



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE
URÂNIO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS E EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

Juracir Silva Santos

Salvador - BA

2011

Juracir Silva Santos

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE
URÂNIO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS E EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

Tese submetida ao Colegiado de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como requisito para a obtenção do título de doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

Salvador - BA

2011

A bomba

é uma flor de pânico apavorando dos floricultores

A bomba

é o produto quintessente de um laboratório de mentalidade ultrapassada

A bomba

é a miséria confederando milhões de misérias

A bomba

não destruirá a vida

Energia

necessidade primária do homem

Energia

gerada em reatores nucleares sem emissão de gases do aquecimento global

Energia

(tenho esperança) consumirá

A bomba

Adaptado de Carlos Drummond de Andrade

Dedico este trabalho

Ato Deus todo poderoso, pela beleza da vida, por me dar força na realização deste trabalho e por ter me dado a oportunidade de trabalhar naquilo que mais gosto.

Aos meus pais Antônio e Mirian e aos meus irmãos Juarez e Juciara pelo apoio e incentivo.

À minha querida esposa Carla Santos pela compreensão, carinho e por ter compartilhado comigo as alegrias, angústias e frustrações

Dedico este trabalho

Ao Professor Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira pela orientação, paciência, confiança, incentivo, liberdade para trabalhar, pelos conselhos acadêmicos e pessoais e por ser amigo na hora necessária.

AGRADECIMENTOS

À Comissão Nacional de Energia Nuclear pela bolsa concedida.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia.

À Universidade de São Paulo pela colaboração em uma das partes do trabalho.

Aos meus amigos professor Dr. Fábio R. Piovezani Rocha, Wanessa, Tatiana e Mariana pelo acolhimento caloroso e hospitaleiro no frio de São Paulo, durante o estágio realizado.

Aos professores Dr. Leonardo Sena G. Teixeira e Dr^a. Maria das G. Korn pela disponibilidade e ajuda incondicional durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Valfredo A. Lemos pela amizade e por ter cedido seus laboratórios na hora da adversidade.

Ao professor Dr. Antonio Celso Spinola Costa por ter proporcionado o privilégio de aprender com quem foi um dos pioneiros da química no Brasil.

Aos amigos Rennan Geovanny e Andréa P. Fernandes pela colaboração em um dos momentos deste trabalho.

A todos os companheiros do GRPQQ (desde o IC, mestrando, doutorando, professores, etc.) por toda contribuição e alegrias proporcionadas durante a realização deste trabalho, não citei nomes para não cometer o pecado de deixar alguém de fora, pois foram muitos.

Aos companheiros do laboratório 409, Elane, Daniele, Elecy, Denílson, Letícia, Jacira, Gabriel, Thiago pelo companheirismo e por proporcionarem prazerosos momentos.

Aos funcionários do Instituto de Química, Wilson, Margarida e, principalmente Cristovão e Paulo que estão sempre dispostos a colaborar.

Aos amigos Federais Cleber Galvão (Potência) e Airam Santos que me ajudaram e me incentivaram na hora da dificuldade. Creio eu que, todo suco de laranja do mundo não seria suficiente para pagar.

Aos amigos de república Clayton, Jeferson Chagas, Bruno, Leo, Elenir pelos momentos que passamos juntos.

Aos amigos das Igrejas Congregacional da Federação e Batista Verdade que Liberta pelas orações e incentivo.

Aos amigos do IF BAIANO: Vitória Regina, Gleice, Johnathan (joaninha), Deyse, Hildonice, Vagson, Enisvaldo, Angelo, Lurdinha, Camila, Emmanuel, Marcos (cajã), Euclides, Aécio (Zezão), João Batista, João Luís, João (RH), Thales, Enilson, Radamés, Edna, Lilian, dentre outros.

Aos amigos do Assis Chateaubriand Maise, Gese, Fátima, Noemi, Anaildes, Regina, Otávio, Hildelita, Adiléia, dentre outros.

Aos eternos amigos da UESB: docentes, discentes e técnicos administrativos.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização destes trabalhos.

Muito obrigado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Vidros coloridos com urânio.	14
Figura 2: Ciclo do combustível nuclear aberto.	19
Figura 3: Ciclo combustível nuclear fechado.	20
Figura 4: Etapas envolvidas no beneficiamento do urânio.	21
Figura 5: Esquema de funcionamento de uma ultracentrífuga a gás para o enriquecimento isotópico de urânio.	25
Figura 6: Principais reservas de urânio no mundo com custos inferiores a US\$ 130,00/kg U.	33
Figura 7: Instalações e reservas de urânio no Brasil.	34
Figura 8: Desenho do planejamento Doehlert para duas e três variáveis com suas respectivas projeções no plano xy.	53
Figura 9: Planejamento Doehlert com duas variáveis com adição de novos experimentos.	55
Figura 10: Vista aérea da usina de beneficiamento de urânio em Caetité, onde é possível visualizar os pátios de britagem e de lixiviação, as bacias de armazenamento e a unidade de processamento do urânio.	66
Figura 11: Amostragem de água na Barragem do Horto. Localizado nas imediações da INB, Caetité-BA.	66
Figura 12: Gráficos de Pareto dos efeitos para as variáveis estudadas no planejamento fatorial empregando ácido nítrico. A resposta utilizada foi a intensidade de emissão das cinco linhas de urânio escolhidas. Nível de confiança 95%.	80
Figura 13: Gráficos de Pareto dos efeitos para as variáveis estudadas no planejamento fatorial empregando ácido clorídrico. A resposta utilizada foi a	

intensidade de emissão das cinco linhas de urânio escolhidas. Nível de confiança 95%.	81
Figura 14: Gráficos de Pareto dos efeitos para as variáveis estudadas no planejamento fatorial empregando ácido acético. A resposta utilizada foi a intensidade de emissão das cinco linhas de urânio escolhidas. Nível de confiança 95%.	82
Figura 15: Valores preditos x valores observados para o planejamento fatorial 2^3 completo na presença de ácido nítrico.	86
Figura 16: Valores preditos x valores observados para o planejamento fatorial 2^3 completo na presença de ácido clorídrico.....	87
Figura 17: Valores preditos x valores observados para o planejamento fatorial 2^3 completo na presença de ácido acético.....	88
Figura 18: Comparação das intensidades obtidas para os ácidos nítrico, clorídrico e acético. Esse estudo levou em consideração apenas vazão do gás de nebulização como efeito significativo.	90
Figura 19: Estudo da vazão do gás de nebulização na presença de ácido nítrico.....	92
Figura 20: Estudo da vazão do gás de nebulização na presença de ácido clorídrico.	92
Figura 21: (a) superfície de resposta e (b) curva de níveis, obtidas a partir dos resultados da Tabela 36 para a otimização de (V) e (P), tendo-se como resposta analítica a intensidade de emissão da linha de urânio em 385,957 nm.....	95
Figura 22: Influência da concentração de cálcio na determinação de urânio.....	97
Figura 23: Influência da concentração de cálcio em cada linha de emissão de urânio.....	98
Figura 24: Influência da concentração de ferro na determinação de urânio.....	99
Figura 25: Influência da concentração de ferro em cada linha de emissão de urânio.....	100
Figura 26: Eficiência de transmissão da radiação por um guia de ondas construído com tubos de vidro (0,7 m, 2 mm d.i.) com $n=1,47$, preenchidos com solventes de índice de refração distintos. (A) guia de onda linear; (B)	

guia de onda enrolado. Solventes empregados: (1) água; (2) acetona; (3) etanol; (4) n-butanol; (5) acetilacetona; (6) tetracloreto de carbono; (7) benzeno; (8) acetofenona; (9) dissulfeto de carbono; (10) 1-bromonaftaleno.	120
Figura 27: Fotografia do espectrofotômetro empregado para as medidas em fluxo. (a) espectrofotômetro multicanal; (b) fonte de radiação; (c) cabos de fibra óptica; (d) suporte para cela de fluxo de 1,0 cm e (e) cela de fluxo de 100 cm de caminho óptico. Detalhamento de um sistema de medidas empregando uma cela de caminho óptico longo.	128
Figura 28: Diagrama de fluxo do módulo de análises para a determinação de urânio. P ₁ -P ₃ microbombas solenoides, A: amostra, C: carreador (H ₂ O), R: reagente arsenazo III, V: válvula solenoide, B: bobina de reação (50 cm), D: espectrofotômetro (676 nm), x: ponto de confluência e W: descarte.	130
Figura 29: Espectro de absorção do arsenazo III e do complexo U(VI)-arsenazo III.....	135
Figura 30: Espectro de absorção do PAR e do complexo U(VI)-PAR.....	136
Figura 31: Espectro de absorção do TAC e do complexo U(VI)-TAC.	136
Figura 32: Espectro de absorção do Br-PADAP e do complexo U(VI)-Br-PADAP.....	137
Figura 33: Espectro de absorção do PAN e do complexo PAN-U(VI).....	138
Figura 34: Espectro de absorção do ácido ascórbico e do complexo U(VI)-ácido ascórbico.	138
Figura 35: Estrutura molecular do reagente arsenazo III.	140
Figura 36: Estudo da estabilidade do complexo U(VI)-arsenazo III.....	141
Figura 37: Efeito do aquecimento na estabilidade do complexo U(VI)-arsenazo III com aquecimento em forno de microondas.	142
Figura 38: Curva analítica para o complexo U(VI)-arsenazo III.....	143
Figura 39: Gráfico de Pareto dos efeitos considerando apenas o sinal de absorvância do complexo U(VI)-arsenazo III.	146
Figura 40: Gráfico de Pareto dos efeitos considerando apenas o sinal do absorvância do branco.....	147

Figura 41: Gráfico de Pareto dos efeitos considerando a resposta global.	149
Figura 42: Estudo da quantidade de pulsos da solução de arsenazo III na determinação de urânio.	151
Figura 43: Estudo da quantidade de pulsos da amostra na determinação de urânio.....	151
Figura 44: Estudo do número de ciclos de amostragem na determinação de urânio.....	152
Figura 45: Curva analítica para a determinação de urânio.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais propriedades físicas do urânio	9
Tabela 2: Propriedades dos isótopos de urânio	11
Tabela 3: Valores de concentrações máximas de urânio estabelecidos em água potável	17
Tabela 4: Países detentores das usinas de conversão de urânio no mundo	22
Tabela 5: Principais países produtores de urânio no mundo	32
Tabela 6: Quantidade de combustível para manter uma família pequena durante um mês	37
Tabela 7: Aspectos positivos e negativos do uso da energia nuclear	38
Tabela 8: Matriz do planejamento fatorial completo com ponto central para duas, três e quatro variáveis.....	52
Tabela 9: Matriz de Doehlert para duas variáveis	54
Tabela 10: Parâmetros operacionais para a determinação de urânio usando ICP OES	63
Tabela 11: Amostras de água e efluentes, coletados e acondicionados, em conjunto com os técnicos da INB e amostras de água potável coletada em vários pontos da cidade de Caetité-BA.....	65
Tabela 12: Fatores e níveis usados para a realização de três planejamentos fatoriais 2^3 completos com triplicata no ponto central. Em cada planejamento ácido nítrico, clorídrico ou acético foi utilizado como variável.	68
Tabela 13: Vazões do gás de nebulização estudadas na determinação de urânio por ICP OES	69
Tabela 14: Avaliação do sistema de introdução da amostra no ICP OES para a determinação de urânio em amostras de águas.....	71
Tabela 15: Matriz do planejamento fatorial 2^3 completo empregando ácido nítrico	73

Tabela 16: Matriz do planejamento fatorial 2^3 completo empregando ácido clorídrico	73
Tabela 17: Matriz do planejamento fatorial 2^3 completo empregando ácido acético	74
Tabela 18: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 367,007 nm na presença de ácido nítrico.....	75
Tabela 19: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,464 nm na presença de ácido nítrico.....	75
Tabela 20: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,957 nm na presença de ácido nítrico.....	75
Tabela 21: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 386,592 nm na presença de ácido nítrico.....	76
Tabela 22: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 409,013 nm na presença de ácido nítrico.....	76
Tabela 23: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 367,007 nm na presença de ácido clorídrico.....	76
Tabela 24: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,464 nm na presença de ácido clorídrico.....	77
Tabela 25: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,957 nm na presença de ácido clorídrico.....	77
Tabela 26: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 386,592 nm na presença de ácido clorídrico.....	77
Tabela 27: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 409,013 nm na presença de ácido clorídrico.....	78
Tabela 28: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 367,007 nm na presença de ácido acético	78
Tabela 29: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,464 nm na presença de ácido acético	78
Tabela 30: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,957 nm na presença de ácido acético	79

Tabela 31: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 386,592 nm na presença de ácido acético	79
Tabela 32: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 409,013 nm na presença de ácido acético	79
Tabela 33: Estimativas do efeito de curvatura nas linhas de emissão de urânio na presença de ácido nítrico, clorídrico ou acético	84
Tabela 34: Comparação das intensidades das linhas de emissão de urânio para avaliação do tipo de ácidos que mais favorece a determinação de urânio por ICP OES	89
Tabela 35: Condições otimizadas para a determinação de urânio por ICP OES empregando ácido nítrico ou clorídrico	93
Tabela 36: Matriz de Doehlert e seus níveis codificados, valores reais e respostas obtidas como intensidade da linha de emissão de urânio, em 385,957 nm, em HNO ₃	94
Tabela 37: Valores mínimos, máximos e críticos para o planejamento Doehlert	96
Tabela 38: Avaliação do efeito dos íons alumínio, bário, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel, chumbo, antimônio zinco e vanádio na determinação de urânio por ICP OES. A concentração nas soluções foi de 1,0 mg L ⁻¹	101
Tabela 39: Equações das curvas analíticas e coeficientes de correlação para a determinação de urânio por ICP OES na presença de ácido nítrico e clorídrico	103
Tabela 40: Figuras de mérito obtidas na determinação de urânio por ICP OES na presença de ácido nítrico e clorídrico	105
Tabela 41: Avaliação da precisão na determinação de urânio por ICP OES na presença de ácido nítrico e de clorídrico	107
Tabela 42: Determinação de urânio em material de referência de laboratório (n=3), na presença de ácido nítrico e de clorídrico	108
Tabela 43: Resultado do teste t para avaliação dos dados da Tabela 42	109

Tabela 44: Avaliação da exatidão do método proposto através da comparação com outras técnicas analíticas na determinação de urânio em amostra de água subterrânea.	110
Tabela 45: Resultados obtidos na determinação de urânio em amostra de água de potável, em meio de ácido nítrico.	111
Tabela 46: Resultados obtidos na determinação de urânio em água potável na presença de ácido clorídrico.	112
Tabela 47: Determinação de urânio por ICP OES (385,957 nm), em amostras de água e efluentes coletados na INB e na cidade de Caetité-BA.	113
Tabela 48: Aplicação da espectrofotometria com caminho óptico longo utilizando cela de Teflon [®] AF 2400 para a determinação de espécies metálicas	121
Tabela 49: Sequência de acionamento das microbombas e válvula solenoide para determinação de urânio usando o sistema de fluxo apresentado na Figura 28	131
Tabela 50: Condições experimentais fixas empregadas no planejamento fatorial	132
Tabela 51: Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial 2 ³ completo com três pontos centrais	132
Tabela 52: Parâmetros operacionais para o estudo da quantidade de pulsos da solução de arsenazo III na determinação de urânio por espectrofotometria com caminho óptico longo	133
Tabela 53: Matriz do planejamento e respostas obtidas para o planejamento fatorial de dois níveis. As respostas foram: absorvância do complexo U(VI)-arsenazo III, sinal de absorvância do branco.	144
Tabela 54: Estimativa dos efeitos e interações do planejamento fatorial 2 ³ considerando-se apenas a absorvância do complexo U(VI)-arsenazo III	145
Tabela 55: Estimativa dos efeitos e interações do planejamento fatorial 2 ³ considerando-se apenas o sinal de absorvância do branco	146
Tabela 56: Estimativa dos efeitos e interações do planejamento fatorial 2 ³ considerando-se a resposta global como a intensidade do sinal analítico.....	148
Tabela 57: Variáveis otimizadas e valores selecionados	153
Tabela 58: Determinação de U(VI) empregando métodos espectrofotométricos	155

Tabela 59: Resultados obtidos na determinação de urânio em material de referência de laboratório	157
Tabela 60: Determinação de urânio em amostras de águas de rio	158
Tabela 61: Resultados obtidos na determinação de urânio em amostras de águas potável, de poço e de rio.	159

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS - Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês: Atomic Absorption Spectroscopy)

AIEA - Agência Internacional de Energia Atômica (do inglês: International Atomic Energy Agency)

ANOVA - Análise de variância

Arsenazo III - ácido 2,7-bis(2-arsenofenilazo)-1,8-diidroxinaftaleno-3,6-dissulfônico (do inglês: 2,7-(bis(2-arsenophenilazo)-1,8-dihydroxinaftaena-3,6- acid disulfonic)

BEC - Concentração equivalente à radiação de fundo (do inglês: background equivalent concentration)

Br-PADAP - 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)-fenol (do inglês: 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol)

CCD - Dispositivo de carga acoplada (do inglês: charge coupled device)

CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente.

CTAB - Brometo de cetil tetra amônio (do inglês: N-cetyl-N,N,N-trimethylamonium bromide)

CTMSP - Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo

EDTA - Ácido etilenodiamino tetra-ácetico

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês: US Environmental Protection Agency)

ET AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

F AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

FCN - Fábrica de Combustível Nuclear

FDA - órgão que fiscaliza alimentos e medicamentos nos Estados Unidos (do inglês: Food and Drug Administration)

GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Forno de Grafite

HC - Agência de Saúde do Canadá (do inglês: Health Canada)

HCA - Análise de agrupamento hierárquico (do inglês: Hierarchical cluster analysis)

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

INB - Indústrias Nucleares Brasileira S. A.

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry)

LCW - Guia de onda com núcleo líquido (do inglês: liquid core waveguide)

LD - Limite de detecção

LIF - Fluorescência Induzida por Laser

LQ - Limite de quantificação

MIBK - Metil isobutil cetona (do inglês: methyl isobutyl ketone)

MOX - Óxido misto de urânio e plutônio (do inglês: plutonium-uranium mixed oxide)

MSR - Metodologia de Superfícies de Respostas

n – Índice de refração

NHMRC - Conselho Nacional de Saúde e Pesquisas Médicas da Austrália (do inglês: National Health and Medical Research Council of Australia)

OMS - Organização Mundial de Saúde

PAN - 1-(2-piridilazo)-2-naftol (do inglês: 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol)

PAR - 4-(2-piridilazo)resorcinol (do inglês: 4-(2-pyridylazo)resorcinol)

PCA - Análise de componentes principais (do inglês: principal component analysis)

RG - Resposta global

SDS - Dodecil sulfato de sódio (do inglês: sodium dodecyl sulfate)

TAC - 2-(2-tiazolilazo)-p-cresol (do inglês: 1-(2-thiazolylazo)-p-cresol)

TOPO - Óxido de trioctilfosfina (do inglês: tri-n-octylphosphine oxide)

URA - Unidade de Concentração de Urânio

USP - Universidade de São Paulo

XRF - Fluorescência de Raios-X

RESUMO

O trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto 993/2007 – “Desenvolvimento de estratégias analíticas para a determinação de urânio em amostras ambientais e industriais – Monitoramento ambiental da cidade de Caetité, Bahia” e viabilizado através de uma parceria firmada entre a Universidade Federal da Bahia e a Comissão Nacional de Energia Nuclear. Neste trabalho foram desenvolvidas estratégias para a determinação de urânio em amostras de águas naturais e efluentes provenientes de mina de urânio. Uma avaliação crítica da determinação de urânio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi realizada usando planejamentos fatoriais e Doehlert envolvendo as variáveis: concentração de ácido, potência de radiofrequência e vazão do gás de nebulização. Simultaneamente, cinco linhas de emissão foram estudadas (367,007; 385,464; 385,957; 386,592 e 409,013 nm), na presença de HNO₃, H₃C₂OOH ou HCl. As determinações empregando o HNO₃ foram as mais sensíveis. Entre as variáveis estudadas, a vazão do gás de nebulização foi a mais significativa, para as cinco linhas de emissão. A presença de cálcio causou interferência na intensidade de emissão de algumas linhas e ferro não interferiu (pelo menos até 10 mg L⁻¹) nas cinco linhas estudadas. A presença de outros 13 elementos foi avaliada simultaneamente e, não afetou a intensidade de emissão. Sob condições otimizadas, usando a linha 385,957 nm, o método permite a determinação de urânio com limite de quantificação de 30 µg L⁻¹ e precisão, expressa como RSD, menor que 2,2% para as concentrações de urânio de 500 e 1000 µg L⁻¹. Na segunda estratégia, um procedimento em fluxo, com alta sensibilidade foi proposto para a determinação de urânio em amostras de água. Uma cela de caminho óptico de 100 cm baseada em guia de onda com núcleo líquido (LCW) foi usada para aumentar a sensibilidade do método do arsenazo III e possibilitar a detecção de urânio para atender aos limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente. O sistema de fluxo foi desenvolvido com microbombas solenoide, a fim de melhorar a mistura e minimizar o consumo de reagente, bem como a geração de resíduos. A resposta linear do método observada foi 5,0-150,0 µg L⁻¹, com limite de detecção, RSD e frequência de amostragem estimados em 1,3 µg L⁻¹ (99,7% de confiança), 0,7% (n = 20) e 40 determinações por hora, respectivamente. O consumo de arsenazo III foi reduzido em 1250 vezes em comparação com um procedimento de pré-concentração em fase sólida. A exatidão dos métodos foi confirmada pela análise de dois materiais de referência de laboratório fornecido pela CNEN. Além disso, uma amostra de efluente foi analisada por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e as recuperações foram satisfatórias. Os métodos desenvolvidos foram aplicados na determinação de urânio em água potável, de rio e de poço, e efluentes industriais provenientes das minas de extração de urânio da cidade de Caetité. Os resultados encontrados para urânio em amostras de água potável de Caetité estavam abaixo

do limite de quantificação dos métodos, exceto para uma amostra de água de poço subterrâneo ($17,0 \pm 0,8 \mu\text{g L}^{-1}$) e uma amostra de água de rio coletada nas imediações da mina ($9,6 \pm 0,8 \mu\text{g L}^{-1}$).

Palavras-chaves: *Urânio, água e efluentes, otimização multivariada, ICP OES, espectrofotometria com caminho óptico longo*

ABSTRACT

The work was developed under the project 993/2007 – “Development of analytical strategies for uranium determination in environmental and industrial samples – Environmental monitoring in the Caetité city, Bahia, Brazil” and made possible through a partnership established between Universidade Federal da Bahia and the Comissão Nacional de Energia Nuclear. Strategies were developed to uranium determination in natural water and effluents of uranium mine. The first one was a critical evaluation of the determination of uranium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) performed using factorial and Doehlert designs involving the factors: acid concentration, radio frequency power and nebulizer gas flow rate. Five emission lines were simultaneously studied (namely: 367.007, 385.464, 385.957, 386.592 and 409.013 nm), in the presence of HNO₃, H₃C₂OOH or HCl. The determinations in HNO₃ medium were the most sensitive. Among the factors studied, the gas flow rate was the most significant for the five emission lines. Calcium caused interference in the emission intensity for some lines and iron did not interfere (at least up to 10 mg L⁻¹) in the five lines studied. The presence of 13 other elements did not affect the emission intensity of uranium for the lines chosen. The optimized method, using the line at 385.957 nm, allows the determination of uranium with limit of quantification of 30 µg L⁻¹ and precision expressed as RSD lower than 2.2% for uranium concentrations of either 500 and 1000 µg L⁻¹. In second one, a highly sensitive flow-based procedure for uranium determination in natural waters is described. A 100-cm optical path flow cell based on a liquid-core waveguide (LCW) was exploited to increase sensitivity of the arsenazo III method, aiming to achieve the limits established by environmental regulations. The flow system was designed with solenoid micro-pumps in order to improve mixing and minimize reagent consumption, as well as waste generation. A linear response was observed from 5.0 to 150.0 µg L⁻¹, with a detection limit, RSD, and sampling rate estimated as 1.3 µg L⁻¹ (99.7% confidence level), 0.7% (n = 20), and 40 determinations per hour, respectively. The consumption of arsenazo III was reduced in 1250-fold in comparison to a procedure with preconcentration in solid phase. The accuracy of the methods was confirmed by analysis of two laboratory reference materials. In addition, an effluent sample was analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the observed recovery was satisfactory. The developed methods were applied to the determination of uranium in river, well and drinking water and industrial effluent collected from uranium-producing mine in Caetité city, Brazil. The results for uranium in drinking water samples from Caetité city were below the limit of quantification of methods, except for well water

($17.0 \pm 0.8 \text{ mg L}^{-1}$) and a river water collected near of the mine ($9.6 \pm 0.8 \text{ mg L}^{-1}$).

