Student	Experimental	1,73		1,92		-0,45
	Teórico	2,31		2,18		2,18
Teste F (Fischer)	Experimental	2,98		3,67		0,20
	Teórico	5,32		4,75		4,75
Valor-P	Experimental	0,12		0,08		0,60
	Teórico	0,05		0,05		0,05

#### 5.4. Gerenciamento dos resíduos químicos e radioativos

Ao término das análises, todos os resíduos químicos e radioativos gerados nos ensaios foram encaminhados à Unidade de Tratamento de Rejeitos e Efluentes do LABMAT/CTMSP. Na TAB.74 são apontados os rejeitos radioativos produzidos neste trabalho, bem como estado físico, composição, tratamento para descarte e disposição final.

**TABELA 74 – Gerenciamento dos resíduos radioativos**

GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS				
Rejeito analítico	Estado físico	Composição	Tratamento para descarte	Disposição final
Pastilhas de IV	Sólido	Cada pastilha contém KBr (~ 100 mg) + urânio	Digestão ácida das pastilhas em HNO <sub>3</sub> 65% e água ultrapura	Unidade de Tratamento de Rejeitos e Efluentes do LABMAT e posterior recuperação do urânio para processamento
Padrões analíticos e amostras de NTU	Líquido	Nitrato de urânio (UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) em meio ácido (4 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> )	Diluição	
Padrões analíticos e amostras de NTU.2TBP	Líquido	Nitrato de urânio complexado com TBP (UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2TBP) em hexano	Reversão do urânio com ELL em solução de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,5 g L <sup>-1</sup>	

## 6 CONCLUSÕES

Dentro de institutos de pesquisa em tecnologia nuclear é imprescindível assegurar a qualidade química e ambiental dos processos industriais das instalações nucleares, visando sempre à prática de tecnologias mais limpas e à geração reduzida de rejeitos químicos.

O desenvolvimento deste trabalho demonstrou extrema relevância científica pelo seu ineditismo no que se refere a alguns aspectos:

- Otimização do processo de Extração Líquido-Líquido (ELL) do urânio, substituindo de forma efetiva um solvente altamente tóxico e vetado comercialmente por um hidrocarboneto alifático menos tóxico e comercialmente disponível e de baixo custo;
- Utilização da técnica por espectroscopia por FTIR, comumente utilizada para identificação qualitativa de compostos orgânicos, como uma ferramenta eficaz para quantificação de urânio em compostos do ciclo do combustível;
- Utilização de um equipamento de baixa manutenção, fácil aquisição e comumente encontrado em qualquer laboratório químico;
- Utilização do sal de KBr, de fácil aquisição e baixo custo, na preparação das amostras;
- Quantificação de urânio em matriz de FO de forma direta, bem como em matriz de FA (de forma direta e indireta), demonstrando, por meio de validações analíticas preconizadas por documento referencial do INMETRO<sup>42</sup>, a eficiência desta técnica espectroscópica na aplicabilidade em análises de rotina em laboratórios nucleares;
- Geração mínima de rejeitos químicos e radioativos, já que para a fabricação das pastilhas de KBr há a necessidade de ínfima quantidade de amostra de urânio em matriz de FO (20,0 µL) ou de FA (25,0 µL).

Como toda metodologia desenvolvida, a técnica por FTIR inerentemente apresenta vantagens e algumas poucas desvantagens, que podem ser apresentadas no quadro resumo da TAB.75.

**TABELA 75** – Quadro resumo – Vantagens e desvantagens da nova metodologia proposta para quantificação de urânio por FTIR