Keywords: *Uranium, water and effluent, multivariate optimization, ICP OES, long pathlength spectrophotometry*

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	4
Objetivo geral.....	4
Objetivos específicos	4
CÁPITULO 1	6
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
1.1. Aspectos históricos da descoberta do urânio	7
1.2. O urânio	9
1.2.1. Propriedades físicas e químicas.....	9
1.2.2. Propriedades radiológicas.....	11
1.2.3. Urânio empobrecido	11
1.2.4. Compostos do urânio	12
1.2.5. Distribuição do urânio.....	13
1.2.6. Aplicações do urânio	14
1.2.7. Fontes de contaminação	15
1.2.8. Toxicidade	16
1.2.9. Legislação	17
1.3. Ciclo do combustível nuclear	19
1.3.1 Mineração e beneficiamento	20
1.3.2. Enriquecimento isotópico	22
1.3.3. Técnicas de enriquecimento	23

1.3.4. Enriquecimento isotópico do urânio por difusão gasosa	24
1.3.5. Enriquecimento isotópico de urânio por ultracentrifugação	24
1.3.6. Fabricação do combustível nuclear	26
1.3.7. Geração de energia.....	27
1.3.8. Lixo nuclear	27
1.3.9. O ciclo do combustível nuclear no Brasil.....	28
1.3.10. Consequências ambientais do ciclo do combustível nuclear	30
1.3.11. Reservas de urânio no Brasil e no mundo	31
1.3.12. Reserva de Caetité/Lagoa Real (BA)	35
1.3.13. Reserva de Santa Quitéria (CE).....	35
1.3.14. Vantagens e desvantagens da utilização da energia nuclear	36
1.4. Determinação de urânio.....	40
1.5. Determinação de urânio empregando técnicas espectroanalíticas.....	41
1.5.1 Preparo de amostras para a determinação de urânio empregando técnicas espectroanalíticas	42
1.5.2 Espectrofotometria de absorção molecular	42
1.5.3. Espectrometria de absorção atômica com chama.....	43
1.5.4. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS).....	44
1.5.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	45
1.5.6. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	46
1.6. Otimização de experimentos	49
1.6.1. Planejamento fatorial completo	50
1.6.2. Planejamento Doehlert.....	53

CAPÍTULO 2	56
OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS NATURAIS E EFLUENTES INDUSTRIAIS EMPREGANDO ICP OES	56
1. INTRODUÇÃO	57
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	62
2.1. Cuidados tomados na manipulação do urânio.....	62
2.2. Instrumentação	62
2.3. Reagentes e soluções de referência	63
2.4. Amostras.....	64
2.5. Procedimentos para a determinação de urânio em material de referência de laboratório empregando HNO ₃ como ácido	67
2.6. Procedimentos para a determinação de urânio em material de referência de laboratório empregando HCl como ácido.....	67
2.7. Avaliação do sistema de introdução da amostra	67
2.8. Planejamento fatorial para a escolha do tipo de ácido e condições de operação ótima do ICP OES.....	68
2.9. Estudo univariado da vazão do gás de nebulização empregando ácido nítrico e ácido clorídrico	69
2.10. Planejamento Doehlert	69
2.11. Teste de recuperação empregando ácido nítrico.....	70
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
3.1. Avaliação do sistema de introdução da amostra	71
3.2. Planejamento fatorial	72
3.3. Estudo univariado da vazão do gás de nebulização do ICP OES na presença de ácido nítrico ou ácido clorídrico.....	90
3.4. Planejamento Doehlert	93

3.5. Efeito de outros elementos na determinação de urânio por ICP OES	96
3.6. Parâmetros analíticos e validação do método para a determinação de urânio por ICP OES	102
3.6.1. Curva analítica e coeficiente de correlação.....	102
3.6.2. Limite de detecção e de quantificação	103
3.6.3. Avaliação da precisão	106
3.6.4. Avaliação da exatidão	108
3.6.5. Recuperação de urânio em água de potável.....	110
3.6.6. Aplicação do método.....	112
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
CAPÍTULO 3	116
DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS NATURAIS EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISES EM FLUXO E ESPECTROFOTOMETRIA COM CAMINHO ÓPTICO LONGO.....	116
1. INTRODUÇÃO	117
2. PARTE EXPERIMENTAL I.....	123
ESTUDO DO PERFIL ESPECTRAL DOS COMPLEXOS COM OS REAGENTES: ARSENAZO III, PAR, Br-PADAP, TAC E PAN.....	123
2.1. Instrumentação	123
2.2. Perfil espectral do complexo U(VI)-arsenazo III.....	123
2.3. Perfil espectral do complexo U(VI)-PAR [4-(2-piridilazo)resorcinol].....	123
2.4. Perfil espectral do complexo U(VI)-Br-PADAP [2-(5-Bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol].....	124
2.5. Perfil espectral do complexo U(VI)-TAC [2-(2-tiazolilazo)-p-cresol].....	124
2.6. Perfil espectral do complexo U(VI)-PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftol]	125
2.7. Perfil espectral do complexo U(VI)-ácido ascórbico	125

3. PARTE EXPERIMENTAL II.....	126
ESTUDOS PRELIMINARES SOBRE O COMPLEXO U(VI)-ARSENATO III.....	126
3.1. Instrumentação	126
3.2. Estudo da estabilidade e cinética de formação do complexo U(VI)-arsenato III	126
4. PARTE EXPERIMENTAL III.....	127
DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS NATURAIS EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISES EM FLUXO E ESPECTROFOTOMETRIA DE CAMINHO ÓPTICO LONGO.....	127
4.1. Instrumentação	127
4.2. Reagentes e soluções de referência	129
4.3. Diagrama de fluxos e procedimento	129
4.4. Aplicação de planejamento fatorial 2^3 completo para otimização preliminar das principais variáveis	131
4.5. Estudo univariado da quantidade de arsenato III.....	132
4.6. Amostras.....	133
4.7. Avaliação da exatidão do método.....	133
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	134
5.1. Perfil espectral dos complexos	134
5.2. Aspectos gerais sobre o reagente arsenato III.....	139
5.3. Estudos preliminares sobre o complexo U(VI)-arsenato III.....	141
5.4. Otimização das condições experimentais para a determinação de urânio por espectrofotometria de caminho óptico longo empregando planejamento fatorial.....	143
5.5. Otimização univariada das condições experimentais	150
5.6. Características Analíticas do método	153

5.7. Efeito de outros íons sobre a determinação de urânio.....	156
5.8. Avaliação da exatidão.....	156
5.9. Aplicação do método proposto em amostras reais e teste de recuperação.....	157
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	160
CONCLUSÃO.....	161
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	162
REFERÊNCIAS.....	163

INTRODUÇÃO

O urânio é um metal de coloração prateada que ocorre em vários minerais tais como uraninita, carnotita e pechblenda. O urânio é encontrado naturalmente na forma de três isótopos radioativos que apresentam características físico-químicas praticamente idênticas, mas com diferentes propriedades radioativas. Esse elemento pode estar presente na água, solo, ar e alimentos e a sua quantidade pode variar de acordo com os processos de lixiviação dos depósitos naturais como rochas ou solos, de emissão da indústria nuclear, armas nucleares, da dissolução dos fertilizantes, da queima de carvão e outros combustíveis fósseis [1, 2, 3, 4].

Vários métodos analíticos para a determinação de urânio em diversos tipos de matrizes estão disponíveis na literatura. Até pouco tempo, os métodos baseados na medida da atividade dos radionuclídeos, métodos radioquímicos, eram a forma preferida para a quantificação dos isótopos radioativos. Os métodos baseados na medida da emissão, fluorescência, absorção atômica ou molecular e medida da razão massa/carga de elementos radioativos têm despertado bastante interesse da comunidade científica e vêm superando uma série de limitações, para sua utilização na determinação destas substâncias [1, 5].

A determinação de urânio por técnicas espectroanalíticas é difícil de ser realizada, principalmente em amostras com baixas concentrações desse elemento, em virtude da falta de sensibilidade, conduzindo à necessidade de etapas prévias de separação e/ou pré-concentração. Além disso, as principais técnicas convencionalmente usadas para determinação de metais, tais como: espectrofotometria de absorção molecular, espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) não exibem sensibilidades suficientes (apresentam limites de detecção elevados) para determinação de urânio ao nível traço [1, 6].

Atualmente, a técnica espectroanalítica mais recomendada para a determinação de urânio é a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Esta técnica exibe baixos limites de detecção, viabilizando a análise de amostras com baixas concentrações de urânio sem a necessidade de etapa prévia de pré-concentração [7, 8, 9]. Entretanto, o alto custo de aquisição e operação do equipamento constitui uma grande desvantagem desta técnica.

A espectrofotometria de absorção molecular ainda é uma alternativa para a determinação de urânio, embora muitas vezes necessite de procedimentos de separação e pré-concentração [6]. No Brasil, muitos laboratórios (inclusive unidades das Indústrias Nucleares Brasileiras S.A - INB) adotam esta técnica para análises de águas, usando o arsenazo III como reagente colorimétrico, após uma etapa de pré-concentração que envolve a evaporação da amostra em chapa de aquecimento. Embora este procedimento seja bastante simples, a frequência analítica é muito limitada, possibilitando a determinação de urânio em um número reduzido de amostras, em um grande intervalo de tempo. Além disso, quanto menor o teor de urânio na amostra, maior será o volume de amostra que deve ser evaporada, consumindo tempo e energia.

Apesar da grande importância comercial do urânio no mercado mundial, os processos de mineração e beneficiamento deste elemento têm causado enormes danos ao meio ambiente devido à liberação do urânio contido nas rochas e solos, eliminação imprópria dos rejeitos e materiais radioativos, despejo de resíduos após a prospecção, entre outras atividades. Além disso, desde o período que Otton Hahn e Fritz Strassman descobriram a ocorrência da fissão nuclear em 1938 e que o pesquisador Enrico Fermi conseguiu realizar a primeira reação em cadeia controlada, em 1942, grandes quantidades de urânio são geradas de atividades tais como fabricação de combustível nuclear, reprocessamento de combustível, pesquisa e desenvolvimento [2, 10].

Todo o urânio liberado pelos processos citados influencia a qualidade do ambiente e afeta principalmente águas superficiais e subterrâneas, solos e simultaneamente poluem grandes áreas de terra. Além disso, coloca em risco a captação da água potável.

A fim de monitorar e controlar a contaminação de urânio no meio ambiente é imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e confiáveis para a determinação de baixas concentrações deste elemento em vários tipos de amostras. É importante reportar que o desenvolvimento de métodos sensíveis e a determinação de urânio em amostras de água são de suma importância, visto que a maior parte do urânio presente no corpo humano é proveniente da ingestão de água.

Este projeto foi financiado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN (número do processo 993/2007, na modalidade BTD). O trabalho foi realizado na Universidade Federal da Bahia e propõe o desenvolvimento de estratégias analíticas para a determinação de urânio em amostras de águas naturais e efluentes industriais provenientes das minas de extração de urânio do Distrito Uranífero de Caetité/Lagoa Real, no Estado da Bahia, contemplando o ciclo do combustível nuclear, área de interesse da CNEN.

No presente trabalho foram desenvolvidas e otimizadas duas estratégias analíticas para a determinação e monitoramento de urânio em amostras de águas naturais e efluentes industriais provenientes das minas de extração de urânio localizadas nas proximidades da cidade de Caetité-BA e águas de rios do Estado de São Paulo. No primeiro método, as condições operacionais para a determinação de urânio em amostras de água e efluentes industriais foram otimizadas através de métodos uni e multivariados visando melhoria na sensibilidade da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. No segundo, um método foi desenvolvido e otimizado para a determinação de urânio em amostras de água e efluentes utilizando sistema de injeção em fluxo empregando microbombas solenoides, tendo como técnica de detecção a espectrofotometria de absorção molecular com caminho óptico longo, com cela de 100 cm. O método é baseado na formação do complexo U(VI)-arsenazo III e as medidas foram realizadas em 676 nm.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolver métodos analíticos simples, rápidos e sensíveis para a determinação de urânio em amostras de água e efluentes industriais, bem como otimizar as principais variáveis envolvidas através de técnicas multivariadas.

Objetivos específicos

- Otimizar as condições experimentais do ICP OES e avaliar as linhas de emissão de urânio;
- Aplicar planejamento fatorial e Doehlert para triagem e otimização das principais variáveis;
- Estudar a influência de outros íons na determinação de urânio empregando ICP OES;
- Melhorar o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para determinação de urânio empregando ICP OES visando atender ao limite máximo permitido na legislação brasileira;
- Aplicar o método otimizado para a determinação de urânio em amostras de águas naturais e efluentes industriais provenientes das minas de extração de urânio do Distrito Uranífero de Caetité/Lagoa Real, na cidade de Caetité-BA;

- Desenvolver um procedimento em fluxo para a determinação de urânio empregando a espectrofotometria de caminho óptico longo;
- Otimizar as principais variáveis envolvidas através de técnicas multivariadas de análise; e
- Aplicar o método na determinação de urânio em amostras de água naturais e efluentes industriais provenientes das minas de extração de urânio do Distrito Uranífero de Caetité /Lagoa Real, na cidade da Caetité-BA.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. Aspectos históricos da descoberta do urânio

Em 1789, o alemão Martin A. Klaproth descobriu um elemento químico que mudaria para sempre a história da humanidade. No momento da descoberta, o elemento estava na forma de óxido de urânio, contudo acreditou-se que o metal estava na sua forma isolada e foi dado a este o nome de urânio, uma homenagem ao recém descoberto planeta Urano. Assim como o planeta Urano desempenha um importante papel no sistema solar, o urânio é um dos elementos mais importantes para a sociedade moderna [11].

O pesquisador Francês Eugène M. Péligot, em 1841, foi o primeiro a obter a forma metálica do urânio, obtido pela redução do tetracloreto de urânio (UCl_4) com potássio metálico [11].

Através do urânio foi descoberto que alguns átomos apresentam a propriedade de emitir energia constantemente. Este feito foi realizado por Henri Becquerel, em 1896, quando ele descobriu que o urânio emite radioatividade. Becquerel observou sais de urânio em uma chapa fotográfica envolvida por papel preto expostos à luz solar; depois que a chapa foi submetida ao processo de revelação ficou comprovado que os raios emitidos pelo sal atravessavam o papel. Certo dia, devido à ausência de sol, o experimento foi cancelado e o material foi guardado dentro uma gaveta. Dias depois, verificou-se que o mesmo efeito ocorreu mesmo sem o contato do material com a radiação solar. Sem compreender o que estava acontecendo, Becquerel repetiu a experiência com ausência total de luz e obteve os mesmos resultados, provando assim que a radiação emitida pelos átomos de urânio não dependia da sua exposição à radiação solar [11].

Um dos marcos mais importantes na química nuclear foi a descoberta da fissão nuclear dos átomos de urânio por Otton Hahn e Fritz Strassman, em 1938. Eles demonstraram que o bombardeamento de átomos de urânio com nêutrons

produziam átomos de bário, outros elementos e grande quantidade de energia, principalmente na forma de calor [2, 10, 12].

Em agosto de 1939, a percepção de Albert Einstein levou-o a escrever uma carta ao presidente dos Estados Unidos, Franklin Roosevelt, onde afirmava que os trabalhos de Enrico Fermi e L. Szilard com átomos de urânio conduziram a uma importante fonte de energia em um futuro próximo [2].

A expectativa de Einstein foi comprovada em 1942 quando Fermi (físico italiano), na Universidade de Chicago, realizou a primeira reação nuclear em cadeia controlada com átomos de urânio usando o processo da fissão nuclear. Estes experimentos conduziram à criação do projeto Manhattan, destinado à fabricação de bombas, à descoberta dos elementos transurânicos e ao desenvolvimento da energia nuclear [2].

Segundo a Eletrobrás Eletronuclear, empresa responsável pela construção e operação das usinas termonucleares no Brasil, até outubro de 2010 havia em operação um total de 441 reatores de potência no mundo, com uma capacidade líquida de 374.692 GW de energia elétrica. Além disso, 61 reatores estão sendo construídos ao redor do mundo [13].

1.2. O urânio

O urânio é um elemento químico muito importante do ponto de vista comercial e tecnológico. Este metal pertence à série dos actínídeos e está situado no sétimo período da tabela periódica, sendo o último elemento natural da classificação periódica.

O urânio é largamente difundido na crosta terrestre, sendo mais abundante que ouro, prata, mercúrio, antimônio ou cádmio. É encontrado em diversos tipos de rochas, solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas. Entretanto, geralmente ocorre em pequenas concentrações.

1.2.1. Propriedades físicas e químicas

O urânio é representado pelo símbolo U, apresenta número atômico 92 e dentre os elementos de ocorrência natural é o que apresenta a maior massa atômica [14]. As principais propriedades do urânio estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Principais propriedades físicas do urânio

Propriedade	
Símbolo	U
Número atômico	92
Raio atômico (pm)	240
Massa atômica (g mol ⁻¹)	238,029
Configuração eletrônica	[Rn], 7s ² , 5f ³ , 6d ¹
Ponto de fusão (° C)	1135
Ponto de ebulição (° C)	4131
Densidade (g mL ⁻¹)	18,9

Fonte: <http://periodic.lanl.gov/92.shtml>.

No estado metálico, o urânio é maleável, dúctil, ligeiramente paramagnético, muito denso e apresenta coloração prateada [3]. Em contato com o ar, o urânio tende a apresentar coloração escura devido à formação de uma fina camada de óxido. Além disso, entra em ignição espontânea quando finamente dividido, na temperatura ambiente. A reatividade deste elemento em água é lenta, em baixas temperaturas. Entretanto, a reação procede de forma rápida, em temperaturas elevadas [4, 15].

Em rochas e minérios, este elemento não é encontrado no estado metálico, mas geralmente ocorre em minerais tais como uraninita (complexo de uranila e chumbo, que pode conter lantânio, tório e ítrio), carnotita (uranovanadato de potássio e sódio), autunita pechblenda (fosfato de urânio e cálcio hidratado) e torbernita (fosfato de urânio e cobre hidratado). O urânio também pode ser encontrado em rochas fosfatadas, na linhita (carvão fóssil, estágio intermediário entre a turfa e o carvão betuminoso) e em areias monazíticas (fosfato de cério, lantânio, praseodímio, neodímio e óxido de tório) [3, 16].

O urânio apresenta vários estados de oxidação (+2, +3, +4, +5 e +6). Resultando em íons U^{3+} (vermelho), U^{4+} (verde), UO_2^+ (instável) e UO_2^{2+} (amarelo), respectivamente [15]. Os estados de oxidação mais comuns são U(IV) e U(VI), sendo a última forma a mais estável. O U(VI) geralmente está associado ao oxigênio para formar a uranila, (UO_2^{2+}) [17]. O urânio tetravalente ocorre em ambientes fortemente redutores como, por exemplo, águas superficiais, brejos ou locais alagados com elevada quantidade de matéria orgânica [18]. Ao contrário do U(VI), os compostos de U(IV) possuem tendência em formar ligações com a matéria orgânica e posteriormente precipitar, desta forma apresentam mobilidade reduzida [15].

1.2.2. Propriedades radiológicas

No meio ambiente, o urânio ocorre naturalmente como três isótopos radioativos: ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U . No entanto, outros isótopos podem ser sintetizados pelo homem em laboratório, reatores de pesquisa e aceleradores de partículas [19]. Os isótopos naturais do urânio com suas respectivas massas atômicas, abundâncias isotópicas e meias vidas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades dos isótopos de urânio

Isótopo	Massa atômica (u.m.a.)	Abundância (%)	Meia vida (anos)
^{234}U	234,0410	0,005	$2,45 \times 10^5$
^{235}U	235,0439	0,711	$7,04 \times 10^8$
^{238}U	238,0508	99,283	$4,47 \times 10^9$

Fonte: Santos et al. [1].

Todos os isótopos de urânio sofrem as mesmas reações químicas e apresentam propriedades físicas (ponto de fusão, ponto de ebulição, volatilidade, etc.) quase idênticas. Entretanto, as propriedades radioativas (meia-vida, atividade específica, modo de decaimento, etc.) dos isótopos são diferentes. O processo de decaimento destes isótopos conduz a isótopos estáveis (não radioativos) tais como o ^{206}Pb , no caso do ^{234}U e do ^{238}U e ^{207}Pb para o ^{235}U [15].

1.2.3. Urânio empobrecido

O urânio empobrecido é a mistura isotópica de átomos de urânio, na qual a porcentagem em massa do ^{235}U é menor que no urânio natural (0,711%) [20]. Este composto geralmente é o subproduto obtido depois que o ^{235}U é extraído do urânio

natural, no processo de enriquecimento isotópico. A pequena fração do isótopo físsil no urânio empobrecido não é conveniente para o seu uso como combustível nas usinas de geração de energia nuclear ou como um componente em armas nucleares de destruição em massa [4].

Urânio empobrecido emite menor quantidade de radioatividade que o urânio natural (cerca de 40% menos). No entanto, ambos possuem a mesma quimiotoxicidade. Estudos revelam que a exposição à radiação de urânio empobrecido geralmente não é um perigo significativo à saúde, contanto que não esteja dentro do corpo. Os perigos à saúde causados tanto por urânio natural quanto empobrecido são mais provenientes dos efeitos químicos do que da radiação emitida. Além do mais, a pequena fração existente dos átomos de ^{234}U e ^{235}U que permanecem no urânio empobrecido emitem pequena quantidade de radiação [4, 15].

1.2.4. Compostos do urânio

O urânio pode assumir várias formas químicas, sendo encontrado na maioria das vezes na forma de óxido e geralmente é extraído dos minérios na forma de U_3O_8 , porém outros óxidos (UO_2 , UO_3) podem ser encontrados. Adicionalmente, compostos de urânio podem ser formados por fluoretos, carbetos, carbonatos, silicatos, vanadatos, sulfatos e fosfatos [21]. Neste trabalho, apenas as formas de urânio mais importantes serão detalhadas.

O octóxido de triurânio (U_3O_8) é a forma de urânio mais estável e difundida na natureza. Este óxido é chamado de “*yellowcake*”, devido a sua coloração amarelada, quando está na forma concentrada. Industrialmente, o *yellowcake* é produzido durante o processo de mineração e beneficiamento do urânio. Já o dióxido de urânio (UO_2) é a forma na qual o urânio é mais comumente usado como combustível em reatores nucleares. Na temperatura ambiente, este óxido tende a se converter lentamente em U_3O_8 .

O hexafluoreto de urânio (UF_6) é a forma na qual o urânio é utilizado para a realização do processo de enriquecimento industrial. Este composto apresenta a vantagem de ser facilmente convertido para os estados sólido, líquido e gasoso. O UF_6 é um produto tóxico que não reage com oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono ou ar seco, mas reage com água ou vapor de água (inclusive umidade do ar), onde ocorre a formação de ácido fluorídrico e outro composto chamado fluoreto de uranila (UO_2F_2). Como consequência de sua instabilidade, o UF_6 não pode ser estocado durante longos períodos [4, 22].

O tetrafluoreto de urânio (UF_4) é sólido na temperatura ambiente, não é volátil, nem higroscópico, mas é ligeiramente solúvel em água, dissolvendo-se lentamente para formar ácido fluorídrico e outros compostos de urânio. Geralmente, é um composto intermediário, formado nas conversões de UF_6 a U_3O_8 , UO_2 ou urânio metálico [4].

1.2.5. Distribuição do urânio

Na crosta terrestre, o urânio tem uma concentração média de $4 \mu\text{g g}^{-1}$ e, em ordem de magnitude é mais abundante do que outros metais pesados, tais como mercúrio e prata. Sua concentração na água do mar gira em torno de $3 \mu\text{g L}^{-1}$, apresentando-se distribuído uniformemente em todos os oceanos do mundo. Em águas doces superficiais (rios e lagos), a concentração média de urânio é tão baixa quanto $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e, dependendo da localização e da contaminação da água pode alcançar concentrações tão altas quanto $500 \mu\text{g L}^{-1}$ [18, 23].

1.2.6. Aplicações do urânio

Compostos de urânio têm sido utilizados por mais de mil anos para dar cor a diversos tipos de objetos, dentre eles cerâmicas e vidros, produzindo coloração que vão do vermelho-alaranjado ao amarelo [15] (Figura 1). O urânio também pode ser usado em luminárias, bem como em alguns produtos químicos para fotografias [24]. Além disso, pode ser usado como catalisador na indústria [17]. Contudo, o maior interesse comercial no urânio está baseado na sua utilização para a produção de energia nuclear (geração de energia elétrica e na propulsão de navios e submarinos de guerra), fabricação de armas nucleares, fabricação de blindagem e, até mesmo na produção de munições que penetram até tanques de guerra.

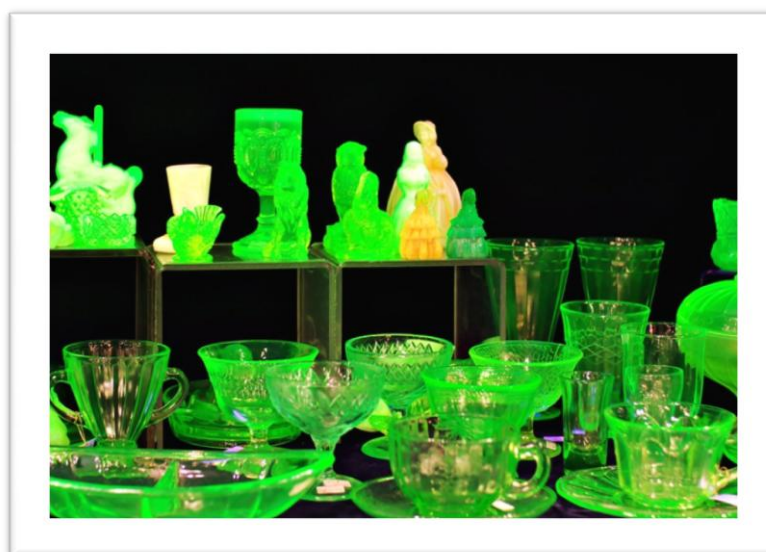


Figura 1: Vidros coloridos com urânio.

Fonte: http://scienceblogs.com.br/massacritica/2009/07/vidro_de_uranio.php.

O urânio empobrecido, gerado como subproduto do ciclo do combustível nuclear, pode ser reutilizado como contrapeso em aviões e helicópteros, blindagens de radiação em equipamentos de radioterapia, terapia médica e na fabricação de recipientes para o transporte de materiais radioativos [24, 25].

1.2.7. Fontes de contaminação

Apesar dos benefícios proporcionados por este elemento, a atividade humana envolvendo mineração e beneficiamento do urânio, detonação de armas nucleares, fabricação do combustível nuclear, atividades de pesquisa em energia nuclear e produção de radiofármacos têm ocasionado a contaminação generalizada do meio ambiente. Além disso, a contaminação por urânio também pode ser ocasionada por catalisadores, pigmentos de coloração, queima de combustíveis fósseis (petróleo e carvão), bem como pela fabricação e uso de fertilizantes fosfatados que contêm urânio [17, 19, 26, 27]. O gerenciamento desses resíduos tem causado grande preocupação em muitos países onde existe a possibilidade da ocorrência de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, principalmente nas proximidades de áreas habitadas. Adicionalmente, a situação pode ser agravada pela falta de investimentos em prevenção e pelo grande volume de rejeitos gerados [28, 29].

Nas últimas décadas, é crescente a preocupação em relação à disseminação de urânio no meio ambiente pela atividade humana [27]. Esta preocupação é decorrente da constatação de que o urânio presente no solo e nos fertilizantes pode ser transferido para água, plantas, alimentos e suplementos alimentares, até chegar ao homem [30, 31].

A contaminação ambiental por urânio também pode ocorrer através de processos naturais decorrentes da erosão de rochas e solos ocasionados por vento e/ou por água, erupções vulcânicas e outros fenômenos naturais que promovem redistribuição deste elemento para outros compartimentos ambientais. O urânio presente em rochas e solos como um constituinte natural representa níveis de background natural para a região de ocorrência podendo conduzir a elevadas concentrações [4].

Nos seres humanos, a principal forma de contaminação por urânio ocorre pela ingestão, enquanto que a inalação e o contato dérmico são relevantes apenas em casos específicos de exposição ocupacional e em tempo de guerra [15]. Em ambientes contaminados ou não contaminados, a água é considerada o maior

perigo relacionado à ingestão de urânio pelo homem, contribuindo com cerca de 85% de todo o urânio ingerido, enquanto que alimentos representam uma parcela de 15% [31].

1.2.8. Toxicidade

O urânio apresenta tanto toxicidade química quanto radiológica. Entretanto, para o urânio natural e o empobrecido, o maior problema está relacionado à sua toxicidade química. Quanto mais solúvel o composto de urânio, mais tóxico ele se torna. Nos compostos insolúveis os efeitos radiológicos prevalecem.

No corpo humano, o urânio tende a se concentrar em locais específicos e, devido à sua radioatividade, pode aumentar os riscos de doenças no sangue e o desenvolvimento de câncer nos ossos e no fígado [31, 32].

Estudos em animais mostraram que a ingestão de água contaminada com urânio afeta o metabolismo dos ossos. Além disso, o urânio substitui o cálcio e o fosfato dos ossos aumentando a excreção urinária destes elementos, que são importantes componentes na estrutura dos ossos. A fácil incorporação do urânio nos ossos ocorre devido à distribuição deste elemento no esqueleto ser similar à do cálcio [33].

Os rins são considerados os principais alvos da toxicidade química do urânio em seres humanos, ocasionando o aumento da probabilidade de danos à estrutura destes órgãos, podendo conduzir a insuficiência renal aguda [30, 33].

Estudos realizados em animais indicam que o urânio pode se acumular nos pulmões, dentes e cérebro provocando danos em virtude da sua toxicidade e radioatividade. Adicionalmente, a presença deste metal pode influenciar na reprodução e no desenvolvimento [4].

É importante salientar que a quantidade de informação disponível sobre os efeitos crônicos à saúde ocasionados pela exposição humana ao urânio ainda é relativamente pequena [34]. Desta forma, estudos mais detalhados devem ser realizados.

Radionuclídeos, como urânio, representam uma importante classe de poluentes inorgânicos, cuja quantificação é necessária agora e no futuro. As amostras ambientais (água, solos, sedimentos), bem como fertilizantes e resíduos industriais são exemplos onde a contaminação por urânio pode causar sérios problemas ao homem e ao meio ambiente [27].

1.2.9. Legislação

Muitos órgãos reguladores e agências de saúde como a Organização Mundial de Saúde (OMS) [17], a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) [35], Food and Drug Administration (FDA) [36, 37], o Conselho Canadense de Meio Ambiente [38], e a União Européia [15, 39] estão preocupados com a quantidade de urânio presente em águas naturais e em diversos tipos de alimentos e, portanto, solicitam a determinação deste elemento em várias matrizes. No Brasil o limite máximo de urânio permitido na água potável é de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ [40]. Os níveis máximos da concentração de urânio tolerada na água potável para alguns órgãos reguladores no mundo estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de concentrações máximas de urânio estabelecidos em água potável

Agência reguladora	Limite máximo permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref.
OMS	15	[17]
Canadá (HC)	20	[41]
Austrália (NHMRC)	20	[42]
Brasil (CONAMA)	20	[40]
EPA	30	[35]

O desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e confiáveis para a determinação de baixas concentrações de urânio é necessário em vários campos (meio ambiente, indústria, agricultura, etc.). Vários métodos espectrométricos foram desenvolvidos para a determinação de urânio ao nível de traços em vários tipos de amostras. Cada método tem suas vantagens e desvantagens em relação a interferências espectrais e/ou não-espectrais, exatidão, precisão, custo (aquisição, operação e suporte), tipo de amostra (sólido, líquido ou suspensão) e aparelhos utilizados na análise. A aplicabilidade do método também deve levar em consideração a complexidade ou se exigem etapas prévias de separação e/ou pré-concentração que tornam o método mais trabalhoso e diminuem a frequência analítica.

1.3. Ciclo do combustível nuclear

O ciclo do combustível nuclear abrange todas as etapas relacionadas à exploração de urânio para a produção de energia nuclear e engloba desde a mineração e beneficiamento até a produção final dos elementos combustíveis que alimentarão as usinas nucleares [43]. Além disso, faz parte do ciclo do combustível nuclear a operação de reatores nucleares (incluindo reatores de pesquisa), o reprocessamento de combustível empobrecido, as atividades de gerenciamento de resíduos, bem como todas as atividades de pesquisa desenvolvidas no processo [20]. O ciclo do combustível nuclear pode ser visualizado nas Figuras 2-3. A primeira Figura refere-se ao ciclo aberto, onde os rejeitos são apenas estocados. Na segunda, o processo é mais complexo e envolve o reprocessamento e a reutilização do combustível, antes da estocagem dos rejeitos irradiados [44].

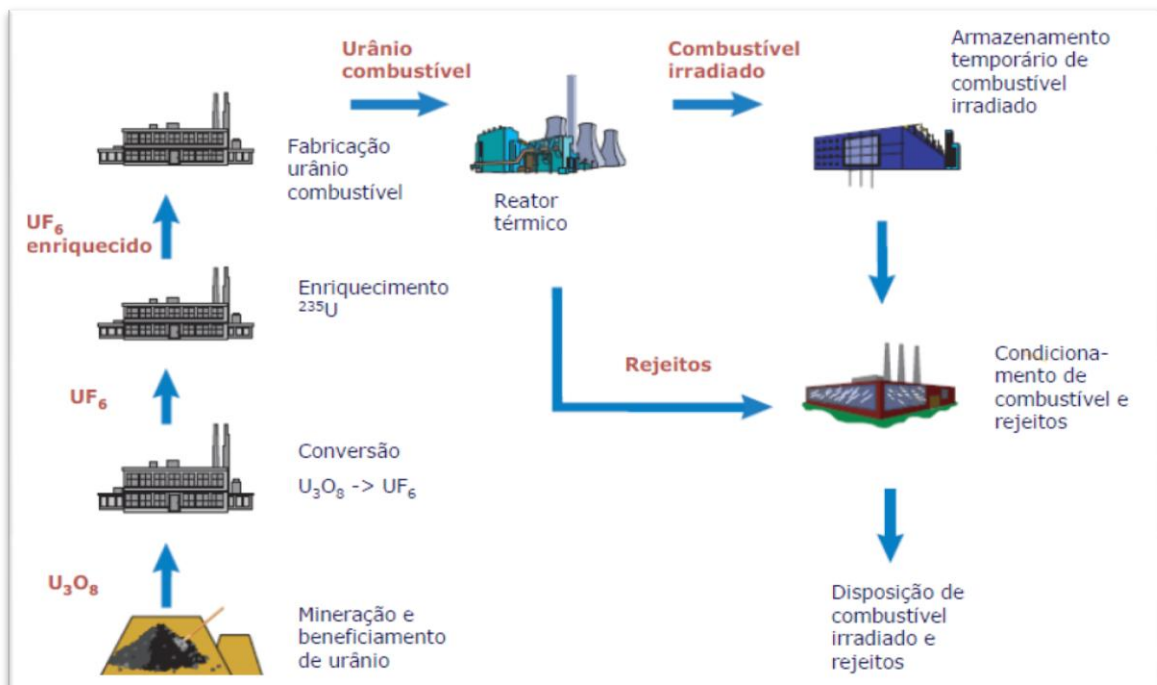


Figura 2: Ciclo do combustível nuclear aberto.

Fonte: <http://www.epe.gov.br>.

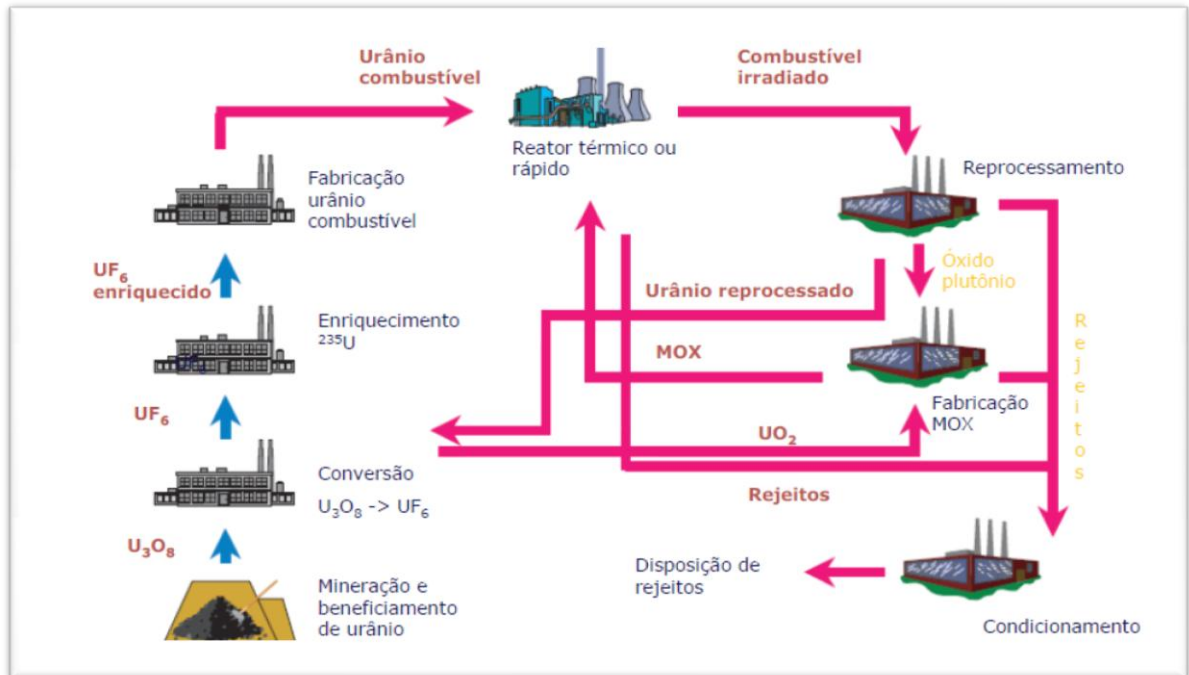


Figura 3: Ciclo combustível nuclear fechado.

Fonte: <http://www.epe.gov.br>.

1.3.1 Mineração e beneficiamento

A primeira etapa do ciclo do combustível nuclear inicia-se com a mineração. Logo em seguida dá-se início ao processo de beneficiamento, onde o minério é britado e disposto em grandes pilhas montadas em pátios específicos, próximos à usina de beneficiamento. No Brasil, a extração do urânio é feita através da lixiviação em pilhas estáticas do minério, através da irrigação das pilhas com ácido sulfúrico. O licor resultante do processo é levado para a usina de beneficiamento, filtrado e clarificado [45, 46]. Em outros países outras técnicas também são utilizadas [47].

Posteriormente, a concentração do urânio é realizada pelo processo de extração por solventes orgânicos, seguida da separação por precipitação, secagem e acondicionamento em tambores. O concentrado de urânio (U_3O_8) tem a forma de um sal de cor amarela, conhecido como “yellowcake” [16, 46]. Tais atividades são

desenvolvidas na cidade de Caetité, no Estado da Bahia. O esquema que representa as principais etapas envolvidas no beneficiamento de urânio pode ser visualizado na Figura 4.

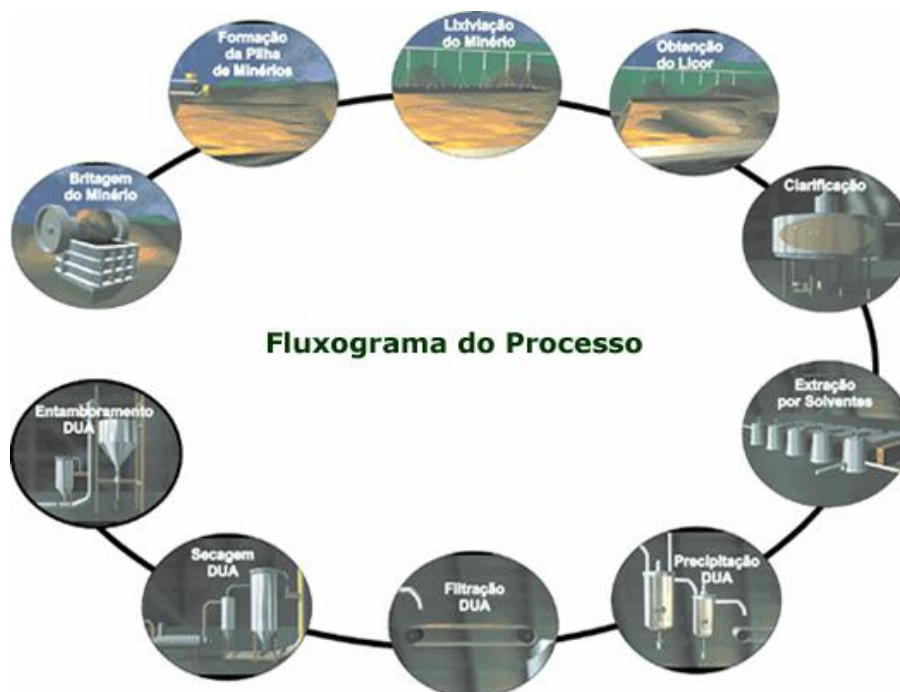


Figura 4: Etapas envolvidas no beneficiamento do urânio.

Fonte: INB

A etapa de enriquecimento isotópico de urânio requer que o material a ser processado esteja na forma gasosa. Desta forma, o óxido de urânio (*yellowcake*) é encaminhado para a usina de conversão, onde é dissolvido, purificado e convertido para o estado gasoso na forma de hexafluoreto de urânio (UF_6), o qual permanece no estado gasoso em temperaturas relativamente baixas [46, 48].

A complexidade envolvida no ciclo do combustível nuclear é muito grande e a maioria dos países não possui tecnologia suficiente para dominá-lo por completo, por exemplo, no mundo, até o ano de 2008, só existiam nove usinas de conversão de urânio, localizadas em sete países (ver Tabela 4) [44].

Tabela 4: Países detentores das usinas de conversão de urânio no mundo

País	Quantidade de usinas
França	2
Rússia	2
Canadá	1
Argentina	1
Reino Unido	1
China	1
Estados Unidos	1

1.3.2. Enriquecimento isotópico

O urânio encontrado na natureza consiste basicamente de dois isótopos, ^{238}U e ^{235}U . A produção de energia na forma de calor em reatores nucleares ocorre a partir da fissão do ^{235}U . Desta forma, o procedimento de enriquecimento tem por objetivo aumentar a concentração de ^{235}U acima do nível natural, que contém apenas 0,7%, para concentrações na faixa de 3-5%, com a finalidade de possibilitar sua utilização como combustível para a geração de energia elétrica [46, 48, 49].

O enriquecimento isotópico do urânio é considerado como uma etapa chave no ciclo do combustível, em virtude de sua complexidade tecnológica e de seu elevado valor agregado. Além disso, esse estágio determinará a concentração final do isótopo físsil. A grande complexidade tecnológica dessa etapa ocorre devido aos isótopos, ^{235}U e ^{238}U , apresentarem propriedades químicas e físicas muito semelhantes, o que torna sua separação muito difícil [50].

No cenário político mundial, apenas sete países dominavam esta tecnologia que é estratégica: Estados Unidos, Rússia, França, Inglaterra, Holanda, China e Japão. Em 2009, o Brasil entrou para o seleto grupo de países que realizam o

enriquecimento de forma segura, atendendo a todos os compromissos assumidos através de acordos e tratados internacionais [43].

O enriquecimento de urânio superior a 20% é potencialmente perigoso no sentido militar, pois uma vez alcançada a tecnologia para esse teor de enriquecimento, a produção de arma nuclear é uma questão de tempo. Por exemplo, para a confecção de uma bomba atômica nuclear, o isótopo físsil do urânio deve ser enriquecido em torno de 90%.

O Irã tem um programa nuclear que contempla beneficiamento e enriquecimento de urânio e afirma ter enriquecido urânio a 20%. Embora a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) afirme que esse país só tem tecnologia para enriquecimento inferior a 5%, a comunidade internacional acusa o Irã de ter intenções bélicas e de já possuir material suficiente para a construção de uma bomba nuclear. O governo iraniano não confirma essas intenções, argumentando que todo o seu urânio é destinado à geração futura de energia elétrica e para o desenvolvimento de radiofármacos [13].

1.3.3. Técnicas de enriquecimento

Apesar dos isótopos ^{235}U e ^{238}U apresentarem propriedades químicas idênticas, existe uma pequena diferença em suas massas, que viabiliza a separação dos isótopos de forma mecânica [48].

Dentre os diversos processos de enriquecimento desenvolvidos em laboratório, somente dois deles revelam-se mais eficientes para produção em escala industrial: a difusão gasosa e a ultracentrifugação [46, 51].

O melhor processo de enriquecimento é aquele que envolve o menor custo de produção industrial, ou seja, consome menor quantidade de energia e apresenta maior eficiência na separação.

1.3.4. Enriquecimento isotópico do urânio por difusão gasosa

O enriquecimento de urânio por difusão gasosa é o processo pelo qual o gás hexafluoreto de urânio, sob pressão, é forçado a atravessar uma série de membranas porosas. Devido à menor massa do ^{235}U , as moléculas de UF_6 que o contêm se movem mais rápido e desta forma tem uma chance maior de passar através dos poros da membrana. O UF_6 que difunde pela membrana é ligeiramente enriquecido, enquanto o gás que não passa pelos poros das membranas tem uma diminuição no teor de ^{235}U .

O processo é repetido por várias vezes, em uma série de estágios de difusão chamado de cascata. O produto enriquecido é retirado de uma extremidade da cascata e o UF_6 empobrecido é removido na outra extremidade. Para que o produto alcance uma concentração de 3% a 4% de ^{235}U , o gás deve ser processado por cerca de 1400 estágios [48].

O processo de enriquecimento isotópico por difusão gasosa foi muito utilizado nos EUA e na antiga União Soviética. Atualmente, esta técnica é incapaz de competir com as técnicas mais novas de enriquecimento. Desta forma, as empresas proprietárias de usinas de difusão gasosa, por razões técnicas e econômicas iniciaram a sua desativação, ao mesmo tempo em que programam a implantação de instalações para separação isotópica por ultracentrifugação [46].

1.3.5. Enriquecimento isotópico de urânio por ultracentrifugação

No processo de enriquecimento de urânio por ultracentrifugação, as moléculas de UF_6 , no estado gasoso, são introduzidas em cilindros e separadas por forças centrípetas que concentram os isótopos de ^{238}U em uma região mais externa do cilindro e os isótopos de ^{235}U na região central [52]. A ultracentrífuga a gás (no

caso, o UF₆) é um cilindro vertical fino que gira a uma velocidade de 50.000 a 70.000 rpm dentro de uma carcaça com vácuo. Essa velocidade de rotação é necessária para separar os dois isótopos de forma eficiente, pois suas massas são muito próximas [46, 48]. A Figura 5 ilustra o princípio de funcionamento de uma ultracentrífuga.

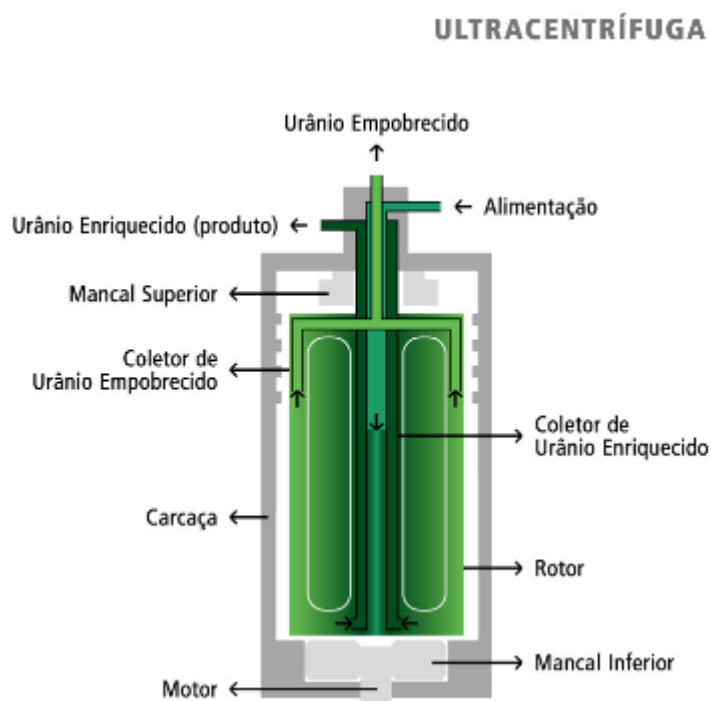


Figura 5: Esquema de funcionamento de uma ultracentrífuga a gás para o enriquecimento isotópico de urânio.

Fonte: INB.

Em virtude da pequena abundância isotópica do urânio físsil, o ganho obtido em uma centrífuga apenas é pequeno. Desta forma, é preciso repetir a operação inúmeras vezes, através de ultracentrífugas ligadas em série e em paralelo, nas chamadas cascatas de enriquecimento isotópico. A fração do gás enriquecido parcialmente passa ao próximo estágio de enriquecimento e assim sucessivamente até obter-se a quantidade e o teor de enriquecimento desejados [46].

Dentro da cascata de enriquecimento, o gás empobrecido de ²³⁵U retorna para os estágios iniciais da cascata e o ciclo se repete até que a quantidade do

isótopo físsil seja reduzida a uma concentração de 0,3-0,4%, quando a separação dos isótopos não é viável economicamente [52].