<b>METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE URÂNIO POR FTIR</b>	
<b>VANTAGENS</b>	<input checked="" type="checkbox"/> <b>Determinação direta de amostras de urânio em fase orgânica (método inédito)</b>
	<input checked="" type="checkbox"/> <b>Determinação direta ou indireta (após digestão ácida) de amostras de urânio em fase aquosa</b>
	<input checked="" type="checkbox"/> <b>Baixa geração de rejeitos radioativo e químico</b>
	<input checked="" type="checkbox"/> <b>Método seletivo para amostras de urânio que apresentem em sua estrutura molecular a ligação U=O (grupo linear uranilo <math>UO_2^{2+}</math>)</b>
	<input checked="" type="checkbox"/> <b>Quantificação de urânio como macroconstituente de matrizes analíticas</b>
<b>DESvantagens</b>	<input checked="" type="checkbox"/> <b>Não é um método de resposta imediata</b> (etapa de preparação dos padrões e amostras é trabalhosa, pois a secagem em estufa necessita de 24 horas)
	<input checked="" type="checkbox"/> <b>Etapas de homogeneização da amostra com KBr e pastilhamento podem proporcionar erros sistemáticos</b> (diminuição da exatidão/precisão do método)

Dentro deste panorama, pode-se prever futuramente a utilização desta técnica analítica (FTIR) como uma ferramenta de Química Analítica de Processo (PAC – *Process Analytical Chemistry*)<sup>23</sup> inserida de forma *online* no controle de qualidade da etapa de extração/purificação do urânio nas colunas pulsadas da USEXA (Usina de Hexafluoreto de Urânio) do CTMSP ou mesmo aplicando-se de forma direta em outra matriz analítica, tal como o  $UF_6$  em fase gasosa, com o intuito de se desenvolver e validar outras metodologias utilizando-se outros




acessórios e janelas espectrais comercialmente disponíveis para o espectrofotômetro de FTIR.

Diante do exposto, considera-se que este trabalho atingiu com sucesso seus objetivos, que se pautam na melhoria contínua do sistema de gestão da qualidade e dos processos industriais e laboratoriais, na otimização dos recursos alocados, na economicidade e no atendimento às legislações ambientais, por meio de tecnologias mais limpas.

## ANEXOS

**ANEXO A** – Certificado do padrão utilizado de  $U_3O_8$  (série CRM 123-7) – NBL (New Brunswick Laboratory).



U. S. Department of Energy  
New Brunswick Laboratory

## New Brunswick Laboratory Certified Reference Materials Certificate of Analysis

### CRM 123(1-7)

**Uranium (Normal) Oxide -  $U_3O_8$   
In Powder Form  
(18 Element Impurity Standard)**

(Table of certified values appears on back of this page.)

This Certified Reference Material (CRM) is an impurity standard intended for use in determining the non-volatile impurity content of uranium fuel materials. Each unit of CRM 123(1-7) consists of six (6) bottles containing normal uranium oxide- $U_3O_8$  as matrix material, approximately 25 grams per bottle, to which eighteen selected elements have been added in varying concentrations. A seventh bottle, completing the unit, consists of matrix material alone.

The  $U_3O_8$  matrix material was pulverized, sieved and blended before the impurity elements were added in solution form. As each of the seven levels was prepared, it was subjected to a wet-dry mixing procedure, then dried, ignited, milled, reblended and bottled. NOTE: NBL does not guarantee CRM 123(1-7) will be absolutely dry when received; therefore, *it is recommended that the material be dried at 110°C for one (1) hour before use.*

Most of the elements certified (thirteen out of eighteen) were determined by two different methods of analysis. Ten separate samples were analyzed for each level by each method indicated and the data were combined. The certified value is the mean of these measurements. Where only one analytical method was used, the indicated uncertainties are 95% confidence intervals for the mean. Where two analytical methods were used and a t-test indicated no statistically significant difference, the indicated uncertainties are 95% confidence intervals for the mean. Where two analytical methods were used and a t-test indicated a statistically significant difference, the indicated uncertainties include the 95% confidence limits of both methods. In the calculation to U metal basis 0.848 gram U per one gram  $U_3O_8$  was assumed.

Preparation of CRM 123(1-7) was carried out by P. M. Santoliquido, M. K. Marsailles, and K. S. Scheidelman. Determinations by spectrophotometric methods were performed by C. C. Marcelo (for boron and tin), M. K. Marsailles (for iron, molybdenum, and nickel), K. S. Scheidelman (for chromium and iron), G. A. Sowell (for vanadium), and A. M. Voeks (for silicon, tin, and zirconium). Measurements by flame atomic absorption spectrometry were made by A. J. Busch and V. M. Drabek; K. S. Scheidelman assisted them with sample preparation. Determinations by graphite furnace atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma emission spectrometry, tungsten filament Zeeman atomic absorption spectrometry, and anodic stripping voltammetry were performed by P. M. Santoliquido. Statistical assessment of the data was performed by M. M. Smith. Project technical direction was performed by P. M. Santoliquido; overall direction and coordination of the preparation, certification and issuance of this CRM were provided by N. M. Trahey and P. M. Santoliquido.