1.3.6. Fabricação do combustível nuclear

Depois da etapa de enriquecimento, o UF_6 gasoso é reconvertido em dióxido de urânio (UO_2), que se apresenta no estado sólido [53]. Após o processo de reconversão, U_3O_8 é adicionado ao pó de UO_2 . Em seguida, a mistura é transportada para uma prensa rotativa, onde são produzidas pastilhas. Estas, ainda relativamente frágeis são submetidas a elevadas temperaturas para adquirir resistência necessária às condições drásticas do interior do reator. Depois, passam por uma etapa de retificação para ajuste fino das dimensões, são verificadas através de medição a laser e armazenadas adequadamente até o momento da montagem do elemento combustível. Apenas uma única pastilha de urânio enriquecido a 3-5% tem energia suficiente para alimentar uma residência com quatro pessoas por um mês [46].

Para confecção do elemento combustível, as pastilhas são colocadas dentro de varetas (fabricadas em zircaloy ou aço inoxidável) posicionadas em uma estrutura metálica, formada por grades espaçadoras; tubos-guias e dois bocais, um inferior e outro superior. Nos tubos-guias são inseridas as barras de controle da reação nuclear. [16, 46].

O reator de uma usina como Angra I leva 121 elementos combustíveis. Em cada um deles, estão alinhadas 235 varetas. Ao todo, no reator, são colocadas 10,5 milhões de pastilhas [16, 46]. A massa de urânio no reator é de aproximadamente 411 kg.

1.3.7. Geração de energia

Uma das principais aplicações da energia nuclear é a geração de energia elétrica. Atualmente, 17% da energia elétrica do mundo é produzida através da energia nuclear. As usinas nucleares são centrais termoelétricas (como as convencionais) que ao invés de utilizarem a queima de petróleo e/ou carvão para a geração de vapor que aciona as turbinas, utilizam o calor gerado na reação em cadeia da fissão dos núcleos dos átomos de urânio [44, 48, 52, 54].

Em uma usina termonuclear, a fissão dos átomos de urânio dentro das varetas do elemento combustível aquece a água que passa pelo reator, gerando o vapor que movimentam as turbinas que, por sua vez, acionam o gerador elétrico [46, 54].

Além da geração de energia elétrica, a energia nuclear pode ser usada para movimentar motores de submarinos, naves espaciais e navios civis e de guerra, bem como para o funcionamento de reatores de pesquisa ou propulsão [52].

1.3.8. Lixo nuclear

O grande problema associado à utilização de energia nuclear é o que fazer com o rejeito nuclear, o chamado lixo atômico. Um fator que deve ser levado em consideração quando esta fonte de energia é empregada, é que os resíduos radioativos provenientes do urânio podem durar até milhares de anos [55].

Atualmente, a descarga anual de combustível irradiado de todos os reatores de energia elétrica do mundo gira em torno de 10 toneladas de urânio, sem contar outros materiais descartados como: carcaça de reatores, equipamentos, tambores onde o urânio é transportado e outros materiais associados ao ciclo do combustível.

Entretanto, essa quantidade deve aumentar devido à proposta de implantação de novas usinas nucleares em vários países.

No combustível irradiado, aproximadamente 95% do teor de urânio ainda se conservam sob a forma de ^{238}U , 0,8% de ^{235}U , 1% de plutônio e 4% são núclídeos. A massa que se transforma em energia tem pouca representação. E dos 615 núclídeos formados, 456 têm meia-vida menor que 24 horas, 42 deles duram de 1 a 365 dias, quatro até 10 anos e somente 12 acima de 10 anos. Os outros elementos são estáveis [44].

Com a tecnologia atual, só existem duas possibilidades de gerenciamento do lixo atômico. A primeira e mais simples é o armazenamento dos rejeitos até que apareça uma alternativa segura para sua disposição. A princípio, o combustível irradiado é armazenado na piscina do reator e depois em repositórios intermediários que podem estar localizados na própria usina. Essa é a situação do Brasil para o urânio empobrecido provenientes dos reatores das usinas de Angra I e II.

A segunda envolve o reprocessamento ou armazenamento para reutilização no futuro. O processo consiste em extrair o combustível ainda existente no material irradiado (urânio e plutônio) para produzir o MOX (óxido misto de urânio e plutônio) que será usado como combustível em novos modelos de reatores desenvolvidos para este fim. Aproximadamente 33% das descargas mundiais têm sido reprocessadas [13, 55].

1.3.9. O ciclo do combustível nuclear no Brasil

No Brasil, o urânio é considerado um metal estratégico e sua mineração, comércio e a produção de materiais com características nucleares são monopolizados pela União, através da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), autarquia atualmente subordinada ao Ministério de Ciência e Tecnologia [16, 43].

A cadeia produtiva de urânio no país, desde a mineração e o beneficiamento primário até a produção e montagem dos elementos combustíveis que gera energia elétrica nas usinas nucleares, é de responsabilidade das Indústrias Nucleares do Brasil S. A. (INB), empresa vinculada à CNEN. A INB tem sua sede na cidade do Rio de Janeiro e está presente nos Estados da Bahia, Ceará, Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo [46].

Segundo a INB, o Brasil domina a tecnologia do ciclo do combustível nuclear por completo, desde a etapa de mineração até a montagem do elemento combustível.

O urânio brasileiro extraído das minas localizadas na cidade de Caetité, no Estado da Bahia, é enviado na forma de *yellowcake* para a CAMECO, no Canadá, onde é convertido em gás, o UF_6 . No Brasil, o processo de conversão ocorre somente em escala laboratorial. No entanto, uma usina piloto de conversão do U_3O_8 em UF_6 já está sendo construída e tem previsão de operação estimada para 2015, com uma capacidade de conversão de 1500 toneladas por ano [16, 44, 56].

Do Canadá, parte do produto segue direto para a Europa, onde é enriquecido em unidades da Urenco. Ao retornar ao Brasil vai direto para a Fábrica de Combustível Nuclear (FCN), onde o combustível nuclear é convertido em pastilhas para preencher as varetas do elemento combustível.

Em 2009, a implantação da Unidade de Enriquecimento de Urânio para produção de urânio enriquecido em escala industrial, na Fábrica de Combustível Nuclear, em Resende-RJ, marcou a entrada do Brasil para o seleto grupo dos países que realiza esta operação em caráter industrial. A tecnologia foi desenvolvida de forma independente no Brasil sendo resultado de 30 anos de pesquisas e esforços do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) com participação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), da Universidade de São Paulo (USP) e de outros parceiros.

No dia 30 de dezembro de 2010 foi inaugurada a terceira cascata de enriquecimento na FCN. Segundo estimativas da INB, com a operação das três

cascatas de enriquecimento o Brasil poderá produzir 10 a 13 toneladas de urânio enriquecido por ano [43, 57].

1.3.10. Consequências ambientais do ciclo do combustível nuclear

A primeira fase do ciclo do combustível nuclear, a qual ocorre as etapas de mineração e beneficiamento do urânio pode ser responsável pela disseminação de contaminantes na atmosfera, solo e água, podendo acarretar impacto aos meios físicos, bióticos e aos seres humanos.

No processo de mineração, principalmente em lavras a céu aberto, além do urânio outros contaminantes podem ser liberados no ambiente no momento da escavação da rocha por via de uma variedade de caminhos incluindo o ar (na forma de particulado), águas superficiais e subterrâneas, com potencial impacto adverso aos trabalhadores da mina, a população local e ao meio ambiente [47].

Na etapa de beneficiamento, a contaminação pode ocorrer por meio do lançamento de efluentes líquidos e gasosos no ambiente e de processo de mobilização de metais e radionuclídeos a partir de áreas de cava da mina, pilhas de estéreis de mineração, pátio de estocagem de minério e bacias de rejeitos [45].

Os maiores impactos decorrentes das operações de mineração e beneficiamento são os efeitos ocupacionais sobre a saúde de trabalhadores, resultantes de acidentes em minas e a exposição prolongada dos mineiros à radiação e a poeira radioativa [44].

O processo de lixiviação apresenta uma eficiência estimada de extração de urânio de 70%. Após o término do ciclo de extração do urânio, o minério lixiviado é disposto juntamente com os estéreis da mina, onde o teor remanescente do urânio pode ser remobilizado pelos processos naturais e propiciar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas [45].

O grande desafio da energia nuclear no mundo é a armazenagem segura dos resíduos gerados pelas usinas de energia nuclear. Além disso, o mesmo processo de enriquecimento de urânio utilizado para produzir o combustível nuclear pode ser usado para a construção de armas nucleares, causando muita preocupação no cenário internacional [16].

1.3.11. Reservas de urânio no Brasil e no mundo

Na crosta terrestre, o urânio é um metal relativamente comum, o qual se distribui sobre toda a crosta terrestre fazendo parte da constituição da maioria das rochas, embora este elemento não seja muito abundante em depósitos concentrados. Supõe-se existirem mais de 7,5 milhões de toneladas de urânio no planeta. O mapa indicado na Figura 6 representa a distribuição geográfica dos países que apresentam maior destaque na produção mundial de urânio [44].

Para que uma reserva de urânio seja considerada economicamente atrativa é necessário levar em consideração o teor de urânio presente no minério, sua cotação no mercado, bem como as alternativas tecnológicas utilizadas em seu aproveitamento [16, 58]. Em outras palavras, uma reserva de urânio só será explorada quando existir viabilidade econômica.

Embora estimativas da AIEA indique que exista viabilidade na exploração de urânio para valores maiores, as reservas economicamente exploráveis são aquelas que apresentam custos de exploração inferior a US\$ 130,00/kg U (224 reais, para a cotação do dólar em 1,72 reais) [46, 59]. Os principais países com esta perspectiva de preço de exploração de urânio podem ser encontrados na Tabela 5.

Tabela 5: Principais países produtores de urânio no mundo

País	< US\$ 130 / kg U
Austrália	1.673.000
Cazaquistão	651.800
Canadá	485.300
Rússia	480.300
África do Sul	295.600
Namíbia	284.200
Brasil	278.700

Fonte: NEA [59].



Figura 6: Principais reservas de urânio no mundo com custos inferiores a US\$ 130,00/kg U.

Fonte: NEA [59].

O Brasil ocupa uma posição de destaque no cenário mundial, representando cerca de 5% das reservas de urânio do mundo. Além disso, espera-se que o território brasileiro apresente uma quantidade de urânio ainda maior, em virtude de apenas 25% do território ter sido até agora prospectado [46].

Segundo dados oficiais da INB [46], o Brasil possui uma reserva geológica de urânio de 309 mil toneladas de U_3O_8 nos Estados da Bahia, Ceará, Paraná e Minas Gerais, entre outras ocorrências. Além disso, existem ocorrências uriníferas associadas a outros minerais em Pitinga-AM e Carajás-PA que podem elevar as reservas deste metal em mais 300 mil toneladas. A Figura 7 indica a localização das instalações e das principais reservas brasileiras de urânio.



Figura 7: Instalações e reservas de urânio no Brasil.

Fonte: INB.

1.3.12. Reserva de Caetité/Lagoa Real (BA)

A província urinífera de Lagoa Real situa-se na região centro-sul do Estado da Bahia, a cerca de 20 km da cidade de Caetité. É constituída por 34 anomalias radiométricas, abrangendo uma área de 1200 km², onde as jazidas distribuem-se ao longo de uma estrutura em forma de arco, apresentando cerca de 40 km de comprimento. Nesta região existe uma reserva estimada de 100 mil toneladas de minério [45, 46].

O projeto básico da mina foi concluído em 1996, indicando uma lavra a céu aberto na jazida da Cachoeira (anomalia 13). Esta anomalia possui um teor médio de 3000 mg kg⁻¹ de U₃O₈. Em 2009, no Brasil foram produzidas 406 toneladas de *yellowcake*. Segundo a INB, com o objetivo de aumentar a quantidade de urânio extraído no local, foram iniciados os trabalhos que vão possibilitar a mineração subterrânea [43, 46]. Com a operação da nova mina, a expectativa é que a produção anual de urânio em Caetité salte para 800 toneladas em 2012 e 1200 toneladas em 2014 [13].

1.3.13. Reserva de Santa Quitéria (CE)

A reserva de Santa Quitéria, conhecida como Itatiaia, está localizada na parte central do Estado do Ceará, a cerca de 45 km da cidade de Santa Quitéria [46].

A jazida de Santa Quitéria possui reservas geológicas de 142,5 toneladas de urânio associado ao fosfato. A reserva lavrável tem 79,5 Mt de minério com teores de 11% de P₂O₅ e 998 ppm de U₃O₈, contendo 8,9 Mt de P₂O₅ e 79,3 mil toneladas de U₃O₈.

A reserva de Santa Quitéria é a maior reserva de urânio que o país possui. No entanto, a sua viabilidade econômica é dependente da exploração do fosfato associado [16].

Um marco importante na história do programa nuclear brasileiro foi a assinatura de um contrato consórcio com a empresa Galvani para a exploração da reserva de urânio no Ceará, representando a primeira parceria da União com a iniciativa privada nessa área. Com esse acordo, o Brasil terá o urânio necessário para o funcionamento das novas usinas planejadas [16, 43, 46].

O projeto de Santa Quitéria objetiva lavra a céu aberto, a Galvani fará o beneficiamento do minério e seu processamento até a produção do ácido fosfórico, matéria-prima para a fabricação de fertilizantes fosfatados e sal mineral para nutrição animal. Todo o urânio que surgir como subproduto do processo de extração do fosfato será entregue a INB e tratado em instalações industriais separadas, na mesma unidade. A capacidade produtiva do complexo será de 1500 toneladas de concentrado de urânio por ano, com previsão de ser alcançada em 2015 [13, 46].

1.3.14. Vantagens e desvantagens da utilização da energia nuclear

Nos últimos anos, a idéia da utilização da energia nuclear ganhou força novamente no cenário mundial. Apesar de ainda existir receio e temor na utilização da energia proveniente do núcleo do átomo de urânio, questões como: alterações climáticas do planeta, devido à emissão de gases causadores do efeito estufa liberados pelas fontes de energia convencionais (queima do petróleo e carvão); previsão de escassez de petróleo e a contínua elevação de seus preços; necessidade da garantia de abastecimento de combustíveis; e as instabilidades geopolíticas nas áreas produtoras de petróleo impulsionaram o renascimento da energia nuclear.

A principal vantagem do uso da energia nuclear é a grande quantidade de energia liberada a partir de uma pequena quantidade de ^{235}U . Em adição, as usinas nucleares não emitem dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), metais pesados ou outros causadores de poluição do ar (ver Tabela 6) [44, 47, 48, 55]. A quantidade de emissão de CO_2 proveniente das usinas de energia nuclear é comparável com as fontes de energia renovável tais como a eólica, solar e hidrelétrica [48].

Tabela 6: Quantidade de combustível para manter uma família pequena durante um mês

 FONTE	 QUANTIDADE
Nuclear	10 g de urânio
Termoelétrica	1200 kg de carvão
Biomassa	75000 kg de bagaço de cana
Hidroelétrica	5 piscinas olímpicas
Eólica	1 dia de uma grande turbina
Solar	2 anos de sol

Fonte: Revista super Interessante, 2007 [55].

A maioria dos países, principalmente os desenvolvidos, vem modificando a forma de encarar a energia nuclear, alterando até mesmo a sua legislação para permitir o desenvolvimento de programas nucleares, onde buscam a implantação ou expansão das usinas nucleares, a fim de alcançar as metas propostas em acordos internacionais de reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa [13, 47].

As emissões dos gases do efeito estufa provenientes da energia nuclear geralmente estão associados à utilização de maquinário e veículos que utilizam combustíveis fósseis, alguns estágios da cadeia energética como: construção de usinas e instalações, mineração e beneficiamento de urânio e transporte do metal durante as fases do ciclo do combustível nuclear. Considerando toda a cadeia energética nuclear, as emissões são muito baixas, situando-se entre 10 a 50 g de CO_2/kWh , o que é praticamente o mesmo da cadeia energética eólica e muito inferior às emissões da cadeia energética dos combustíveis fósseis (450 a 1200 g de

CO₂/kWh). Nesta perspectiva, a energia nuclear tem evitado cerca de 2,5 bilhões de toneladas de CO₂ por ano, o que representa algo em torno de 10% das emissões de todo o setor energético e 35% das emissões do setor elétrico mundial [44].

Os aspectos positivos e negativos mais relevantes na utilização da energia nuclear estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Aspectos positivos e negativos do uso da energia nuclear

Aspectos positivos	Aspectos Negativos
Pequeno impacto ambiental	
Não contribui para o efeito estufa	
Não contribui com chuva ácida	
Não contribui para o buraco na camada de ozônio	Risco de acidentes graves
Muita energia com pouco combustível	Lixo atômico
Não libera metais pesados no ambiente	Produção de armas
Impulsiona desenvolvimento tecnológico	Gasto com armazenagem do lixo
Aplicações médicas	
Aplicações na agricultura	
Aplicações na indústria	

Além dos problemas relacionados ao lixo atômico e a incômoda preocupação com a possibilidade da construção e utilização de armas nucleares por países em conflitos armados ou por terroristas mal intencionados. A grande preocupação em relação à utilização da energia nuclear está na possibilidade da ocorrência de acidente nuclear, como o que aconteceu em 1986, na cidade de Chernobyl, Ucrânia. Acredita-se que este acidente foi provocado por falha humana e, desde esta data, as normas de segurança para as indústrias nucleares são as mais rígidas do planeta. Todos os sistemas de segurança são duplicados e operados tanto de forma automática como manual, e estes dispositivos são acionados de forma independentes, para não ocorrer o risco de falhas.

Contudo, no dia 11 de março de 2011, o encontro de placas tectônicas, com epicentro no fundo do mar, a 160 quilômetros da costa japonesa provocou um terremoto com magnitude de 9,0 graus na escala Richter [60], seguido de um

Tsunami que varreu a costa japonesa e provocou um grave acidente nuclear na usina de Fukushima Daiichi. O sistema de segurança funcionou desligando os reatores, no momento do incidente. No entanto, faltou energia para o sistema de resfriamento dos reatores, o que ocasionou superaquecimento e explosões, seguidas de emissão de radiação para o meio ambiente. Até então, a indústria nuclear era considerada a mais segura de todos os outros seguimentos industriais e vários países estavam planejando a construção ou a ampliação das instalações nucleares [13, 44, 60, 61, 62]. Daqui para frente, só o futuro dirá o que acontecerá à energia nuclear.

1.4. Determinação de urânio

A determinação da concentração de urânio em amostras ambientais, biológicas e em descartes radioativos é extremamente importante e envolve vários métodos que dependem da concentração destes íons presentes na amostra. Uma grande variedade de métodos analíticos está disponível na literatura para a quantificação de urânio em amostras de água e vários outros tipos de amostras. A escolha do método depende da natureza da amostra a ser analisada e geralmente consiste em uma etapa prévia de separação e/ou pré-concentração seguida da detecção.

Os principais meios para a determinação de urânio são os métodos radiométricos ou espectrométricos. No primeiro, o número de átomos do radionuclídeo de interesse é calculado em função do decaimento, usando sua meia-vida. No segundo, a razão massa/carga dos átomos, fluorescência, absorção ou emissão da radiação são medidos [5, 15].

Os métodos radiométricos foram usados durante décadas como as principais técnicas na determinação de urânio (espectrometria- α , espectrometria- γ e contagem- β). No entanto, métodos radioquímicos para a determinação de isótopos com meia-vida longa em baixas concentrações exigem minuciosas etapas de separações químicas e/ou a pré-concentração do analito [63], a fim de eliminar interferentes presentes na matriz. Adicionalmente, os longos períodos de contagem podem levar dias ou até mesmo várias semanas, dependendo da sensibilidade, limite de detecção e precisão requeridos [63, 64]. Para a espectrometria alfa um agravante é a baixa atividade específica do urânio natural, conduzindo a elevadas variações na precisão e recuperação do método [65]. Em comparação aos métodos radiométricos, os métodos espectroanalíticos são bem mais rápidos e as etapas de separação são mais simples. Além disso, o custo de operação é mais baixo. Não é do escopo deste trabalho tratar das técnicas radiométricas para a determinação de urânio. Desta forma, apenas a determinação de urânio empregando técnicas espectroanalíticas será abordada nos próximos itens.

1.5. Determinação de urânio empregando técnicas espectroanalíticas

Uma variedade de técnicas espectrométricas tem sido usada para a determinação da concentração de urânio, dentre as quais se destacam a espectrofotometria de absorção molecular, espectrometria de absorção atômica (AAS) com chama e atomização em tubo de grafite, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de fluorescência de raios X (XRF), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), dentre outras técnicas. Os métodos mais convenientes para análises de rotina são fluorescência induzida por laser (LIF), XRF e ICP-MS devido às suas melhores sensibilidades. Contudo, os altos custos de aquisição e operação destes instrumentos ainda estão além do alcance de muitos laboratórios. Os métodos envolvendo fluorescência não serão abordados neste texto.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), principalmente em plataformas de grafite e ICP OES são técnicas alternativas que podem ser facilmente automatizadas e fornecem boa relação entre o custo/benefício para a determinação de urânio. Entretanto, para a determinação de baixas concentrações métodos de separação ou pré-concentração são necessários antes da análise devido à presença de interferentes ou para melhorar a sensibilidade. A espectrofotometria de absorção molecular é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de espécies metálicas e para ser aplicada na quantificação de urânio em baixas concentrações faz-se necessário o emprego de técnicas de pré-concentração, devido à baixa sensibilidade.

De antemão, é importante salientar que as técnicas espectrométricas, com exceção da ICP-MS, não são capazes de determinar a composição isotópica de urânio apenas a concentração isotópica total de urânio é fornecida ($^{238}\text{U} + ^{235}\text{U} + ^{234}\text{U}$). Se informação isotópica é necessária e não existe a possibilidade da quantificação ser realizada por ICP-MS, uma alternativa é a utilização dos métodos radioquímicos de análise.

1.5.1 Preparo de amostras para a determinação de urânio empregando técnicas espectroanalíticas

A determinação de urânio por técnicas espectroanalíticas em águas naturais dispensa o tratamento da amostra, na maioria dos casos. Entretanto, muitas vezes é necessária uma etapa prévia de pré-concentração para que se possa detectar a quantidade de urânio presente na água e atender aos limites máximos permitidos, impostos pela legislação ao redor do mundo.

A determinação de urânio em plantas, alimentos, rochas, sedimentos, silicatos, solos ou minerais por técnicas espectrométricas é geralmente realizada após convencional dissolução/digestão da amostra. Neste processo é necessário adicionar reagentes a amostra e aplicar energia suficiente para quebrar as ligações da estrutura cristalina dos sólidos e liberar o urânio antes da medida ou da etapa de pré-concentração [66, 67]. A fluorescência de raios X e ET AAS são exceções, onde a concentração deste elemento pode ser determinada em amostras sólidas [67].

O caminho mais comum para a decomposição de amostras sólidas para a determinação de urânio é por meio da digestão por via úmida, com o emprego de ácidos tais como: ácido nítrico, clorídrico, perclórico e fluorídrico. Além disso, outros compostos como o peróxido de hidrogênio podem ser incorporados à digestão, bem como as misturas de tais reagentes. O fornecimento de energia pode ser por aquecimento convencional ou por microondas [68, 69, 70, 71, 72]. Outros métodos como fusão [73] e lixiviação eletro-oxidativa [66] também podem ser usados.

1.5.2 Espectrofotometria de absorção molecular

A espectrofotometria de absorção molecular é uma das técnicas analíticas mais comum e amplamente utilizada para a determinação de metais [74] devido a

sua simplicidade, baixo custo, precisão e facilidade de automação [75, 76]. Em geral, esses métodos são baseados na formação de complexos coloridos entre o cátion metálico com vários tipos de reagentes cromogênicos [74].

Muitos métodos espectrofotométricos usando diferentes reagentes colorimétricos têm sido propostos para a determinação de urânio em várias amostras [77]. A utilização de azo-corantes para a determinação espectrofotométrica de urânio e outros actinídeos mostrou-se simples e seletiva. O uso desses compostos foi amplamente investigado, pois a sensibilidade e a seletividade mudam de reagente para reagente. Além do mais, estes compostos geralmente são mais sensíveis que outras classes de reagentes colorimétricos [78].

A espectrofotometria é bastante adequada para a determinação de elevadas concentrações de urânio (mg L^{-1}). Entretanto, devido à baixa concentração de urânio no meio ambiente e a sua associação com outros elementos, a formação de complexos do reagente com outros metais e a semelhança da banda de absorção do complexo do urânio com o complexo de outros metais, a maioria das determinações espectrofotométricas deve ser precedida por métodos de separação e/ou pré-concentração [39, 79].

1.5.3. Espectrometria de absorção atômica com chama

A espectrometria de absorção atômica com chama é uma técnica bem estabelecida e popular para a determinação de espécies metálicas, devido a sua elevada sensibilidade, seletividade, velocidade e ao baixo custo de operação, possibilitando a determinação de grande número de elementos em vários tipos de matrizes [80]. Nos métodos de chama, os efeitos de memória são insignificantes devido a nenhuma amostra ficar retida na chama [81]. Contudo, existem poucos métodos envolvendo a determinação de urânio por F AAS. A falta de aplicação desta técnica pode ser atribuída à baixa intensidade das linhas no intrincado espectro do

urânio e devido aos complexos de urânio-ligantes não serem totalmente dissociados na chama [82].

Uma das poucas desvantagens do F AAS é a falta de sensibilidade para certos elementos refratários, particularmente urânio, devido à alta estabilidade de seus óxidos formados na chama, a saber: U_3O_8 , UO_2 , UO [80].

As linhas de absorção mais sensíveis para urânio são encontradas em 358,5 e 356,7 nm. Porém, esta é a região espectral onde ocorrem as bandas de absorção provenientes dos compostos de carbono e nitrogênio formados na chama, causando elevada radiação de fundo [83]. Embora existam outras linhas distantes desta região, a sensibilidade é tão baixa que inviabiliza a determinação de urânio por F AAS, mesmo quando óxido nítrico e supressores de ionização são utilizados [84, 85].

1.5.4. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS)

AAS empregando tubo de grafite é uma das técnicas analíticas mais comumente utilizadas para a determinação de elementos traços em matrizes complexas e controle de qualidade devido à sua elevada sensibilidade. Em adição, GF AAS apresenta uma série de vantagens, tais como a necessidade de pequenos volumes de amostras (2-50 μL), significativa diminuição no tempo de preparo de amostra, redução de interferências espectrais e a possibilidade de eliminação da matriz do analito de interesse seguindo as etapas de secagem e pirólise antes da atomização [86].

Embora o urânio tenha sido determinado por GF AAS, esta técnica apresenta limites de detecção relativamente elevados para urânio. O limite de detecção encontrado por Norval [87] foi de $600 \mu\text{g L}^{-1}$, em uma temperatura de atomização de $2750 \text{ }^\circ\text{C}$ empregando tubo de grafite revestido piroliticamente.

A atomização de urânio em forno de grafite é um processo complexo. A sensibilidade para este elemento é adversamente afetada pela formação de carbetos e óxidos de urânio no tubo de grafite, particularmente U_3O_8 , o qual é termicamente muito estável e formado entre 800 e 900 °C [87]. Segundo Welz [84], o urânio é um dos elementos que possui a menor sensibilidade para esta técnica.

Estudos empregando ETV-ICP-MS comprovam que em temperaturas de atomização abaixo de 2400 °C nenhum átomo de urânio atômico é formado. O que ocorre na verdade é a formação de várias espécies voláteis, tais como U_3O_8 , U_3O_5 e U_2O_4 que são gradativamente convertidas em UO_2 . Em adição, perdas de urânio na forma de moléculas devem ocorrer durante a etapa de pirólise em temperaturas acima 1100 °C ou durante a atomização, em temperaturas abaixo de 2400 °C.

Outro fator que compromete a sensibilidade da GF AAS para a determinação de urânio é a formação de carbetos estáveis em temperaturas acima de 2400 °C, resultando na atomização incompleta do urânio. A presença de carbetos (UC e UC_2) degrada o limite de detecção, a precisão e provoca efeito de memória em determinações subsequentes [88].

Em virtude dos problemas associados com a atomização do urânio e os efeitos de memória causados pela formação de carbetos, a determinação de urânio por GF AAS ainda tem pequena aplicação. No entanto, com o uso de técnicas de separação e pré-concentração, bem como o estudo de novas plataformas e modificadores (a fim de diminuir ou inibir a formação de carbetos e óxidos de urânio), o desempenho desta técnica ainda pode ser melhorado.

1.5.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é amplamente reconhecida como uma técnica conveniente para a determinação de

metais devido a sua sensibilidade e baixa incidência de efeitos de matriz [89]. ICP OES tem atraído a atenção da comunidade analítica desde a década de 70 devido a sua capacidade de determinação simultânea e multielementar [90].

Ao contrário da determinação de urânio por F AAS e GF AAS, a determinação de urânio por ICP OES não é afetada pela formação de carbetos e óxidos de urânio. Em espectrômetros de emissão óptica, a temperatura do plasma é superior a 6.000 K e a energia fornecida pelo plasma é suficientemente alta para quebrar as moléculas de UO, UO₂ e de outros óxidos de urânio [91]. Este efeito pode explicar a boa sensibilidade do ICP OES para a determinação de pequenas concentrações de urânio. No entanto, problemas com interferência espectral e efeitos de matriz podem ocorrer na determinação de quantidades traços de urânio em amostras complexas [89].

Às vezes, a determinação de urânio por ICP OES sofre de supressão do sinal devido à presença de elementos facilmente ionizáveis. Além disso, o entupimento do nebulizador pode ocorrer quando a amostra possui sólidos dissolvidos em concentrações superiores a 0,2 % (m/v) [92].

Maiores detalhes sobre a técnica de ICP OES e sua aplicação na determinação de urânio estão apresentados na introdução do Capítulo 2, página 57.

1.5.6. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado é atualmente considerada uma das técnicas analíticas mais poderosas para a determinação da concentração total dos isótopos de um elemento ou a sua composição isotópica. As principais vantagens da ICP-MS são: menor tempo de análise, baixos limites de detecção e alta exatidão. Além disso, é uma técnica multielementar que pode ser usada para quantificar todos actínídeos no intervalo de um minuto, em concentrações menores que 1 pg mL⁻¹, em amostras líquidas.

Adicionalmente, devido à separação dos elementos ocorrerem no espectrômetro de massa em função da razão massa/carga, o pré-tratamento da amostra pode ser reduzido consideravelmente [7, 8, 9]. O ICP-MS tem sido usado para medidas das concentrações dos isótopos e das razões isotópicas de urânio em amostras ambientais, biológicas e médicas [5, 63, 64, 93, 94, 95, 96, 97, 98].

Levando em consideração os menores limites de detecção, volumes de amostras, tempos de medida e a capacidade de determinação multi-isotópica; ICP-MS é um dos métodos mais convenientes para determinação de rotina de cada isótopo (^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U), e das razões isotópicas de urânio. É importante enfatizar que o ^{238}U é o isótopo mais facilmente medido por ICP-MS em amostras ambientais. No entanto, devido à menor abundância de outros isótopos de urânio, as concentrações não podem ser determinadas de forma tão simples por este caminho. Medidas de ^{234}U , ^{235}U e ^{236}U em amostras naturais, não contaminadas, são muito difíceis de serem realizadas sem uma etapa prévia de pré-concentração.

O ICP-MS também sofre de uma série de problemas que podem limitar as figuras de mérito da técnica, dentre elas destacam-se as interferências espectrais e não-espectrais. As primeiras são causadas por íons atômicos, íons com cargas múltiplas e íons moleculares de várias fontes tendo a mesma massa nominal do analito de interesse [99]. Outro problema associado à interferência espectral na determinação de urânio é a formação de hidretos de urânio, principalmente $^{235}\text{UH}^+$ e $^{238}\text{UH}^+$, maiores fontes de interferência nas determinações [100]. A interferência não-espectral pode ser causada por diferenças na viscosidade, tensão superficial, densidade e na concentração de outros elementos em amostras individuais, que podem provocar efeitos significativos nas condições de nebulização e atomização do analito. A interferência não-espectral pode ser corrigida pelo uso de elemento de referência [101].

Apesar da grande vantagem da ICP-MS sobre as demais técnicas espectroanalíticas, o fator limitante na utilização desta técnica para a determinação de urânio e seus isótopos em amostras ambientais na maioria dos laboratórios são os elevados custos de aquisição, operação e manutenção do equipamento. Desta forma, o desenvolvimento de métodos analíticos alternativos e sensíveis

empregando as outras técnicas espectroanalíticas com procedimentos experimentais simples ainda despertam bastante interesse na comunidade científica.

1.6. Otimização de experimentos

No desenvolvimento de métodos analíticos para a quantificação de um determinado analito é necessário otimizar as principais variáveis envolvidas no sistema, de forma que a melhor resposta seja obtida. Existem dois conjuntos de metodologias para a otimização de métodos analíticos: otimização univariada e otimização multivariada.

Na metodologia univariada, as variáveis são otimizadas de cada vez, ou seja, todas as variáveis são mantidas em um valor fixo enquanto uma é variada dentro do intervalo desejado, em uma série de experimentos. O processo é repetido até que todas as variáveis sejam otimizadas. Essa metodologia é simples e apresenta maior facilidade de interpretação dos resultados. Contudo, esse processo requer a realização de um grande número de experimentos, gasta grande quantidade de reagente e tempo. Adicionalmente, essa metodologia só é válida se as variáveis que se deseja otimizar não apresentam interações entre si [102, 103].

Procedimentos envolvendo metodologias multivariadas têm sido cada vez mais empregados em química analítica, em virtude de serem mais rápidos, econômicos e eficazes na otimização das variáveis. Além de permitir que mais de uma variável seja estudada e otimizada simultaneamente, com um número reduzido de experimentos, esta técnica possibilita a verificação da existência de interação entre os efeitos das variáveis [102].

As técnicas multivariadas, em procedimentos analíticos, na maioria dos casos seguem duas etapas: (a) uma avaliação preliminar do sistema, utilizando planejamentos fatoriais, a fim de selecionar os fatores mais significativos no processo de análise e, (b) uma estimativa do modelo que se ajusta à relação real e funcional do sistema, através de métodos de superfície de respostas, em seguida, os valores ótimos dos níveis desses fatores podem ser calculados e aplicados [104].

As principais matrizes para otimização de experimentos empregando superfície de resposta são: Composto Central, Box-Behnken e Matriz de Doehlert.

Uma descrição mais detalhada destes métodos pode ser encontrada na literatura [105, 106, 107, 108].

1.6.1. Planejamento fatorial completo

Planejar experimentos é definir uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis que podem influenciar a magnitude da resposta, sendo que todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas [103].

A principal aplicação do planejamento fatorial é na avaliação preliminar das variáveis significativas em um experimento. No entanto, não é raro situações em que, nesta etapa ocorra a otimização final do processo [109].

O emprego de planejamento fatorial possibilita: redução do número de experimentos sem prejuízo da qualidade da informação; estudo simultâneo de todas as variáveis do sistema, separando seus efeitos e interações; determinação da confiabilidade dos resultados; a possibilidade da adição de novos experimentos em outras regiões (transformações de modelo linear para quadrático); seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios; e elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos [103].

No entanto, é importante ressaltar que para se obter as vantagens do planejamento fatorial é necessário ter um conhecimento prévio do sistema em estudo para que tanto as variáveis empregadas, como os níveis do experimento sejam escolhidos de forma adequada.

A matriz do planejamento fatorial é montada levando-se em consideração os fatores (ou variáveis) envolvidos k , cada um deles presente em diferentes níveis. O

caso mais simples é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis. Na realização de um experimento com k fatores em dois níveis, são feitas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta e, portanto, este planejamento é denominado experimento fatorial 2^k [110].

Nos planejamentos fatoriais de dois níveis, os valores escolhidos das variáveis quantitativas geralmente são codificados em 1 ou + (mais) para os níveis mais altos, -1 ou - (menos) para os níveis mais baixos e 0 (zero) para o ponto central. Através do ponto central é possível calcular a estimativa do erro experimental e avaliar o grau de curvatura das respostas no centro do domínio experimental estudado possibilitando a validação do modelo ou a previsão de modelos não-lineares. Se as respostas obtidas no ponto central são significativamente diferentes dos outros níveis estudados, o modelo linear não é adequado para explicar a faixa experimental estudada. Desta forma, é necessário empregar um experimento que leve em consideração um modelo quadrático ou quando o modelo linear permitir deve-se fazer um deslocamento no domínio experimental [108].

A codificação dos valores em máximo, mínimo e ponto central simplificam a montagem da matriz do planejamento, principalmente quando três ou mais variáveis estão presentes. A matriz do planejamento são tabelas onde todos os níveis estão organizados de forma que cada variável seja avaliada em todas as combinações possíveis [111]. As matrizes para realização de planejamentos fatoriais completos com dois, três e quatro fatores estão apresentadas na Tabela 8.

Os ensaios e replicatas previstos no planejamento devem ser realizados de forma aleatória, para que ocorra uma estimativa precisa do erro experimental e, a fim de evitar julgamentos premeditados. Este recurso visa diminuir o efeito de erros sistemáticos, evita tendências que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e minimiza os erros de interpretação dos efeitos e interações das variáveis [103].

Depois de calcular os coeficientes do modelo e seus erros, a análise de variância é aplicada para verificar a qualidade do modelo, ou seja, o ajuste da função aos dados. Uma das formas de fazer a validação dos modelos experimentais

é através da Análise de Variância (ANOVA). Esta direcionará as decisões sobre quais modelos são adequados para descrever os dados ou quais modelos devem ser rejeitados, em função da falta de ajuste da função ser significativa ou não. Todas estas estimativas podem ser facilmente obtidas através de programas estatísticos projetados para este determinado fim [112].

Tabela 8: Matriz do planejamento fatorial completo com ponto central para duas, três e quatro variáveis

Fatorial 2 ²			Fatorial 2 ³				Fatorial 2 ⁴				
Exp.	Variáveis		Exp.	Variáveis			Exp.	Variáveis			
	X ₁	X ₂		X ₁	X ₂	X ₃		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-
2	+	-	2	+	-	-	2	+	-	-	-
3	-	+	3	-	+	-	3	-	+	-	-
4	+	+	4	+	+	-	4	+	+	-	-
5	0	0	5	-	-	+	5	-	-	+	-
6	0	0	6	+	-	+	6	+	-	+	-
7	0	0	7	-	+	+	7	-	+	+	-
			8	+	+	+	8	+	+	+	-
			9	0	0	0	9	-	-	-	+
			10	0	0	0	10	+	-	-	+
			11	0	0	0	11	-	+	-	+
							12	+	+	-	+
							13	-	-	+	+
							14	+	-	+	+
							15	-	+	+	+
							16	+	+	+	+
							17	0	0	0	0
							18	0	0	0	0
							19	0	0	0	0
							20	0	0	0	0
							21	0	0	0	0

1.6.2. Planejamento Doehlert

O planejamento Doehlert ou Matriz Doehlert foi introduzido por David H. Doehlert em 1970, sendo uma alternativa bastante útil e atrativa aos planejamentos experimentais de segunda ordem [113]. O planejamento Doehlert descreve um domínio experimental esférico que preenche uniformemente todo o espaço [105]. O número total de pontos experimentais no planejamento é igual a $k^2 + k + pc$, em que k ($2 \leq k \leq 10$) é o número de fatores (variáveis) e pc é o número de experimentos no ponto central [114]. Replicatas no ponto central das variáveis são realizadas a fim de validar o modelo por meio de uma estimativa da variância experimental. Para duas variáveis, a matriz de Doehlert consiste em seis pontos formando um hexágono regular mais o ponto central, apresentando, portanto, uma forma esférica. Em três dimensões, a projeção pode ser vista em diferentes maneiras, dependendo da forma geométrica selecionada [105]. A Figura 8 apresenta a representação geométrica de um planejamento Doehlert com duas e três variáveis. A matriz do planejamento para duas variáveis pode ser encontrada na Tabela 9.

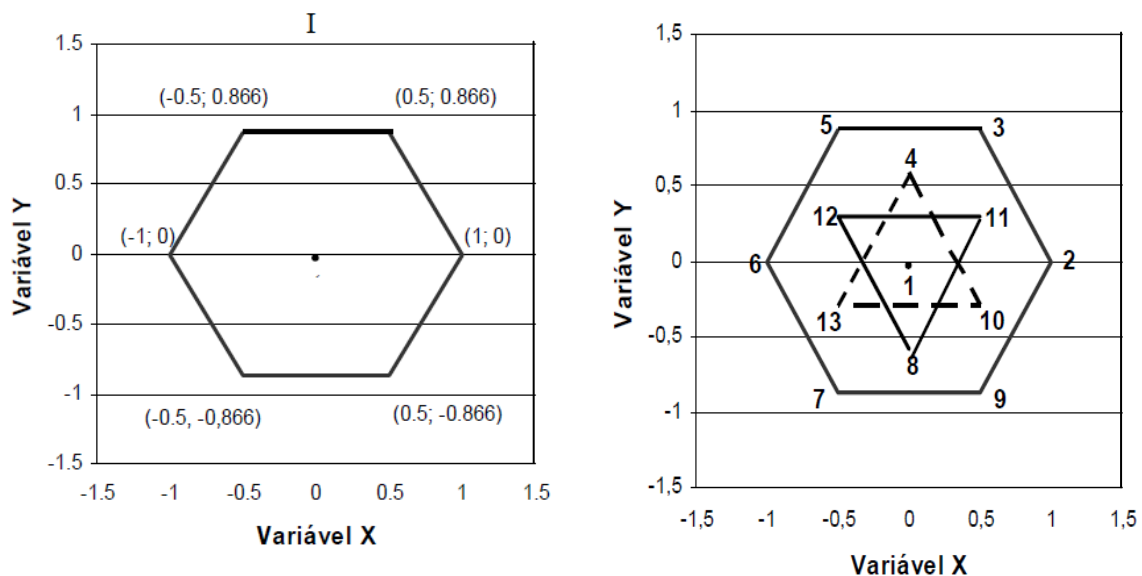


Figura 8: Desenho do planejamento Doehlert para duas e três variáveis com suas respectivas projeções no plano xy.

Tabela 9: Matriz de Doehlert para duas variáveis

Experimentos	Variáveis	
	A	B
1	0	0
2	1	0
3	0,5	0,866
4	-1	0
5	-0,5	-0,866
6	0,5	-0,866
7	-0,5	0,866

Uma importante característica do planejamento Doehlert diz respeito ao número de níveis que cada variável pode assumir, permitindo a avaliação das variáveis consideradas mais importantes em um número maior de pontos no espaço estudado. Além disso, este tipo de planejamento necessita de um número menor de experimentos que o planejamento composto central sendo, portanto, mais eficiente. O menor número de experimentos requeridos para se alcançar a região ótima ocorre devido ao deslocamento planejamento ser facilmente obtido pelo acréscimo de poucos experimentos, visto que, o próximo hexágono utiliza pontos experimentais já explorados pelo hexágono do planejamento anterior, conforme mostra a Figura 9. [114]. Por exemplo, em um planejamento com duas variáveis, a mais importante pode ser estudada em cinco níveis, enquanto a outra em três níveis. Essa propriedade permite que a variável mais importante seja observada de forma mais criteriosa, pois a mesma pode ser estudada em um maior número de níveis que as demais de menor relevância [105].

A matriz original pode ser deformada ou deslocada levemente quando existe a necessidade de se obter valores adequados para conduzir cada experimento. Apesar da deformação ou deslocamento, o experimento continua sendo uniforme por causa da área do domínio experimental permanecer constante para todos os pontos do planejamento [113].

O planejamento Doehlert tem uma estrutura propícia para a aplicação da metodologia de superfície de resposta (MSR) permitindo a estimativa dos parâmetros do modelo quadrático e a construção de planejamentos sequenciais [115].

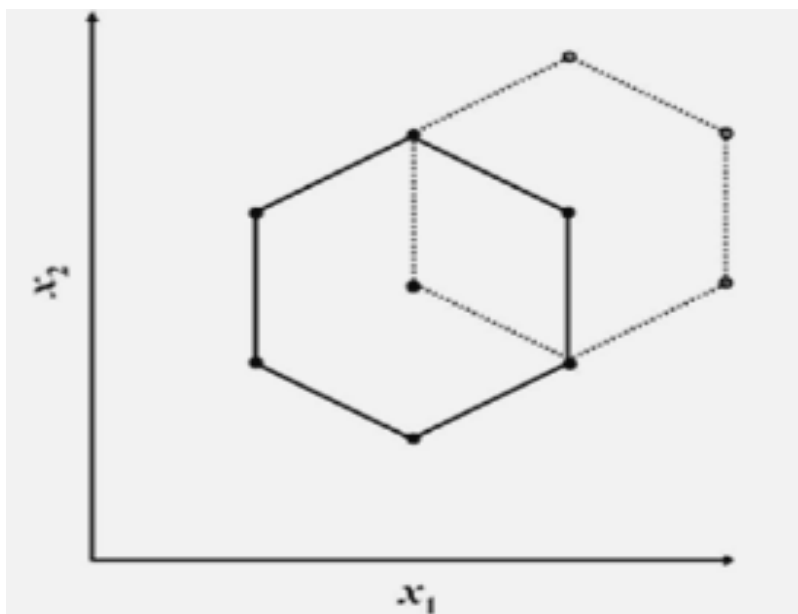


Figura 9: Planejamento Doehlert com duas variáveis com adição de novos experimentos [114].

CAPÍTULO 2

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A
DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS NATURAIS E
EFLUENTES INDUSTRIAIS EMPREGANDO ICP OES**

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS NATURAIS E EFLUENTES INDUSTRIAIS EMPREGANDO ICP OES

1. INTRODUÇÃO

A técnica de ICP OES tem sido amplamente utilizada para a determinação de metais devido a uma série de vantagens que oferece, tais como: análise multielementar simultânea, alta sensibilidade (para a maioria dos elementos), precisão, rapidez, bem como ampla faixa linear [90, 116]. No entanto, a determinação de urânio por ICP OES apresenta vários desafios [117].

O urânio possui várias linhas espectrais na região de 200-450 nm. Contudo, nenhuma delas apresenta elevada intensidade de emissão. Devido a este fato, procedimentos de pré-concentração muitas vezes são requeridos na determinação de quantidades traços deste elemento [117].

Scott et al. [91] afirmaram que, apesar do elevado número de linhas, nenhuma linha atômica de urânio mostra qualquer intensidade apreciável para a determinação deste metal por ICP OES. Todavia, as linhas de emissão iônicas podem ser empregadas na determinação deste elemento. Além disso, parâmetros operacionais, tais como a potência da radiofrequência aplicada, vazão do gás refrigerante auxiliar, vazão do gás de nebulização da amostra e altura de observação devem ser otimizados para obter a melhor relação sinal/ruído e obtenção do menor limite de detecção para urânio.

Dentre os parâmetros operacionais do ICP que mais influenciam a intensidade de uma linha de emissão destacam-se a potência de radiofrequência e a vazão do gás de nebulização da amostra, visto que as mesmas acarretam

alterações nas intensidades de sinal, pois promovem alterações da temperatura de excitação dos elementos no plasma e influenciam na taxa de transporte de massa do analito, respectivamente. O ganho ou perda de sinal de emissão de um dado elemento presente em um solvente é determinado pelo balanço entre os efeitos causados por esses parâmetros sobre a população atômica ou iônica no estado excitado. Desta forma, não é esperado a mesma sensibilidade para as linhas de um mesmo elemento no plasma, uma vez que o sinal analítico depende do processo de excitação envolvido para uma linha atômica ou iônica [118].

Para obter medidas corretas das intensidades de emissão de urânio por ICP OES é necessário encontrar um comprimento de onda adequado, que proporcione boa sensibilidade e baixa interferência causada por efeitos de matriz [119, 120]. A escolha da linha de emissão deve ser feita de forma criteriosa, levando em consideração a razão sinal/ruído, limite de detecção, bem como as interferências espectrais. É importante ressaltar que o efeito da interferência causado por concomitantes presentes na matriz dependerá do tipo de amostra empregada, da concentração dos elementos interferentes e da concentração de urânio na amostra.

Outra dificuldade encontrada na determinação de urânio por ICP OES são as interferências espectrais e não-espectrais. As interferências espectrais são ocasionadas pela sobreposição das linhas do analito por linhas de outros elementos, deslocamento da radiação de fundo ou emissão do contínuo (presença de espécies mais facilmente ionizáveis) podendo provocar perdas de sensibilidade, constatada experimentalmente pelos valores dos limites de detecção e das concentrações equivalentes à radiação de fundo (BEC). Além disso, a precisão do método também pode ser degradada. O efeito deste tipo de interferência é mais pronunciado quanto maior for a concentração de espécies interferentes. Um caminho para contornar este problema é empregar etapa prévia de separação ou a utilização de outra linha de emissão do analito [118, 119, 120].

A maioria dos elementos terras raras e tório podem interferir na determinação de urânio, quando presentes em excesso de dez ou mais vezes [120]. Cálcio, ferro, vanádio e zircônio também afetam fortemente as emissões de urânio, dependendo da linha de emissão escolhida [119]. Scott et al. [91] corrigiram as interferências de cálcio e ferro através do monitoramento simultâneo da concentração desses

elementos na solução da amostra empregando um espectrômetro multicanal. Contudo, a estratégia mais comum para superar as interferências causadas por cálcio, ferro e outros metais é o emprego de métodos de separação.