January 15, 1991  
Argonne, Illinois

Carleton D. Bingham  
Director

## ANEXO B – Relatório de validação da calibração interna do espectrofotômetro FTIR-8400 Shimadzu utilizando filme de poliestireno.

===== SHIMADZU FTIR-8000PC Series Validation Report =====

Instrument : FTIR-8400 Overall Judgement : PASS  
 Serial No. : A20963900390 Temperature : 25°C  
 Sample name : FILME DE POLIESTIRENO Relative Humidity : 62%  
 Inspected by: ELAINE Date/Time : 2015-02-20/08:09:58

Approved by : \_\_\_\_\_ Date : \_\_\_\_\_

### 1. Power spectrum PASS

Wavenumber	Measured	Standard	
4600.0	51.2	18.1	PASS
4000.0	91.7	54.4	PASS
3000.0	127.1	108.7	PASS
at Maximum	181.2	60.0	PASS
700.0	33.1	18.1	PASS
500.0	11.1	3.6	PASS
403.0	2.6	0.9	PASS

### 2. Resolution PASS

Wavenumber	Measured	Standard	
2870.0	2868.9	37.5	
2851.0	2848.7	11.5	
Peak depth(%T)		26.0	18.0 PASS
1589.0	1588.3	54.8	
1583.0	1582.5	36.4	
Peak depth(%T)		18.4	10.0 PASS