Zaror et al. [121] observaram que cálcio pode causar uma redução de até 30% no sinal analítico durante a determinação de urânio por ICP OES. A fim de contornar os efeitos proporcionados pelo cálcio, eles propuseram um processo de separação empregando resina de troca iônica, obtendo boa concordância entre o método proposto e outros métodos. Lee et al. [122] desenvolveram um procedimento de extração em ponto nuvem para separação e pré-concentração simultânea de urânio, tório, zircônio e háfnio possibilitando a determinação de baixas concentrações destes elementos em amostras aquosas por ICP OES. Este método proporcionou alta sensibilidade, boa precisão e baixo consumo de solventes orgânicos. A exatidão do procedimento foi avaliada através de teste de adição e recuperação usando amostras reais.

A interferência não-espectral pode acontecer quando mudanças físicas na composição dos padrões e das amostras ocorrem de forma significativa, alterando as características do aerossol, conduzindo a alterações na eficiência de transporte do analito até o plasma e, portanto, da quantidade de analito na fonte de excitação, conduzindo a erros nos valores de intensidade e, conseqüentemente de concentração [118].

A maioria dos métodos espectroanalíticos exige a introdução da amostras na forma de solução. Assim, muitos procedimentos analíticos têm sido desenvolvidos para solubilização e/ou decomposição de amostras empregando ácidos concentrados e misturas de ácidos. Os ácidos também podem ser adicionados para a estabilização dos analitos na amostra [1].

Os principais efeitos causados pela presença de ácidos no ICP OES ou ICP-MS estão relacionados aos efeitos físicos dos ácidos sobre as propriedades das soluções. Os principais efeitos provenientes da presença de ácidos são: redução na taxa de aspiração do nebulizador, mudança no tamanho das gotas dos aerossóis formados, alteração da massa da solução transportada para o plasma [123].

Interferências causadas pela presença de ácido nas amostras através dos processos que ocorrem no interior do plasma também devem ser consideradas [90, 124]. Estas interferências podem ocorrer devido à mudança na atomização do analito e das condições de excitação, causada por variações na densidade eletrônica e na temperatura quando o ácido alcança o plasma. No entanto, estes efeitos podem ser minimizados pela otimização das condições operacionais do ICP OES (potência, vazão do gás de nebulização, vazão de introdução da amostra e tipo de nebulizador) [90, 116]. Geralmente, a principal forma de corrigir interferência não-espectral causada por ácido em ICP OES ou ICP-MS é o emprego de elemento de referência (padrão interno).

Apesar da crescente utilização das técnicas multivariadas para a otimização de métodos analíticos, a aplicação destas estratégias para a otimização das variáveis envolvidas nas condições experimentais ou parâmetros operacionais do ICP OES, ainda são bem reduzidas [125]. Chirinos et al. [126] desenvolveram um método para a determinação de alumínio, cobre, magnésio, cromo e ferro por ICP OES em amostras dissolvidas em solventes orgânicos. A otimização foi realizada usando um planejamento fatorial completo de dois níveis envolvendo as variáveis: potência, pressão do nebulizador, vazão do gás auxiliar e vazão do gás de nebulização. Grotti et al. [127] avaliaram a presença de ácido no ICP OES com a mistura de quatro ácidos minerais (ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico e perclórico) em concentrações variando entre 5 a 80% (v/v) nas intensidades de emissão de zinco, chumbo, níquel, manganês, cromo, magnésio, vanádio e cobre. O procedimento foi otimizado usando um planejamento composto central e conversão das intensidades de todos os elementos em uma resposta global por PCA, o que permitiu uma estimativa dos principais efeitos dos ácidos, bem como as interações entre eles. Através do estudo multivariado evidenciou-se que as interações mais relevantes ocorreram entre os ácidos nítrico e clorídrico e estes com ácido sulfúrico conduzindo a sinais analíticos menores. Trevizan et al. [128] usaram um planejamento fatorial para avaliar as condições de robustez do plasma e a comparação de dois sistemas de introdução de amostras em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vista axial. Os fatores estudados foram potência e vazão do gás de nebulização e a resposta obtida foi a razão das intensidades das linhas de emissão de Mg II (280 nm) e Mg I (285 nm).

Os resultados obtidos indicaram que a robustez do plasma depende do tipo de nebulizador usado. O sistema de introdução empregando o nebulizador concêntrico proporcionou condições robustas quando vazões de nebulização menores e potências elevadas foram utilizadas. No entanto, o nebulizador *V-groove* com câmara *Sturman-Masters* necessitou de vazões de nebulização e potências elevadas para garantir condições robustas de funcionamento. Pena-Vasques et al. [129] propuseram um método para a determinação de prata, ouro, cádmio, cobre, níquel e zinco empregando geração de vapor e detecção usando ICP OES. Os parâmetros que influenciaram na geração de vapor foram otimizados usando planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} e planejamento composto central ortogonal.

Na literatura não existe um estudo sistemático que possa auxiliar a escolha entre as diversas linhas espectrais disponíveis para a determinação de urânio, a depender do tipo de matriz envolvida. Desta forma, neste trabalho, foram estudadas cinco linhas espectrais de urânio, em diferentes tipos de ácidos, de forma a investigar os efeitos de nebulização e transporte do analito até o plasma do ICP OES. Além disso, buscou-se avaliar as linhas de emissão de urânio em termos de interferência espectral, efeito de matriz e sensibilidade, visando determinação de urânio em baixas concentrações em amostras de água procedentes de áreas de mineração de urânio empregando ICP OES com vista axial. Foi realizado também um estudo comparativo da eficiência de introdução de amostra no ICP empregando nebulizadores *V-groove* com câmara *Sturman-Masters* e do tipo pneumático concêntrico, com câmara ciclônica, com a finalidade de verificar o nebulizador que proporciona maior intensidade das linhas de emissão iônicas de urânio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Cuidados tomados na manipulação do urânio

Todas as operações e experimentos realizados durante o desenvolvimento deste trabalho foram executados em condições tais que o mínimo possível de resíduos fossem gerados. Além disso, em todo tempo tomou-se o cuidado de trabalhar usando equipamentos de segurança como: luvas, máscara, jaleco e botas de borracha. Adicionalmente, todas as soluções foram manipuladas dentro da capela com o sistema de exaustão ligado.

É importante salientar que todas as soluções de urânio manipuladas, com exceção das soluções de concentrações 3,0 e 5,0 mg L⁻¹ das curvas analíticas do ICP OES, possuíam concentrações muito baixas e, desta forma, não representavam riscos químicos ou radiológicos ao analista e aos demais membros do laboratório. As vidrarias utilizadas durante a realização dos experimentos foram separadas exclusivamente para este trabalho, a fim de evitar a disseminação de traços de urânio para o laboratório.

2.2. Instrumentação

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com configuração axial (VISTA PRO, Varian, Multigrave, Austrália) equipado com um detector simultâneo de estado sólido CCD que permite medida de 167 a 785 nm foi usado para a determinação de urânio. Um nebulizador *V-Groove* associado a uma câmara spray *Sturman-Masters* e um nebulizador concêntrico acoplado com uma câmara ciclônica foram usados como sistema de introdução de amostra. A interface “*end-on gás*” usada na configuração axial minimiza interferências causadas por

auto-absorção e recombinação, a fim de fornecer uma ampla faixa linear dinâmica e baixa radiação de fundo. Os parâmetros operacionais estão listados na Tabela 10.

Os comprimentos de onda das linhas de urânio foram escolhidos levando-se em consideração a maior sensibilidade, de acordo com o manual do equipamento. Todos os sinais analíticos foram obtidos como intensidade de emissão das linhas iônicas de urânio. Todas as análises foram realizadas no mínimo em triplicata.

Tabela 10: Parâmetros operacionais para a determinação de urânio usando ICP OES

Potência incidente (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,90
Replicatas	3
Tempo de leitura das replicatas (s)	1
Tempo de estabilização do instrumento (s)	15
Rotação da Bomba (rpm)	15
Sistema de nebulização	
Nebulizadores	Concêntrico / V-groove
Câmeras de nebulização	Ciclônica / Sturman-Masters
	U II 367,007
	U II 385,464
Linhas espectrais (nm)	U II 385,957
	U II 386,592
	U II 409,013

Todas as linhas são iônicas e representadas por II.

2.3. Reagentes e soluções de referência

Todos os reagentes usados apresentavam alto grau de pureza. As soluções de ácidos foram preparadas a partir dos reagentes HCl 30% e HNO₃ 65% (Merk, suprapuro, Damstadt, Alemanha).

Água destilada e deionizada com resistividade de 18 MΩcm, obtida de um sistema de purificação de água Milipore (Milli-Q, Millipore, Bedford, MA, USA), foi usada para o preparo das soluções, amostras e padrões.

As soluções de trabalho e de referência de urânio foram preparadas a partir de uma solução estoque de urânio $1000,000 \pm 0,002 \text{ mg L}^{-1}$ (Titrisol, Merk).

Todos os frascos e vidrarias utilizados durante os experimentos foram previamente descontaminados em banho contendo solução de ácido HNO_3 10% (v/v) por no mínimo 24 h e depois lavadas com água deionizada, antes do uso.

2.4. Amostras

As amostras de água subterrânea, de superfície e efluentes industriais provenientes da usina de beneficiamento de urânio foram coletadas dentro da Unidade de Concentração de Urânio, URA-INB, em áreas de mineração de urânio no Distrito Uranífero de Caetité/Lagoa Real, correspondente aos municípios de Caetité e Lagoa Real, no Estado da Bahia. Na Figura 10 encontra-se uma foto com a vista geral da usina da INB, região onde foram coletadas as amostras. A Figura 11 mostra um dos pontos de coleta, localizado na Barragem do Horto. A água potável foi coletada dentro da zona urbana da cidade de Caetité. A Tabela 11 apresenta maiores detalhes sobre as amostras de água coletadas.

Tabela 11: Amostras de água e efluentes, coletados e acondicionados, em conjunto com os técnicos da INB e amostras de água potável coletada em vários pontos da cidade de Caetité-BA

Local de amostragem	Código da amostra	Espécie	Volume (mL)	Data de amostragem
Bacia de águas clarificadas	E003C	Efluente	2500	07/05/2008
Célula 2 do Pond	E003D	Efluente	2500	07/05/2008
Fazenda Mangabeira	PC20	Subterrânea	2500	07/05/2008
Barragem do Horto	LR022	Superfície	2500	07/05/2008
				06/05/2008
Zona urbana de Caetité	-	Água potável	1000	07/05/2008
				08/05/2008

Após a coleta, as amostras de água foram filtradas através de uma membrana com diâmetro de 0,45 µm para remoção do material particulado. Realizado o processo de filtração, as amostras foram imediatamente acidificadas com HNO₃ (concentração 1% v/v) e estocadas em geladeira a 4°C até o momento da análise.

Durante as etapas de coleta e análise da amostra alguns cuidados foram tomados para evitar contaminação, dentre eles: contato mínimo com a matriz, descontaminação dos recipientes de armazenamento e conservação adequada da amostra.



Figura 10: Vista aérea da usina de beneficiamento de urânio em Caetité, onde é possível visualizar: 1 – piscinas de armazenamento de efluentes; 2 – pátio de britagem; 3 – pátios de lixiviação; 4 – piscinas de armazenamento de licor; 5 – unidade de processamento de urânio; e 6 – área administrativa.



Figura 11: Amostragem de água na Barragem do Horto. Localizado nas imediações da INB, Caetité-BA.

2.5. Procedimentos para a determinação de urânio em material de referência de laboratório empregando HNO₃

Uma alíquota de 10,00 mL do material de referência de laboratório fornecido pela CNEN foi transferida para um béquer de 50 mL e evaporada até a secura em uma chapa aquecedora para eliminar o ácido clorídrico. Ao resíduo do béquer foram adicionados 10,00 mL de ácido nítrico 1,25 mol L⁻¹. A solução foi introduzida no nebulizador do ICP OES.

2.6. Procedimentos para a determinação de urânio em material de referência de laboratório empregando HCl

O material de referência de laboratório fornecido pela CNEN apresentava uma concentração de 0,5 mol L⁻¹ de ácido clorídrico. Desta forma, a amostra foi introduzida no nebulizador do ICP OES sem a necessidade de tratamento prévio.

2.7. Avaliação do sistema de introdução da amostra

Um nebulizador *V-Groove* associado a uma câmara *spray Sturman-Masters* (Sistema 1) e um nebulizador concêntrico do tipo *SeaSpray* acoplado com uma câmara de nebulização ciclônica (sistema 2) foram estudados para avaliar o sistema de introdução de amostra que apresenta o melhor desempenho na determinação de baixas concentrações de urânio por ICP OES. As mesmas condições de operação do ICP OES e as mesmas soluções de urânio foram empregadas para os dois tipos de nebulizadores. A eficiência dos nebulizadores foi avaliada nas cinco linhas de

emissão de urânio, previamente escolhidas, utilizando soluções de urânio nas concentrações de 1,0 e 2,0 mg L⁻¹.

2.8. Planejamento fatorial para a escolha do tipo de ácido e condições de operação ótima do ICP OES

Com a finalidade de escolher o tipo de ácido que proporciona menor interferência de transporte e otimizar as condições de operação do ICP OES realizou-se três planejamentos fatoriais em dois níveis 2³ com triplicata no ponto central para cada linha de emissão de urânio. Os ácidos escolhidos para o estudo foram os ácidos nítrico, clorídrico e acético. Os planejamentos realizados tiveram como parâmetros: concentração do ácido, vazão do gás de nebulização e potência de radiofrequência. O ponto central das variáveis foi estabelecido pela média aritmética dos valores inferiores e superiores de cada parâmetro. A influência de cada ácido foi estudada nas cinco linhas de emissão de urânio escolhidas totalizando quinze planejamentos fatoriais. Os níveis mínimos, máximos e ponto central estão apresentados na Tabela 12. A concentração da solução de urânio utilizada para a realização do planejamento foi de 1,00 mg L⁻¹, em todos os experimentos.

Tabela 12: Fatores e níveis usados para a realização de três planejamentos fatoriais 2³ completos com triplicata no ponto central. Em cada planejamento ácido nítrico, clorídrico ou acético foi utilizado como variável

Variáveis	Nível mínimo	Ponto central	Nível máximo
Concentração de HNO ₃ , HCl ou ácido acético (mol L ⁻¹)	0,5	1,25	2,0
Potência (kW)	1,1	1,2	1,3
Vazão do gás de nebulização (mL min ⁻¹)	0,5	0,7	0,9

2.9. Estudo univariado da vazão do gás de nebulização empregando ácido nítrico e ácido clorídrico

Preparou-se uma solução de urânio $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em meio de ácido nítrico $1,25 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi introduzida no nebulizador pneumático concêntrico com câmara ciclônica do ICP OES, ajustado para uma potência de $1,3 \text{ kW}$. As vazões estudadas estão apresentadas na Tabela 13. O mesmo procedimento foi aplicado para o estudo univariado da vazão do gás de nebulização na presença de ácido clorídrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 13: Vazões do gás de nebulização estudadas na determinação de urânio por ICP OES

Valor da pressão no mostrador do ICP OES (psi)	Vazão do gás de nebulização (mL min^{-1})
120	0,50
160	0,60
200	0,70
240	0,80
280	0,90
320	1,00

2.10. Planejamento Doehlert

Um planejamento Doehlert foi proposto para otimizar as variáveis vazão do gás de nebulização (V) e potência (P), as quais mostraram-se significativas na determinação de urânio por ICP OES em $385,957 \text{ nm}$. Na presença de ácido nítrico, a vazão do gás de nebulização foi a variável mais significativa e, desta forma foi estudada em cinco níveis. A potência foi estudada em três níveis. A concentração da solução de ácido nítrico na solução de urânio foi fixada em $1,25 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração da solução de urânio foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

2.11. Teste de recuperação empregando ácido nítrico e clorídrico

Para a realização deste experimento, a amostra de água foi coletada diretamente da torneira do laboratório e acidificada com ácido nítrico ou clorídrico, a fim de obter a concentração final de ácido nas amostras de 1,25 ou 0,5 mol L⁻¹, respectivamente. Em seguida, foram adicionadas concentrações conhecidas de urânio de forma que a concentração final das soluções variasse no intervalo de 0-1000 µg L⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação do sistema de introdução da amostra

O sistema de introdução de amostra de urânio no ICP OES que proporcionou as maiores intensidades, e conseqüentemente, maior sensibilidade foi o sistema 2, o que já era esperado, porque a câmara de nebulização ciclônica possui maior eficiência de transporte quando comparada a *Sturman-Masters* [128] e, em conjunto com o nebulizador concêntrico *SeaSpray* são gerados aerossóis mais finos, assim, um maior efeito sobre a sensibilidade é observado na determinação de urânio. Esse efeito foi verificado para todas as linhas de emissão estudadas para urânio bem como para as duas concentrações da solução de urânio (1,0 e 2,0 mg L⁻¹), como pode ser visto nos resultados mostrados na Tabela 14. A sensibilidade encontrada para o sistema 2 de introdução da amostra foi cerca de sete vezes maior que a do sistema 1, mostrando assim a melhor aplicabilidade do segundo sistema para a determinação de urânio em concentrações mais baixas.

Tabela 14: Avaliação do sistema de introdução da amostra no ICP OES para a determinação de urânio em amostras de águas

Linhas de emissão (nm)	Sistema 1		Sistema 2	
	1,0 mg L ⁻¹	2,0 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	2,0 mg L ⁻¹
367,007	147,9	294,28	655,65	1273,75
385,464	148,17	278,2	625,67	1177,55
385,957	348,95	653,02	1430,89	2678,9
386,592	64,96	108,44	378,85	792,36
409,013	36,58	84,84	233,29	448,11

Resultados apresentados como intensidades líquidas.

3.2. Planejamento fatorial

Com a finalidade de avaliar o tipo de ácido (HNO_3 , HCl e ácido acético) e escolher as condições ótimas de operação do ICP OES para a determinação de urânio em águas naturais e efluentes procedentes de minérios de urânio, três planejamentos fatoriais de dois níveis completos 2^3 (com oito experimentos) mais três pontos centrais foram realizados para cada linha de emissão de urânio. Cada planejamento avaliou o efeito do ácido, vazão do gás de nebulização e potência na intensidade das linhas de emissão de urânio. Em cada planejamento fatorial o domínio experimental e as variáveis estudadas estão apresentados na Tabela 12, página 68.

Os planejamentos fatoriais foram avaliados usando as intensidades líquidas das linhas de emissão como resposta analítica. Os ensaios foram realizados de forma aleatória em uma única corrida e medidas no ponto central foram realizadas (triplicata). A matriz do planejamento fatorial com ponto central e as intensidades líquidas obtidas para os ácidos nítrico, clorídrico e acético estão apresentados nas Tabelas 15-17.

Tabela 15: Matriz do planejamento fatorial 2³ completo empregando ácido nítrico

Ensaio	HNO ₃	Potência	Vazão	Int.	Int.	Int.	Int.	Int.
				U 367,007	U 385,464	U 385,957	U 386,592	U 409,013
1	-1	-1	-1	216,3052	257,0060	443,9938	93,79990	81,2400
2	+1	-1	-1	195,6454	213,2175	433,0110	87,44320	80,3970
3	-1	+1	-1	238,2242	197,6310	428,0133	112,0147	34,9630
4	+1	+1	-1	239,8477	173,5580	475,6006	90,96390	30,6750
5	-1	-1	+1	594,8983	372,4143	890,7483	244,2239	124,402
6	+1	-1	+1	387,5780	386,9054	876,9275	270,9847	146,143
7	-1	+1	+1	488,4500	410,9082	1006,286	267,5748	173,340
8	+1	+1	+1	464,7270	460,0827	1016,440	295,6266	210,628
9 (C)	0	0	0	400,9390	361,1676	842,7512	219,9498	154,088
10 (C)	0	0	0	412,7300	370,2177	829,9990	242,4918	134,141
11 (C)	0	0	0	368,4660	396,4274	818,4171	218,1618	143,625

Int. = intensidade, C = Ponto central.

Tabela 16: Matriz do planejamento fatorial 2³ completo empregando ácido clorídrico

Ensaio	HCl	Potência	Vazão	Int.	Int.	Int.	Int.	Int.
				U 367,007	U 385,464	U 385,957	U 386,592	U 409,013
1	-1	-1	-1	222,8672	145,6140	417,0340	73,4182	51,7130
2	+1	-1	-1	243,5595	246,5547	419,4949	100,5623	68,0005
3	-1	+1	-1	150,1546	180,7560	456,4233	73,5450	75,8530
4	+1	+1	-1	197,4978	209,5690	371,5142	103,7253	65,2220
5	-1	-1	+1	427,3090	364,4431	847,4441	217,9631	60,4371
6	+1	-1	+1	380,6290	340,1816	782,2837	215,9692	70,8743
7	-1	+1	+1	465,7790	422,1628	926,9743	275,0904	124,5554
8	+1	+1	+1	415,0250	386,7112	937,9990	267,8271	85,48470
9 (C)	0	0	0	394,4050	378,4392	747,6031	217,6446	84,76550
10 (C)	0	0	0	381,1720	357,5100	786,9815	224,6457	75,38490
11 (C)	0	0	0	375,2360	370,9506	781,3241	174,8897	74,07920

Int. = intensidade, C = Ponto central.

Tabela 17: Matriz do planejamento fatorial 2³ completo empregando ácido acético

Ensaio	Ácido Acético	Potência	Vazão	Int. U 367,007	Int. U 385,464	Int. U 385,957	Int. U 386,592	Int. U 409,013
1	-1	-1	-1	194,6452	256,5263	426,277	106,0168	74,1766
2	+1	-1	-1	-2,9658	122,882	152,7642	13,4938	30,7935
3	-1	+1	-1	220,9468	239,861	405,1626	146,8532	87,7714
4	+1	+1	-1	105,0677	271,52	392,432	85,1732	106,4996
5	-1	-1	+1	451,553	402,0283	921,8996	268,4508	162,8816
6	+1	-1	+1	356,43	356,7637	831,3976	177,3027	142,2692
7	-1	+1	+1	512,946	470,8887	1070,445	310,1854	191,524
8	+1	+1	+1	424,232	429,9568	944,5601	200,5407	181,1568
9 (C)	0	0	0	417,288	344,6378	802,2599	252,6283	158,49
10 (C)	0	0	0	423,877	377,4877	805,081	237,2118	134,1493
11 (C)	0	0	0	431,442	370,8375	807,7352	253,4791	151,4792

Int. = intensidade, C = Ponto central.

A significância dos efeitos das variáveis estudadas, obtidas após o tratamento dos dados no programa Statistica 7.0 foi avaliada através da análise de variância (ANOVA). Cada linha de emissão de urânio foi avaliada independentemente para cada tipo de ácido.

Os resultados da ANOVA e os gráficos de Pareto podem ser visualizados nas Tabelas 18-32 e Figuras 12-14, respectivamente.

Tabela 18: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 367,007 nm na presença de ácido nítrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Curvatura	3638,3	1	3638,3	6,9	0,12
Ácido nítrico (AN)	7817,5	1	7817,5	14,9	0,06
Potência (P)	169,5	1	169,5	0,3	0,63
*Vazão (V)	136668,0	1	136668,0	260,1	0,00
AN x P	5298,4	1	5298,4	10,1	0,09
AN x V	5618,4	1	5618,4	10,7	0,08
P x V	1138,1	1	1138,1	2,2	0,28
Falta de ajuste	3252,8	1	3252,8	6,2	0,13
Erro puro	1050,9	2	525,5		
Total SS	164651,8	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 19: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,464 nm na presença de ácido nítrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	9786,0	1	9786,0	29,18	0,03
Ácido nítrico (AN)	2,2	1	2,2	0,01	0,94
Potência (P)	20,0	1	20,0	0,06	0,83
*Vazão (V)	77795,0	1	77795,0	231,98	0,00
AN x P	369,9	1	369,9	1,10	0,40
AN x V	2162,4	1	2162,4	6,45	0,13
P x V	5549,6	1	5549,6	16,55	0,06
Falta de ajuste	28,0	1	28,0	0,08	0,80
Erro puro	670,7	2	335,4		
Total SS	96383,9	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 20: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,957 nm na presença de ácido nítrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	39183,5	1	39183,5	264,5	0,001
Ácido nítrico (AN)	135,6	1	135,6	0,9	0,44
*Potência (P)	9916,5	1	9916,5	66,9	0,01
*Vazão (V)	504903,5	1	504903,5	3408,0	0,01
AN x P	851,7	1	851,7	5,7	0,14
AN x V	202,7	1	202,7	1,4	0,36
*P x V	6523,2	1	6523,2	44,0	0,02
Falta de ajuste	149,6	1	149,6	1,0	0,42
Erro puro	296,3	2	148,2		
Total SS	562162,6	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 21: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 386,592 nm na presença de ácido nítrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	4231,5	1	4231,5	23,0	0,04
Ácido nítrico (AN)	93,9	1	93,9	0,5	0,55
Potência (P)	607,8	1	607,8	3,3	0,21
*Vazão (V)	60237,2	1	60237,2	327,6	0,003
AN x P	22,5	1	22,5	0,1	0,76
AN x V	845,0	1	845,0	4,6	0,17
P x V	86,2	1	86,2	0,5	0,56
Falta de ajuste	31,9	1	31,9	0,2	0,72
Erro puro	367,8	2	183,9		
Total SS	66523,6	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 22: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 409,013 nm na presença de ácido nítrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	2482,0	1	2482,0	24,9	0,04
Ácido nítrico (AN)	363,1	1	363,1	3,6	0,20
Potência (P)	37,9	1	37,9	0,4	0,60
*Vazão (V)	22816,5	1	22816,5	229,2	0,004
AN x P	18,3	1	18,3	0,2	0,71
AN x V	514,6	1	514,6	5,2	0,15
*P x V	5482,2	1	5482,2	55,1	0,02
Falta de ajuste	45,1	1	45,1	0,5	0,57
Erro puro	199,1	2	99,6		
Total SS	31958,8	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 23: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 367,007 nm na presença de ácido clorídrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	10921,8	1	10921,8	113,4	0,01
Ácido Clorídrico (AC)	108,0	1	108,0	1,1	0,40
Potência (P)	263,4	1	263,4	2,7	0,24
*Vazão (V)	95629,4	1	95629,4	993,0	0,001
AC x P	63,7	1	63,7	0,7	0,50
*AC x V	3422,5	1	3422,5	35,5	0,03
*P x V	4590,8	1	4590,8	47,7	0,02
Falta de ajuste	118,0	1	118,0	1,2	0,38
Erro puro	192,6	2	96,3		
Total SS	115310,2	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 24: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,464 nm na presença de ácido clorídrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	14658,9	1	14658,9	130,3	0,01
Ácido Clorídrico (AC)	613,2	1	613,2	5,5	0,14
Potência (P)	1310,9	1	1310,9	11,7	0,08
*Vazão (V)	66796,0	1	66796,0	594,0	0,002
AC x P	867,7	1	867,7	7,7	0,11
*AC x V	4487,2	1	4487,2	39,9	0,02
P x V	1407,0	1	1407,0	12,5	0,07
Falta de ajuste	464,2	1	464,2	4,1	0,18
Erro puro	224,9	2	112,5		
Total SS	90830,0	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 25: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,957 nm na presença de ácido clorídrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	35231,4	1	35231,4	77,7	0,01
Ácido Clorídrico (AC)	2331,9	1	2331,9	5,1	0,15
Potência (P)	6421,5	1	6421,5	14,2	0,06
*Vazão (V)	418719,9	1	418719,9	923,7	0,001
AC x P	15,6	1	15,6	0,03	0,87
AC x V	100,2	1	100,2	0,2	0,68
P x V	7432,1	1	7432,1	16,4	0,06
Falta de ajuste	3343,8	1	3343,8	7,4	0,11
Erro puro	906,6	2	453,3		
Total SS	474502,9	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 26: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 386,592 nm na presença de ácido clorídrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Curvatura	3441,2	1	3441,2	4,74	0,16
Ácido Clorídrico (AC)	288,8	1	288,8	0,40	0,59
Potência (P)	1575,7	1	1575,7	2,17	0,28
*Vazão (V)	48921,8	1	48921,8	67,44	0,01
AC x P	0,6	1	0,6	0,001	0,98
AC x V	554,1	1	554,1	0,76	0,47
P x V	1396,4	1	1396,4	1,92	0,30
Falta de ajuste	8,6	1	8,6	0,01	0,92
Erro puro	1450,9	2	725,4		
Total SS	57638,2	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 27: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 409,013 nm na presença de ácido clorídrico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Curvatura	17,2	1	17,2	0,5	0,55
Ácido Clorídrico (AC)	66,0	1	66,0	1,9	0,30
*Potência (P)	1252,3	1	1252,3	36,8	0,03
*Vazão (V)	811,3	1	811,3	23,9	0,04
*AC x P	730,1	1	730,1	21,5	0,04
AC x V	147,0	1	147,0	4,3	0,17
P x V	411,4	1	411,4	12,1	0,07
Falta de ajuste	63,8	1	63,8	1,9	0,30
Erro puro	68,0	2	34,0		
Total SS	3567,0	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 28: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 367,007 nm na presença de ácido acético

Fator	SQ	GI	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	43589,5	1	43589,5	869,0	0,001
*Ácido Acético (AA)	30916,8	1	30916,8	616,3	0,002
*Potência (P)	8681,0	1	8681,0	173,1	0,01
*Vazão (V)	188334,4	1	188334,4	3754,4	0,001
*AA x P	971,1	1	971,1	19,4	0,05
*AA x V	2101,2	1	2101,2	41,9	0,02
P x V	3,3	1	3,3	0,1	0,82
Falta de ajuste	709,2	1	709,2	14,1	0,06
Erro puro	100,3	2	50,2		
Total SS	275406,9	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 29: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,464 nm na presença de ácido acético

Fator	SQ	GI	MQ	F	Valor de p
Curvatura	4520,4	1	4520,4	15,0	0,06
Ácido Acético (AA)	4426,5	1	4426,5	14,7	0,06
*Potência (P)	9386,3	1	9386,3	31,1	0,03
*Vazão (V)	73890,9	1	73890,9	245,0	0,004
AA x P	3597,0	1	3597,0	11,9	0,07
AA x V	31,2	1	31,2	0,1	0,78
P x V	12,7	1	12,7	0,0	0,86
Falta de ajuste	3238,9	1	3238,9	10,7	0,08
Erro puro	603,3	2	301,6		
Total SS	99707,3	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 30: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 385,957 nm na presença de ácido acético

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	57194,7	1	57194,7	7629,0	0,0001
*Ácido Acético (AA)	31579,7	1	31579,7	4212,3	0,0002
*Potência (P)	28831,4	1	28831,4	3845,7	0,0003
*Vazão (V)	715008,6	1	715008,6	95372	0,0001
*AA x P	6350,6	1	6350,6	847,1	0,0012
*AA x V	610,0	1	610,0	81,4	0,0121
*P x V	232,8	1	232,8	31,1	0,0307
*Falta de ajuste	10964,2	1	10964,2	1462,5	0,0007
Erro puro	15,0	2	7,5		
Total SS	850786,9	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 31: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 386,592 nm na presença de ácido acético

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	15494,4	1	15494,4	184,8	0,01
*Ácido Acético (AA)	15752,8	1	15752,8	187,9	0,01
*Potência (P)	3937,8	1	3937,8	47,0	0,02
*Vazão (V)	45744,4	1	45744,4	545,6	0,002
AA x P	19,1	1	19,1	0,2	0,68
AA x V	271,3	1	271,3	3,2	0,21
P x V	282,5	1	282,5	3,4	0,21
Falta de ajuste	304,3	1	304,3	3,6	0,20
Erro puro	167,7	2	83,8		
Total SS	81974,3	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

Tabela 32: Análise de variância dos efeitos calculados para a linha de emissão de U II 409,013 nm na presença de ácido acético

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Curvatura	1464,2	1	1464,2	9,3	0,1
Ácido Acético (AA)	386,9	1	386,9	2,5	0,3
*Potência (P)	3074,5	1	3074,5	19,6	0,01
*Vazão (V)	17916,3	1	17916,3	114,1	0,01
AA x P	654,4	1	654,4	4,2	0,2
AA x V	5,0	1	5,0	0,03	0,9
P x V	59,2	1	59,2	0,4	0,6
Falta de ajuste	336,3	1	336,3	2,1	0,3
Erro puro	314,0	2	157,0		
Total SS	24210,9	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade. *** Fator significativo.**

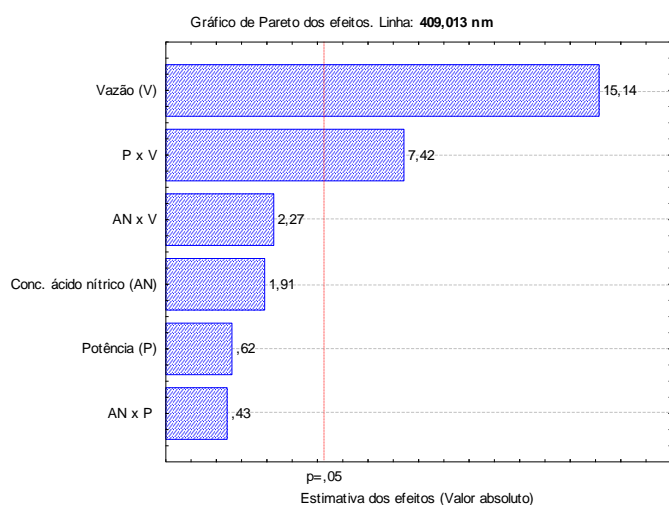
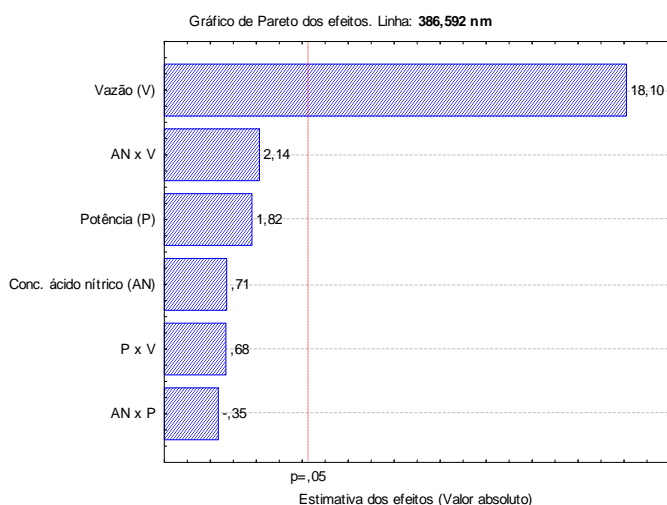
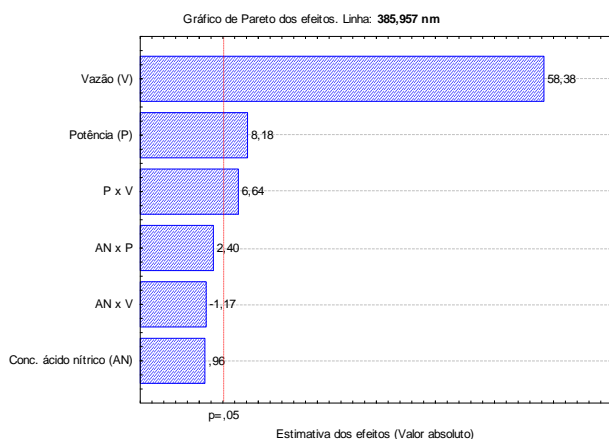
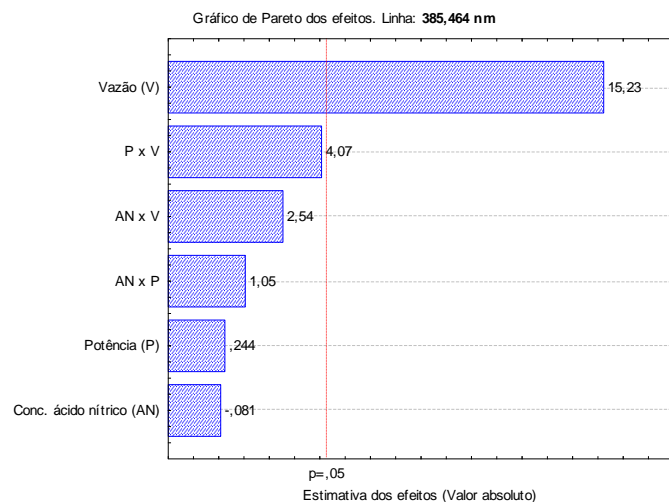
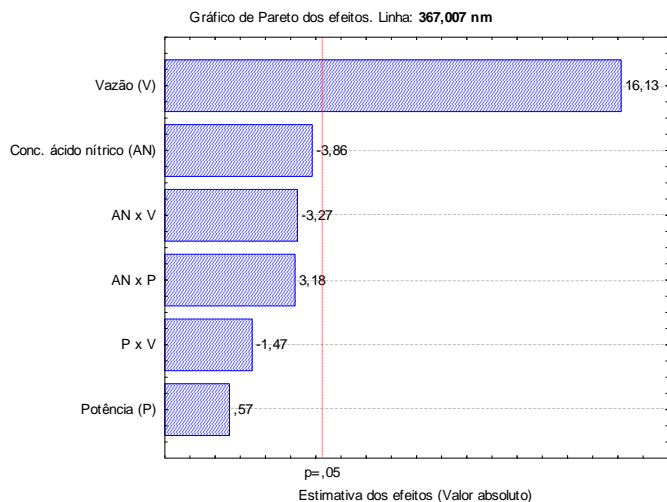


Figura 12: Gráficos de Pareto dos efeitos para as variáveis estudadas no planejamento fatorial empregando ácido nítrico. A resposta utilizada foi a intensidade de emissão das cinco linhas de urânio escolhidas. Nível de confiança 95%.

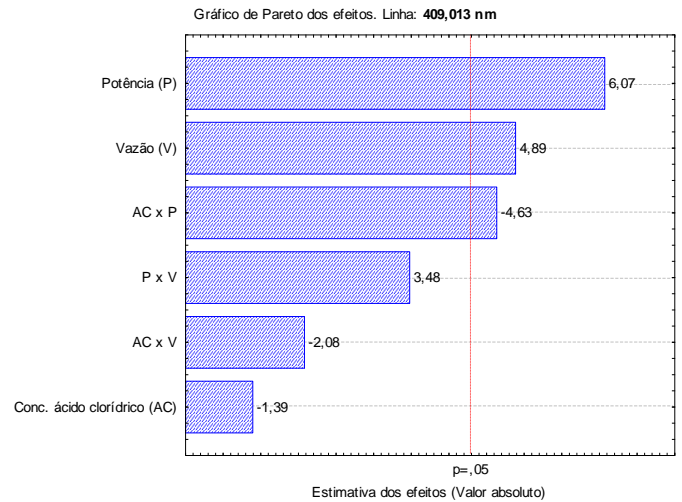
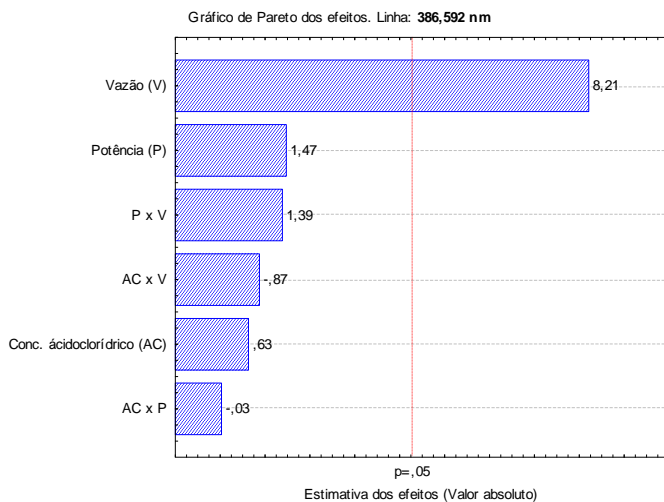
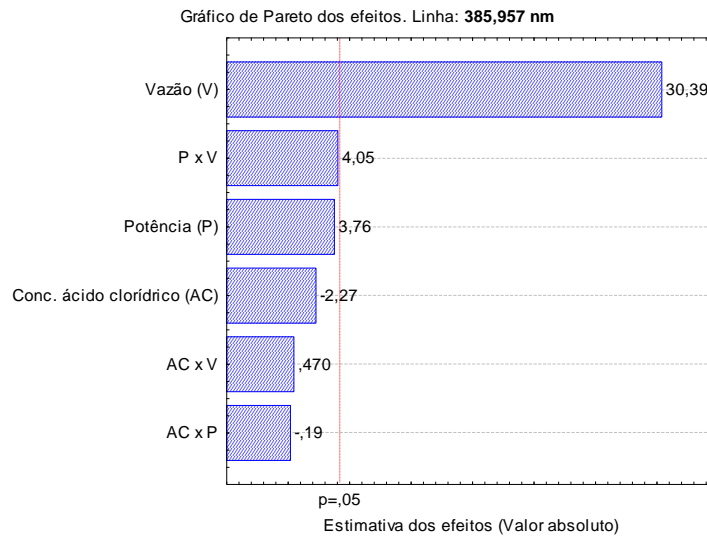
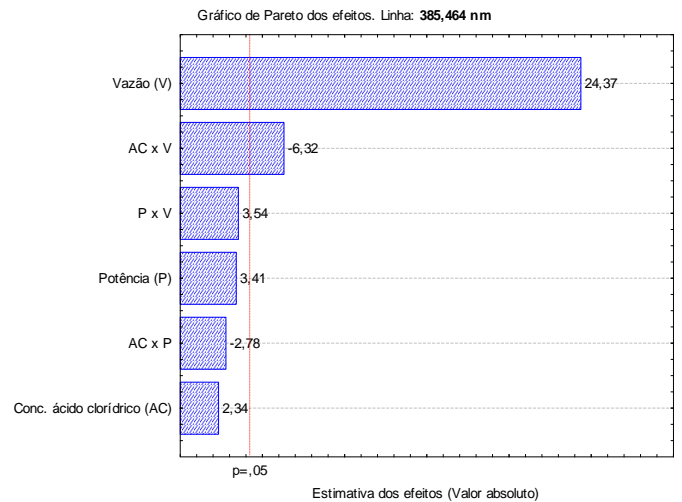
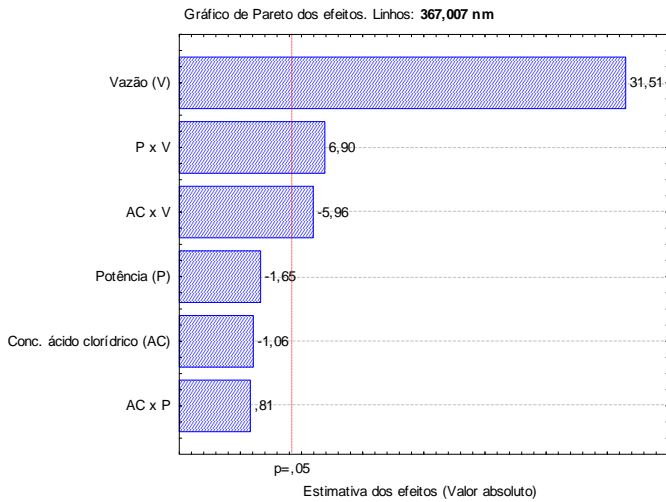


Figura 13: Gráficos de Pareto dos efeitos para as variáveis estudadas no planejamento fatorial empregando ácido clorídrico. A resposta utilizada foi a intensidade de emissão das cinco linhas de urânio escolhidas. Nível de confiança 95%.

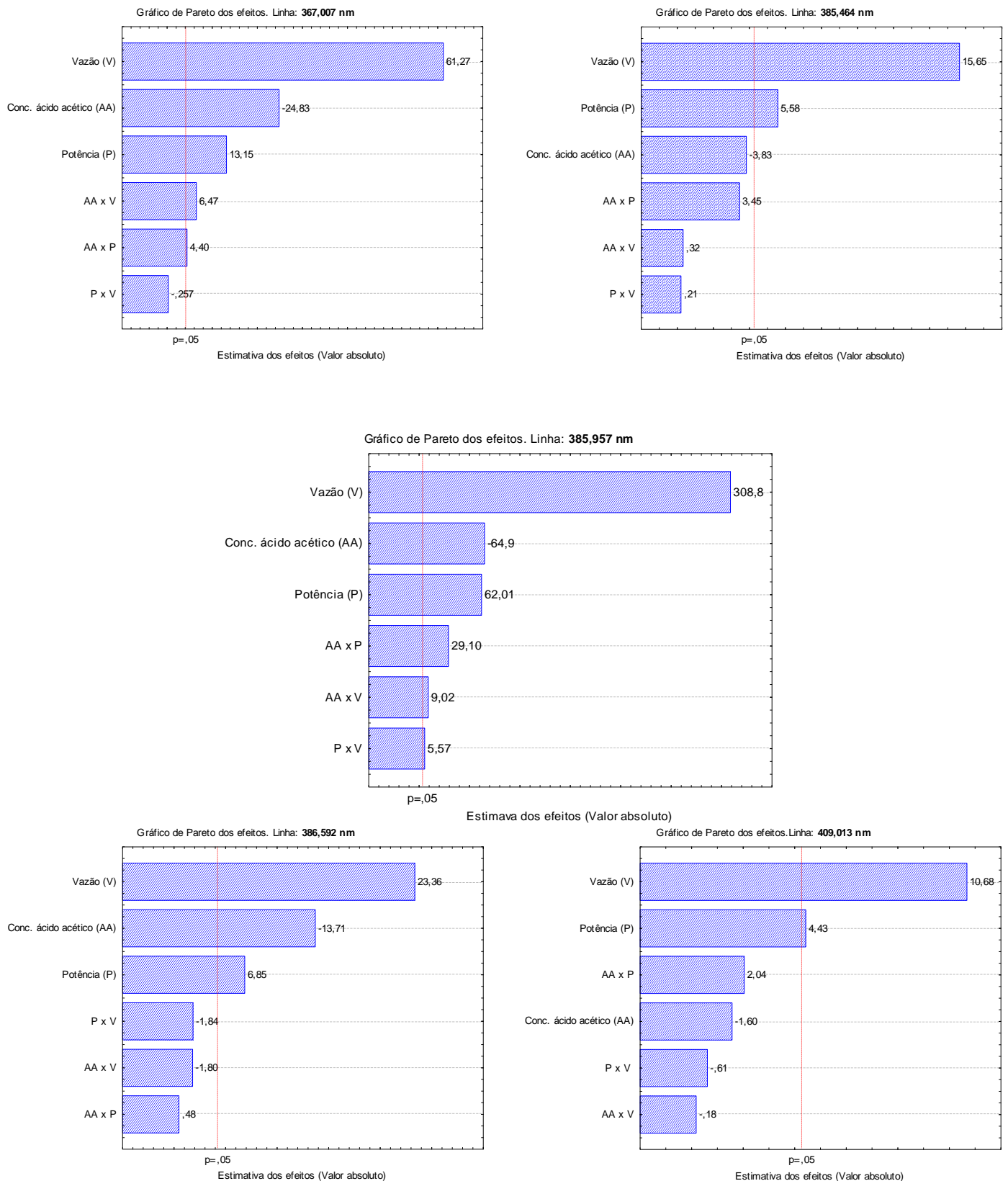


Figura 14: Gráficos de Pareto dos efeitos para as variáveis estudadas no planejamento fatorial empregando ácido acético. A resposta utilizada foi a intensidade de emissão das cinco linhas de urânio escolhidas. Nível de confiança 95%.

O estudo dos Gráficos de Pareto para todos os planejamentos fatoriais apresentados nas Figuras 12-14 demonstrou que para todas as linhas de emissão de urânio e para os três tipos de ácido avaliados, a vazão do gás de nebulização (exceto na linha 409,013 nm, em ácido clorídrico) foi a variável mais significativa ao nível de 95% de confiança.

A vazão de nebulização (V) tem a importante função de transportar por arraste, o aerossol da amostra até o centro do plasma [130]. A significância dos efeitos para esta variável pode ser explicada pelo fato que, ao se utilizar vazões do gás de nebulização mais altas, a forma do aerossol é modificada e a quantidade de átomos de urânio que chega ao plasma é maior, elevando-se, assim, a quantidade de átomos e espécies ionizadas no plasma [131]. Assim, ao se utilizar vazões do gás de nebulização maiores, apesar da redução do tempo de residência do analito no plasma, uma maior quantidade de átomos de urânio presente na fonte de excitação favorece o aumento do sinal analítico. Esse efeito ocorre quando eficientes processos de atomização, excitação e ionização estão presentes.

A estimativa dos efeitos das curvaturas para cada tipo de ácido, nas respectivas linhas de emissão de urânio foi calculada através da Equação 1. Onde, \bar{X} é a média dos oito experimentos realizados na extremidade do planejamento fatorial e \bar{Z} é o valor médio dos experimentos realizados no ponto central do domínio experimental. O efeito das curvaturas, obtidas a partir dos sinais analíticos das Tabelas 15-17 encontram-se na Tabela 33 e a verificação das significâncias das curvaturas encontram-se nas Tabelas 18-32, onde pode ser verificado que a maioria das curvaturas apresentou efeitos significativos. Valor de curvatura significativo indica que, ou o domínio experimental estudado necessita ser reavaliado, ou existe a evidência que o modelo linear não é suficiente para explicar o domínio experimental escolhido. Para os planejamentos fatoriais onde duas ou mais variáveis foram significativas é necessário a aplicação de MSR.

$$\text{Teste de curvatura} = \bar{X} - \bar{Z}$$

Equação 1

se: curvatura > 0 – Valor de mínimo

se: curvatura < 0 – Valor de máximo

Tabela 33: Estimativas do efeito de curvatura nas linhas de emissão de urânio na presença de ácido nítrico, clorídrico e acético

Tipo de ácido	Linhas de urânio (nm)	Curvatura
Ácido nítrico		
	367,007	-40,8
	385,464	-67,0*
	385,957	-134,0*
	386,592	-44,0*
	409,013	-33,7*
Ácido clorídrico		
	367,007	-70,8*
	385,464	-82,0*
	385,957	-127,1*
	386,592	-39,7
	409,013	-2,8
Ácido acético		
	367,007	-141,3*
	385,464	-45,5
	385,957	-161,9*
	386,592	-84,3*
	409,013	-25,9

* Valores de curvatura significativos. (Tabelas 18-32).