### 3. Wavenumber accuracy PASS

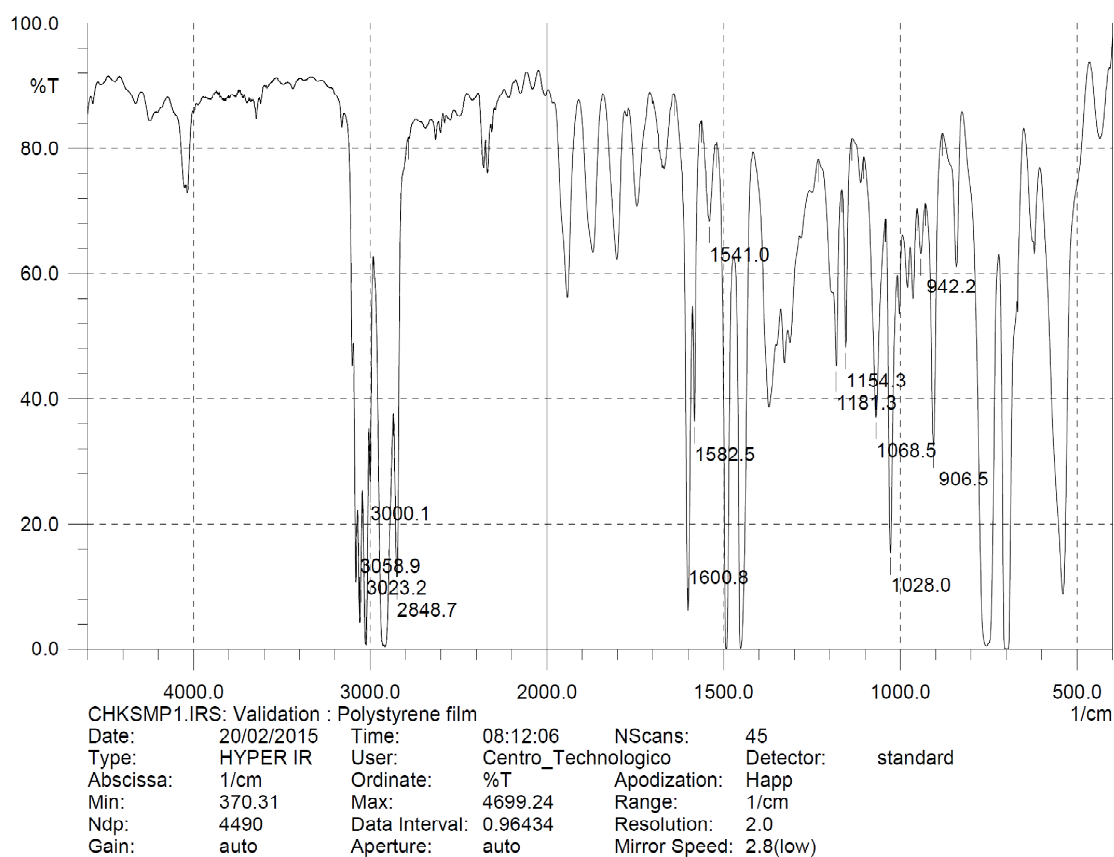
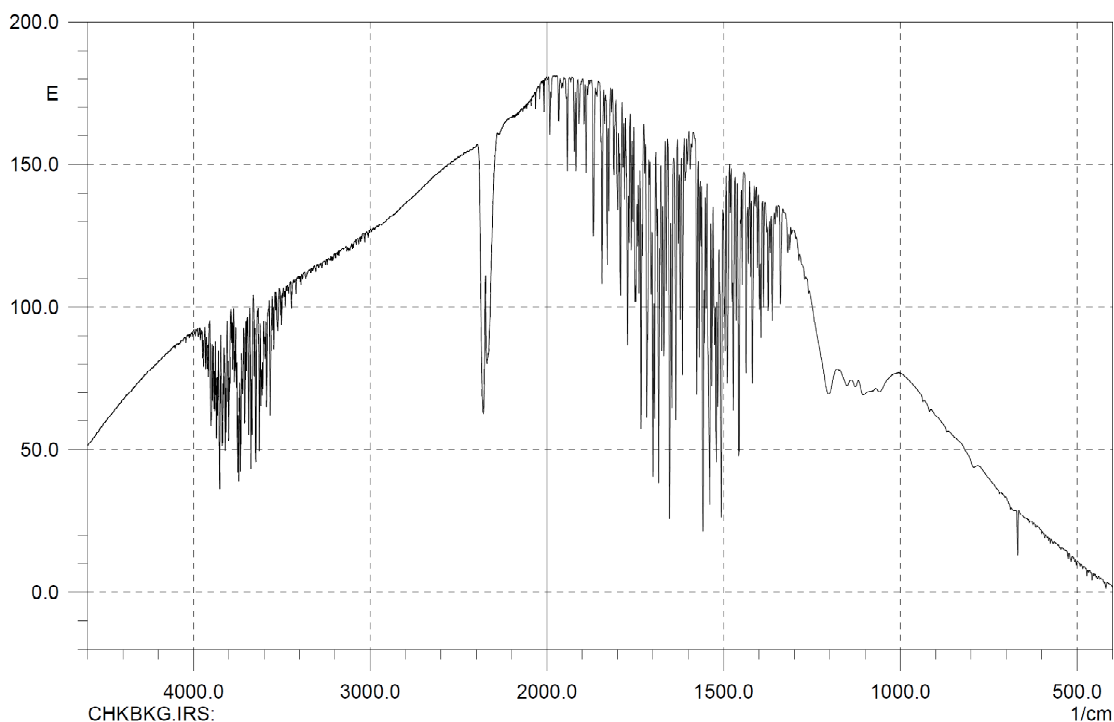
Wavenumber	Measured	Error	Tolerance	
3027.1	3023.2	-3.9	±5.0	PASS
2850.7	2848.7	-2.0	±5.0	PASS
1601.4	1600.8	-.6	±1.0	PASS
1583.1	1582.5	-.6	±1.0	PASS
1181.4	1181.3	-.1	±1.0	PASS
1069.1	1068.5	-.6	±1.0	PASS
906.7	906.5	-.2	±1.0	PASS

### 4. Reproducibility of Wavenumber PASS

Wavenumber	No.1	No.2	Error	Tolerance	
2850.7	2848.7	2848.7	0.00	±5.0	PASS
1601.4	1600.8	1600.8	0.00	±1.0	PASS
1181.4	1181.3	1181.3	0.00	±1.0	PASS

### 5. Reproducibility of Transmittance PASS

Wavenumber	No.1	No.2	Error	Tolerance	
2850.7	11.5	11.6	0.0	±0.5	PASS
1601.4	6.2	6.2	0.0	±0.5	PASS
1181.4	45.2	45.3	-.1	±0.5	PASS



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
1. INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS. **RIMA – Relatório de Impacto Ambiental – Reator Multipropósito Brasileiro (RMB)**. 2013. Disponível em: <[http://licenciamento.ibama.gov.br/Nuclear/Reator%20Multiproposito%20Brasileiro%20\(RMB\)/RIMA/RIMA\\_FINAL.pdf](http://licenciamento.ibama.gov.br/Nuclear/Reator%20Multiproposito%20Brasileiro%20(RMB)/RIMA/RIMA_FINAL.pdf)>. Acesso em: 10 jun. 2015.
  2. Disponível em: <[https://www.ipen.br/portal\\_por/portal/interna.php?secao\\_id=723](https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=723)>. Acesso em: 03 out. 2015.
  3. Disponível em: <[http://www.cctn.nuclear.ufmg.br/wp-content/uploads/2012/06/Mercado\\_Nuclear.pdf](http://www.cctn.nuclear.ufmg.br/wp-content/uploads/2012/06/Mercado_Nuclear.pdf)>. Acesso em: 03 out. 2015.
  4. Disponível em: <<http://www.ien.gov.br/oinstitutoinstalacoes/serea/argonauta/infraestrutura.htm>>. Acesso em: 03 out. 2015.
  5. MARINHA DO BRASIL. **O Programa Nuclear da Marinha e a Obtenção de Submarinos**. Comando da Marinha. 2008. Disponível em: <<https://www.marinha.mil.br/html/sic/snbr.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2012.
  6. Disponível em: <<https://www1.mar.mil.br/ctmsp/ciclo-do-combustivel>>. Acesso em: 03 out. 2015.
  7. Disponível em: <<http://inb.gov.br/>>. Acesso em: 25 ago. 2013.
  8. SEIDEN, D. C. Extracting uranium from its ores. **IAEA Bulletin**, v.23, n.2, p. 24-28, 1979.
  9. KUMAR, J.R.; KIM, J-S.; LEE, J-Y.; YOON, H-S. A brief review on solvent extration of uranium from acidic solutions. **Separation & Purification Reviews**, v.40, p. 77-125, 2011.
  - 10 COSTA, F. B. **Técnicas de obtenção de alguns compostos de urânio de qualidade nuclear**. Publicações do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, 1971.
  11. MURTY, B. N.; JAGANNATH, Y. V. S.; YADAV, R. B.; RAMAMURTY, C. K.; SYAMSUNDAR, S. Spectrophotometric determination of uranium in process streams of a uranium extraction plant. **Talanta**, v.44, p. 283-295, 1997.

- 
12. SOUZA, A. L.; COTRIM, M. E. B.; PIRES, M. A. F. An overview of spectrometric techniques and sample preparation for the determination of impurities in uranium nuclear fuel grade. **Microchem. J.**, v.106, p. 194-201, 2013.
13. BRINA, R.; MILLER, A. G. Determination of Uranium And Lanthanides In Real-World Samples By Kinetic Phosphorescence Analysis. **Spectrosc.**, v.8, p. 25-31, 1993.
14. SANTOS, J. S.; Teixeira, L. S. G.; SANTOS, W. N. I.; LEMOS, V. A.; GODOY, J. M.; FERREIRA, S. L. C. Uranium determination using atomic spectrometric techniques: An overview. **Anal. Chim. Acta**, v.674, p.143-156, 2010.
15. RATHORE, D. P. S. Advances in technologies for the measurement of uranium in diverse matrices. **Talanta**, v.77, p.9-20, 2008.
16. SHRIVASTAVA, A.; SHARMA, J.; SONI, V. Various electroanalytical methods for the determination of uranium in different matrices. **Bulletin of Pharmacy**, v.51, p.113-129, 2013.
17. CENTRO TECNOLÓGICO DA MARINHA EM SÃO PAULO. **Procedimento Operacional - Determinação de Urânio Total por Gravimetria em Compostos de Urânio**. (PO-C170204CPR053-00), 2010.
18. DAVIES, W.; GRAY, W. A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron (II) sulphate as reductant. **Talanta**, v.11, n.8, p. 1203-1211, 1964.
19. ALSE CZ, A.; OSÁN, J.; KURUNCZI, S.; ALFÖLDY, B.; VÁRHEGYI, A.; TÖRÖK, S. Analytical performance of different X-ray spectroscopic techniques for the environmental monitoring of the recultivated uranium mine site. **Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectros.**, v.62, p.769-776, 2007.
20. SCAPIN, M.; COTRIM, M. B. E.; SILVA, C. P.; PIRES, M. A. F. Application of multivariate calibration for simultaneous determination of major and minor constituents in  $U_3Si_2$  by WDXRF technique. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, DOI 10.1007/s10967-014-3332-6, 2014.
21. LUTFULLAH; ALAM, M. N.; RAHMAN, N.; AZMI, S.N.H. Optimized and validated spectrophotometric method for the determination of uranium(VI) via complexation with meloxicam. **J. of Hazardous Material**, v.155, p. 261-268, 2008.
22. RATHORE, D. P. S.; KUMAR, M. Analytical applications of a differential technique in laser-induced fluorimetry: accurate and precise determination of

---

uranium in concentrates and for designing microchemielectronic devices for on-line determination in processing industries. **Talanta**, v.62, p.343-349, 2004.

23. TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. Química Analítica de Processos. **Química Nova**, v.29, p.1065-1071, 2006.

24. NASCIMENTO, A. R.; ZIOLLI, R. L.; ARARUN, J. T.; PIRES, C. S.; SILVA, T. B. Avaliação do desempenho analítico do método de determinação de TBP (Total Petroleum Hydrocarbon) por detecção no infravermelho. **Eclética Química**, v.33, n.1, p. 35-42, 2008.

25. GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, v.31, n.2, p. 421-426, 2008.

26. NETO, W. B. **Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis**. 2005. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

27. TAKAHASHI, M. F. K.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; POLITO, W. L. Determinação de índices de hidroxila em polibutadienohidroxilados e de grupos NCO em diisocianatos e pré-polímeros por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 45-52, 1996.

28. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

29. SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X.; LIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

30. LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v.27, n.4, p. 670-673, 2004.

31. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

32. KATON, J. E. Applications of vibrational microspectroscopy to chemistry. **Vibrational Spectroscopy**, v.7, p. 201-229, 1994.

33. SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011.

- 
34. SMITH, B. C. **Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice**. San Diego, CA.: Academic. 2002.
35. ACUNHA, C. F. S. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de dimeticona em simeticona por cromatografia gasosa**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
36. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. United States of America, USA.: John Wiley & Sons, 1986.
37. BORKOWSKI, M.; FERRARO, J. R.; CHIARIZIA, R.; MCALISTER, D. FT-IR study of third phase formation in the U(VI) or Th(IV)/HNO<sub>3</sub>, TBP/Alkane systems. **Solvent Extr. and Ion Exch.**, v.20,n.3, p.313-330, 2002.
38. BAGNALL, K. W.; WAKERLEY, M. W. Infrared and Raman spectra of the uranyl ion. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 37, p. 329-330, 1975.
39. ALIBRAHIM, M.; SHLEWIT, H. Solvent extraction of uranium (VI) by tributyl phosphate/dodecane from nitric acid medium. **Chem. Eng.**, v.51, n.2, p. 57-60, 2007.
40. CALDOW, G. L.; VAN CLEAVE, A. B.; EAGER, R. L. The infrared spectra of some uranyl compounds. **Canadian J. of Chem.**, v. 38, p. 772-782, 1960.
41. FURUSAWA, H. A. **Determinação de microconstituintes em compostos de urânio por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-OES)**. 1993. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
42. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Rio de Janeiro: INMETRO, 2011. (DOQ-CGCRE-008).
43. Disponível em: <http://www.reocities.com/Vienna/choir/9201/espectrometria2.htm>. Acesso em: 05 out. 2015.
44. SMITH, B. C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. Boca Raton, FL.: CRC Press LCC. 1999.



- 
45. STUART, B. **Modern Infrared Spectroscopy**. United States of America, USA.: ACOL – Analytical Chemistry by Open Learning. John Wiley & Sons, 1986.
46. Disponível em: <[http://www.ufrgs.br/bioinfo/th\\_gallery/capitulo-11/](http://www.ufrgs.br/bioinfo/th_gallery/capitulo-11/)>. Acesso em: 12 set. 2015.
47. Disponível em: <<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/irspec1.htm>>. Acesso em: 11 set. 2015.
48. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **VOGEL – Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
49. FORATO, L. A.; FILHO, R. B.; OSIRO, D.; BICUDO, T. C.; COLNAGO, L. A. **A espectroscopia no infravermelho e algumas aplicações**. São Carlos: Embrapa Instrumental Agropecuária, 2010.
50. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612006000400011>>. Acesso em: 11 set. 2015.
51. SHIMADZU. Tips for FTIR Analysis. Safety of windows and prisms used in FTIR. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/tips/letter11/safety.html>>. Acesso em: 24 set. 2014.
52. LARKIN, P. J. **IR and Raman Spectroscopy – Principles and Spectral Interpretation**. Oxford, UK.: Elsevier. 2011.
53. PIKE TECHNOLOGIES. Comprehensive Catalogo of FTIR and UV-Vis Accessories and Supplies. Disponível em: <<http://www.piketech.com>>. Acesso em: 16 jun. 2014.
54. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. San Diego, C.A.: Academic. 1990.
55. ALPERT, N. L.; KEISER, W. E.; SZYMANSKI, H. A. **IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy**. New York, N.Y. 1970.
56. CHALMERS, J. M.; GRIFFITHS, P. R. **Sample Characterization and Spectral Data Processing**. Chichester, UK.: Handbook of Vibrational Spectroscopy. 2002.

- 
57. GÜNZLER, H.; GREMLICH, H-U. **IR Spectroscopy – An introduction**. Weinheim, Germany: WILEY-VCH. 2002.
58. UNITED STATES PHARMACOPEIA (USP 29 – NF 24 - 3328). **USP Polydimethylsiloxane RS Assay**. Disponível em: <[http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0\\_m26510.html](http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_m26510.html)>. Acesso em: 23 out. 2014.
59. Disponível em: <<http://www.bulasderemedios.com/bula-do-luftal-gotas-e-comprimido/>>. Acesso em: 10 set. 2015.
60. ACUNHA, C. F. S. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de dimeticona em simeticona por cromatografia gasosa**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
61. ZAIA, D. A. M.; GUARNIERI, L. O.; SOBOTA, K. N.; SANTANA, H.; ZAIA, C. T. B. V. Desenvolvimento de um método para determinação de ácidos graxos utilizando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 32, n. 1, p. 79-86, 2011.
62. SHIVALI, G.; PRAFUL, L.; VIJAY, G. A Validated Fourier Transform Infrared Spectroscopy Method for Quantification of Total Lactones in *Inula racemosa* and *Andrographis paniculata*. **Phytochem. Anal.**, v. 23, p. 171-176, 2012.
63. Disponível em: <<http://botany.cz/cs/inula-salicina/>>. Acesso em: 10 set. 2015.
64. Disponível em: <<http://www.cnseed.org/andrographis-paniculata-seeds-kalmegh-seeds.html>>. Acesso em: 10 set. 2015.
65. RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n.5, p. 771-780, 2004.
66. BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RE nº 899 de 29 maio 2003.
67. ALBANO, F. M.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T. **Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais**. Porto Alegre, RS.: Rede Metrológica RS. 2009.
68. VALID ANALYTICAL MEASUREMENT. **Introduction to method validation**, p. 1-6, 2006. Disponível em: <[www.vam.org.uk](http://www.vam.org.uk)>. Acesso em: 08 abr. 2015.

- 
69. CHIARADIA, M. C. **Desenvolvimento, validação e aplicação de métodos para análise multirresidual de agrotóxicos em suco de laranja e tangerina utilizando CLAE-DAD, CL-EM-EM e CLUE-DAD.** 2009. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
70. INTERNACIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE (ICH). **Harmonised Tripartite Guideline – Validation Analytical Procedures: Text and Methodology, Q2 (R1), 2005.**
71. SHIMADZU CORPORATION. **Instruction Manual FTIR-8400/8900 Operatin Guide.** Analytical Instruments Division, 2000, Kyoto, Japan.
72. AI, SHIH. **Estudo da ocorrência do efeito sinérgico na extração do urânio realizada com a mistura de fosfato de tri-n-butila e ácido di-(2-etil-hexil)fosfórico, nos meios nítrico e sulfúrico.** 1982. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
73. CENTRO TECNOLÓGICO DA MARINHA EM SÃO PAULO. **Procedimento Operacional – Determinação do Teor de Urânio via ICP-OES.** (PO-C170204CPR056-04), 2013.
74. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.** Rio de Janeiro: ABNT, 2005. (NBR ISO/IEC 17025).
75. OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical methods and the Interpretation of Results, L221/8, 2002.**
76. BURKE, S. Understanding the Structure of Scientific Data, **LCGC Europe online Supplement**, p. 3-8, 2001.
77. WOOD, R. How to validate analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v.18, p.624-632, 1999.
78. HORWITZ, W. Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. **Pure & Appl. Chem.**, v.67, n.2, p. 331-343, 1995.
79. FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. **Validação de Métodos Analíticos do Laboratório de Aerossóis. Soluções Aquosas e Tecnologias.** LAQUATEC, INPE, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD#MGP&W/39QJ7P2>>. Acesso em: 08 abr. 2014.

80. SOLANO, A. G. R.; SILVA, G. R.; FIALHO, S. L.; JÚNIOR, A. S. C.; PIANETTI, G. A. Development and validation of a high performance liquid chromatographic method for determination of etoposide in biodegradable polymeric implants. **Química Nova**, v.35, n.6, p. 1239-1243, 2012.
81. BRITO, N.M.; JÚNIOR, O.P.A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v.13, p. 129-146, 2003.
82. MOURA, M. P. S.; LIRA, M. C. B.; MAGALHÃES, N. S. S. Validação de método analítico espectrofotométrico UV para determinação de ácido úsnico em lipossomas. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.44, n.4, p. 621-628, 2008.
83. PEREIRA, A.; SCHESHOWITSCH, K.; CRUZ, A.; SILVA, M. A. S.; STULZER, H. K. Validação de metodologia analítica para quantificação de piroxicam em cápsulas de gelatina por espectrofotometria ultravioleta (UV). **Visão Acadêmica**, v.8, n.2, p. 29-37, 2007.
84. RODRIGUES, V. C. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para a determinação de fármacos em amostras de água, superficial e tratada, utilizando a cromatografia líquida de ultra performance acoplada a espectrometria de massas Tandem (UPLC-MS/MS)**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
85. CENTRO TECNOLÓGICO DA MARINHA EM SÃO PAULO. **Procedimento Operacional – Operação do Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Bruker**. (PO-C170204CPR080-00), 2014.
86. BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 267, de 14 de setembro de 2000.
87. PIRES, M. A. F. **Resolução analítica da mistura TBP–HDBP–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Aplicação ao sistema UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)–HNO<sub>3</sub>–TBP–Diluyente**. 1983. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
88. THORNTON, J. D. **Science and practice of Liquid-Liquid Extraction**. Oxford Science Publications. 1992.
89. MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **VOGEL – Análise Química Quantitativa**. 6. ed. 2002.
90. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Sintered Uranium Dioxide Pellets**. EUA. (ASTM - C766-00).

- 
91. BEDREGAL, P.; TORRES, B.; UBILLÚS, M.; MENDONZA, P.; MONTOYA, E. Robustness in NAA evaluated by the Youden and Steiner test. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 278, n.3, p. 801-806, 2008.