No estudo das Figuras 12-14 ficou evidente para algumas linhas de emissão que na presença dos ácidos, principalmente ácido acético, o sinal analítico aumenta quando a potência é variada do menor nível para o maior nível. O aumento do sinal em função da potência ocorre porque o plasma torna-se mais energético e mais quente quando se utilizam potências mais altas, resultando em maiores quantidades de átomos ou íons excitados, o que provoca aumento da emissão de radiação e da intensidade do sinal [132]. Desta forma, seria necessário modificar as condições do planejamento para um novo domínio experimental empregando potências maiores que 1,3 kW, na tentativa de maximizar o sinal analítico. No entanto, de acordo com especificações do fabricante e de registros na literatura [133], um aumento de potência acima de 1,3 kW implica em desgastes dos componentes do equipamento, por exemplo, a diminuição da vida útil da tocha do plasma. Neste sentido, uma potência de 1,3 kW foi escolhida para os experimentos posteriores.

Além dos efeitos citados, algumas interações de segunda ordem foram significativas, dentre elas destaca-se a vazão do gás nebulização x potência (V-P).

Para os planejamentos empregando ácido clorídrico, a variável concentração do ácido não foi significativa. Desta forma, a concentração de ácido clorídrico escolhida foi de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (menor nível), para satisfazer as mesmas concentrações de ácido clorídrico presente no material de referência de laboratório fornecido pela CNEN. Na determinação de urânio em ácido nítrico, a concentração desta variável também não foi significativa. Então, optou-se em fixar a concentração deste ácido para os experimentos subsequentes em $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ (ponto central do domínio experimental), em virtude da robustez.

O planejamento fatorial para o ácido acético mostrou que quase todas as variáveis e interações são significativas e, desta forma, deve-se fazer novas otimizações das variáveis por outros métodos de otimização multivariada, por exemplo, a aplicação de MSR.

A validação do modelo proposto pelo planejamento fatorial foi realizada através da análise de variância (ANOVA), na qual foi verificado que o modelo linear pode ser aplicado para explicar o comportamento das linhas de emissão de urânio que não apresentaram falta de ajuste ou curvatura significativa. Os resíduos gerados entre os valores preditos x valores observados estão apresentados nas Figuras 15-17. Onde se pode verificar que existe uma boa correlação entre eles. Os valores obtidos estão bem próximos da reta, a qual representa os valores preditos. Os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, os desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo o indicativo de comportamento tendencioso.

Para que a otimização das variáveis alcance o valor ótimo é necessária a realização de MSR. Em razão das considerações mencionadas em relação à potência, restou apenas uma variável significativa. Neste sentido, optou-se por fazer a otimização da vazão do gás de nebulização para os ácidos nítrico e clorídrico de forma univariada.

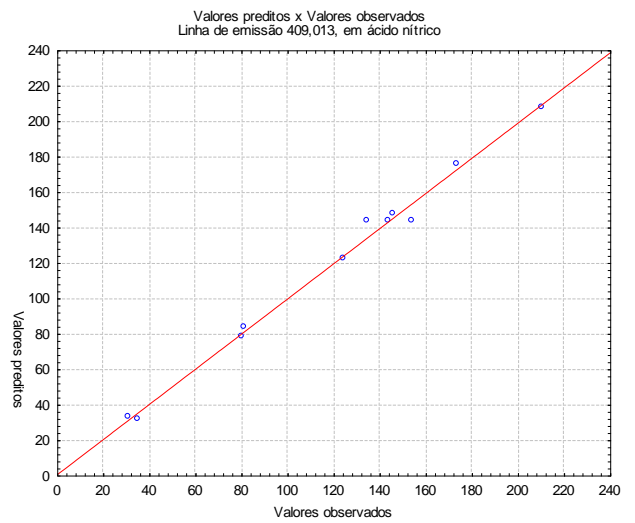
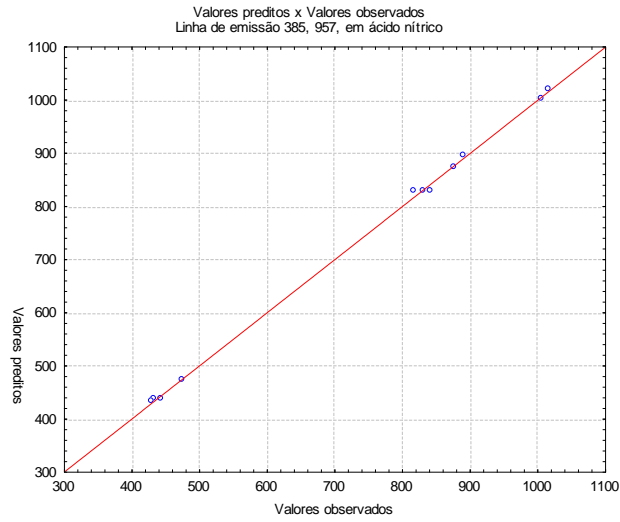
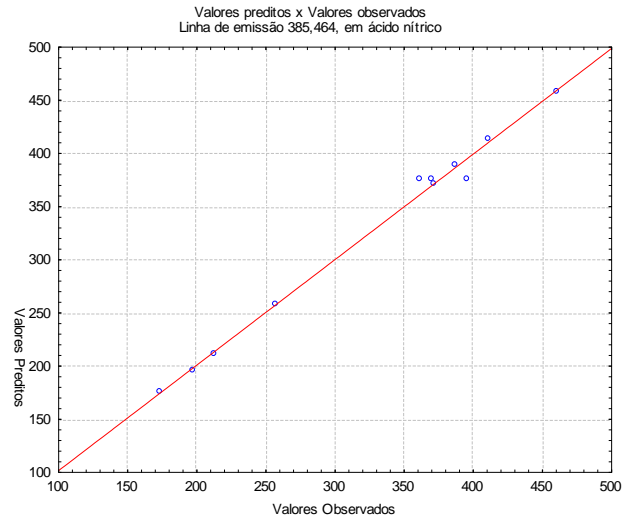
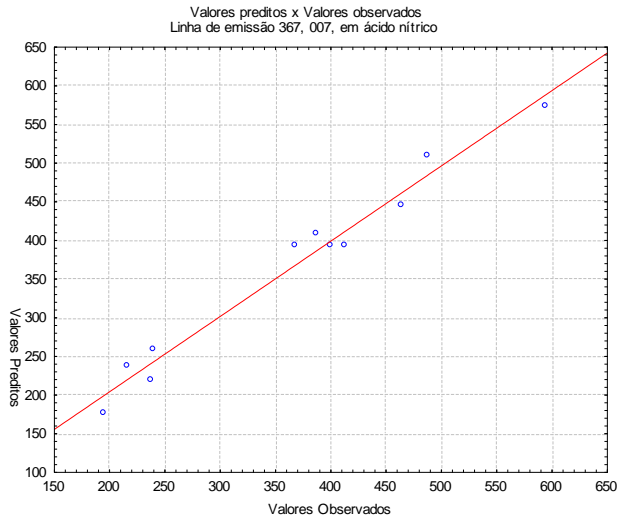


Figura 15: Valores preditos x valores observados para o planejamento fatorial 2^3 completo na presença de ácido nítrico.

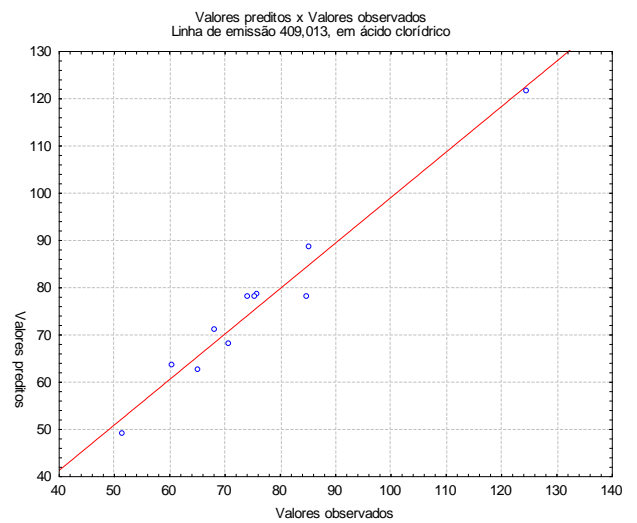
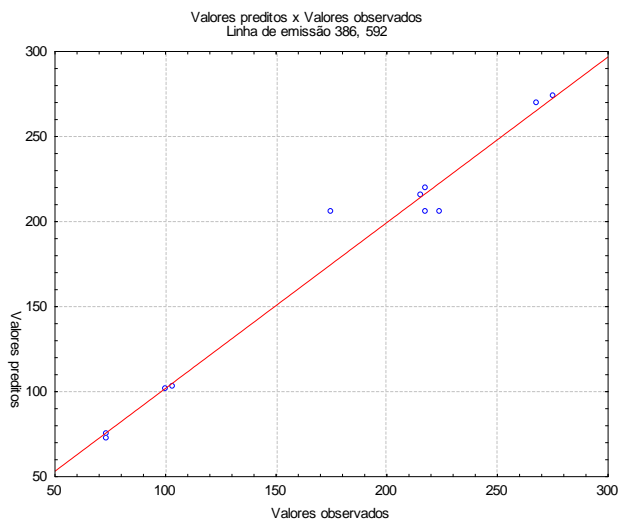
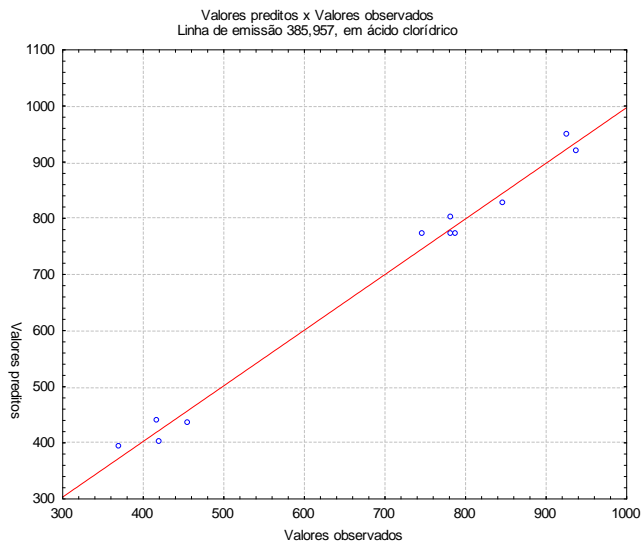
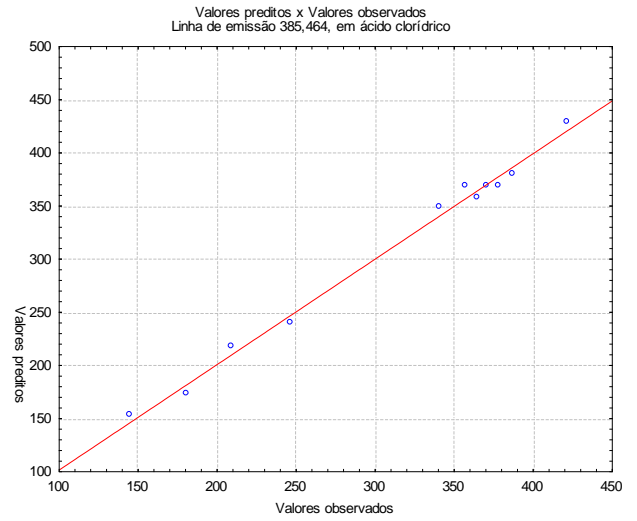
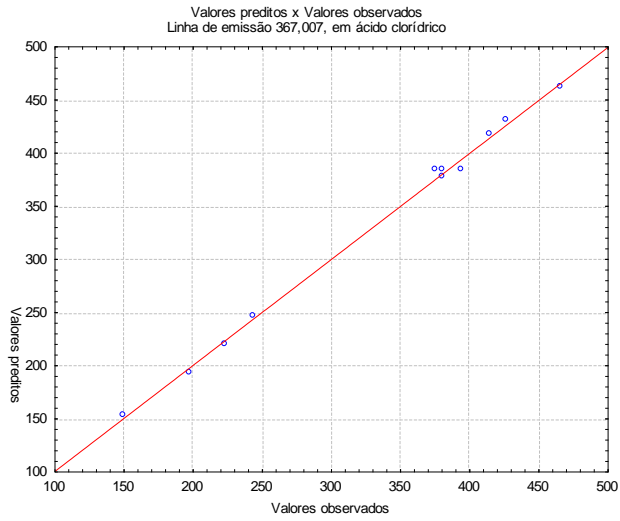


Figura 16: Valores preditos x valores observados para o planejamento fatorial 2^3 completo na presença de ácido clorídrico.

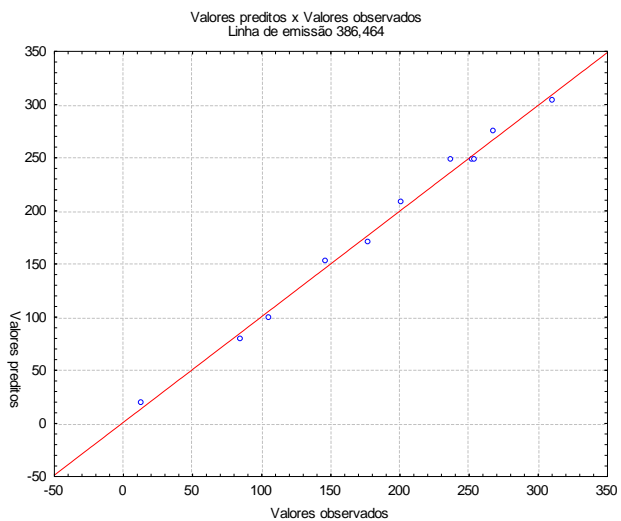
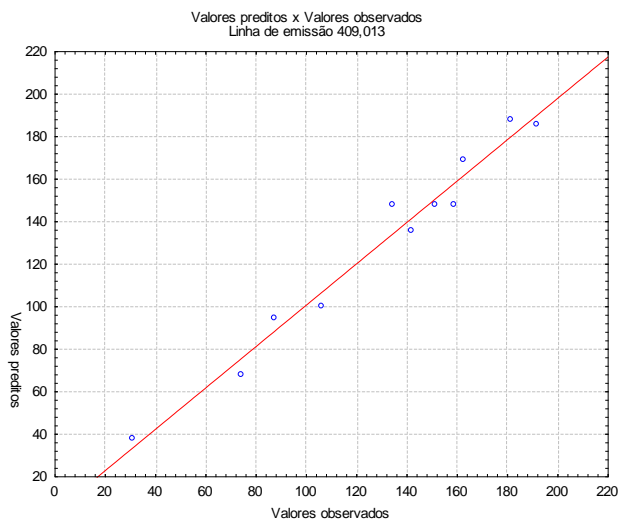
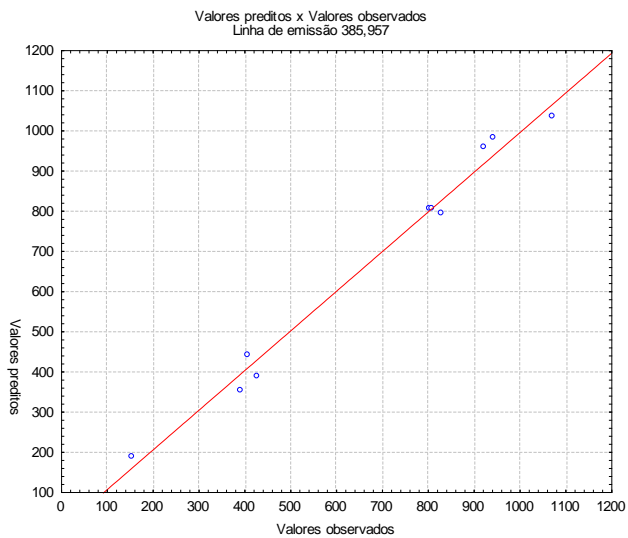
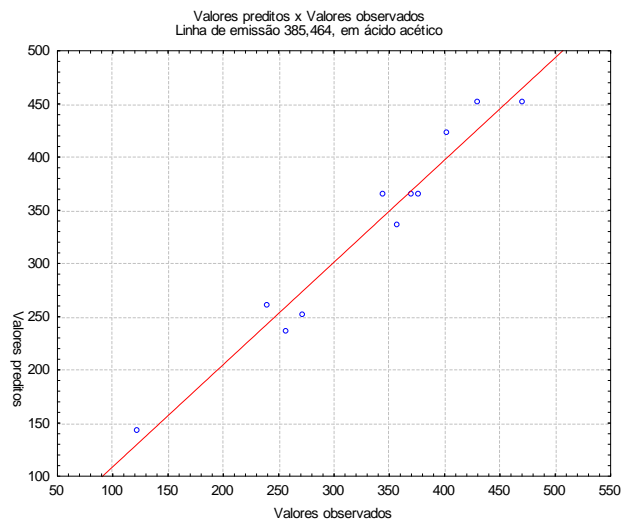
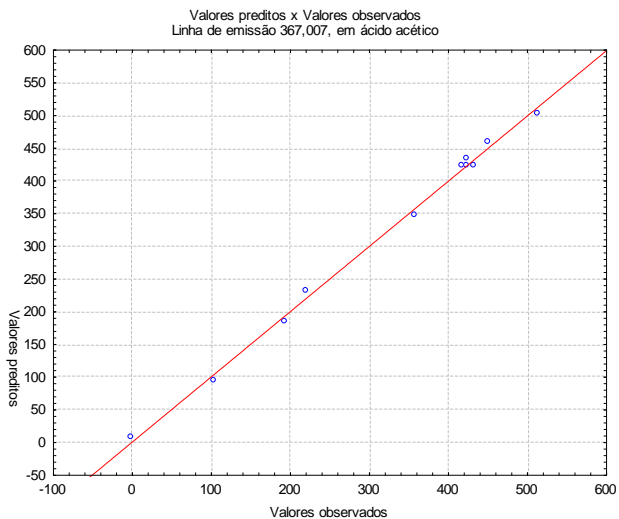


Figura 17: Valores preditos x valores observados para o planejamento fatorial 2^3 completo na presença de ácido acético.

A Tabela 34 foi montada considerando a vazão do gás de nebulização como efeito mais significativo, observando o maior nível do planejamento, condição experimental na qual as intensidades foram maiores. Desta forma, a média das intensidades líquidas dos ensaios 5, 6, 7 e 8 do planejamento (Tabelas 15-17) foram obtidas para verificar o ácido que melhor favorece aumento das intensidades das linhas de emissão de urânio.

Tabela 34: Comparação das intensidades das linhas de emissão de urânio para avaliação dos tipos de ácidos que mais favorecem a determinação de urânio por ICP OES

Tipo de ácido	U 367,007 nm	U 385,464 nm	U 385,957 nm	U 386,592 nm	U 409,013 nm
Ácido nítrico	483,9 ± 85,6	407,6 ± 38,4	947,6 ± 74	269,6 ± 21	163,6 ± 37,2
Ácido clorídrico	422,2 ± 35,1	378,4 ± 34,8	873,7 ± 73,1	244,2 ± 31,6	85,3 ± 28,1
Ácido acético	436,3 ± 64,9	414,9 ± 48	942,1 ± 98,6	239,1 ± 61,2	169,5 ± 21,7

Média das intensidades dos ensaios 5, 6, 7 e 8 do planejamento fatorial 2³ completo.

A partir da análise das intensidades das linhas de emissão de urânio nos três meios estudados verificou-se que os ácidos nítrico e acético proporcionaram os maiores valores de intensidade. Este efeito pode ser observado na Figura 18. Embora o ácido nítrico leve uma pequena vantagem em relação ao ácido acético as diferenças de intensidades das linhas de emissão na presença dos mesmos não foram significativas ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de t.

Levando em consideração que o ácido nítrico é comumente adicionado as amostras como uma forma de pré-tratamento e estabilização do analito, o mesmo foi escolhido para as otimizações subsequentes e receberá maior atenção que os demais.

Embora o ácido acético aparente ser mais promissor que o ácido clorídrico para a determinação de urânio, preferiu-se dar sequência na otimização das condições experimentais do ICP OES empregando o segundo tipo de ácido. A escolha foi baseada na maior facilidade de validação do método, visto que os materiais de referência de laboratório (amostra que passou por um programa inter-laboratorial) fornecidos pela CNEN apresentavam uma concentração de 0,5 mol L⁻¹

de HCl, justamente o valor escolhido em função dos resultados dos planejamentos fatoriais.

As condições ótimas para a determinação de urânio empregando ácido acético serão avaliadas em estudos futuros.

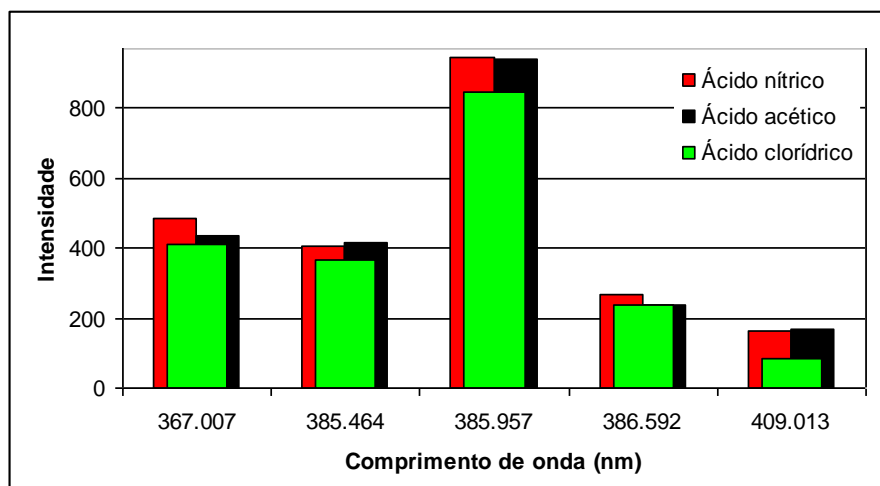


Figura 18: Comparação das intensidades obtidas para os ácidos nítrico, clorídrico e acético. Esse estudo levou em consideração apenas vazão do gás de nebulização como efeito significativo.

3.3. Estudo univariado da vazão do gás de nebulização do ICP OES na presença de ácido nítrico ou ácido clorídrico

Com a finalidade de verificar a vazão do gás de nebulização que apresenta melhor desempenho na determinação de urânio por ICP OES na presença de HNO_3 , a mesma foi variada no intervalo de $0,5-1,0 \text{ mL min}^{-1}$. A potência foi mantida em $1,3 \text{ kW}$ e a concentração de ácido nítrico na solução do analito introduzida no ICP OES em $1,25 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração da solução de urânio empregada foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. O comportamento das linhas de emissão de urânio em função da variação da vazão do gás de nebulização pode ser observado na Figura 19. Através da observação do

gráfico é possível verificar que à medida que a vazão do gás de nebulização é elevada, as intensidades das linhas de emissão de urânio aumentam até um valor máximo e depois permanecem praticamente constantes.

A vazão do gás de nebulização foi escolhida em função da robustez do sistema e apresentou um valor de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$. Este comportamento foi observado para as cinco linhas de emissão de urânio estudadas. Desta forma, esta vazão foi escolhida para todas as linhas de urânio quando ácido nítrico foi empregado.

O estudo da vazão de nebulização para a determinação de urânio por ICP OES também foi realizado na presença de ácido clorídrico. Neste estudo, a potência foi de $1,3 \text{ kW}$, a vazão de nebulização variada na faixa de $0,5\text{-}1,1 \text{ mL min}^{-1}$ e a concentração da solução de ácido clorídrico introduzida no ICP OES foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O estudo demonstrou que o comportamento das linhas de emissão de urânio na presença de ácido clorídrico (Figura 20) é similar ao efeito promovido quando ácido nítrico é usado e, desta forma, a vazão escolhida foi de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$. No entanto, foi observado que os valores de intensidade das linhas de emissão de urânio na presença de ácido clorídrico é cerca de três vezes menor que os valores de intensidade obtidos quando o ácido nítrico é usado. Este efeito pode estar correlacionado ao aumento da eficiência de transporte do analito promovido pelo HNO_3 , possibilitando assim a presença de uma maior quantidade de átomos de urânio no plasma do ICP OES ou a ocorrência de mudança nas condições de atomização ou excitação do analito, ocasionadas por alterações na densidade eletrônica ou temperatura quando o ácido e os átomos de urânio alcançam o plasma.

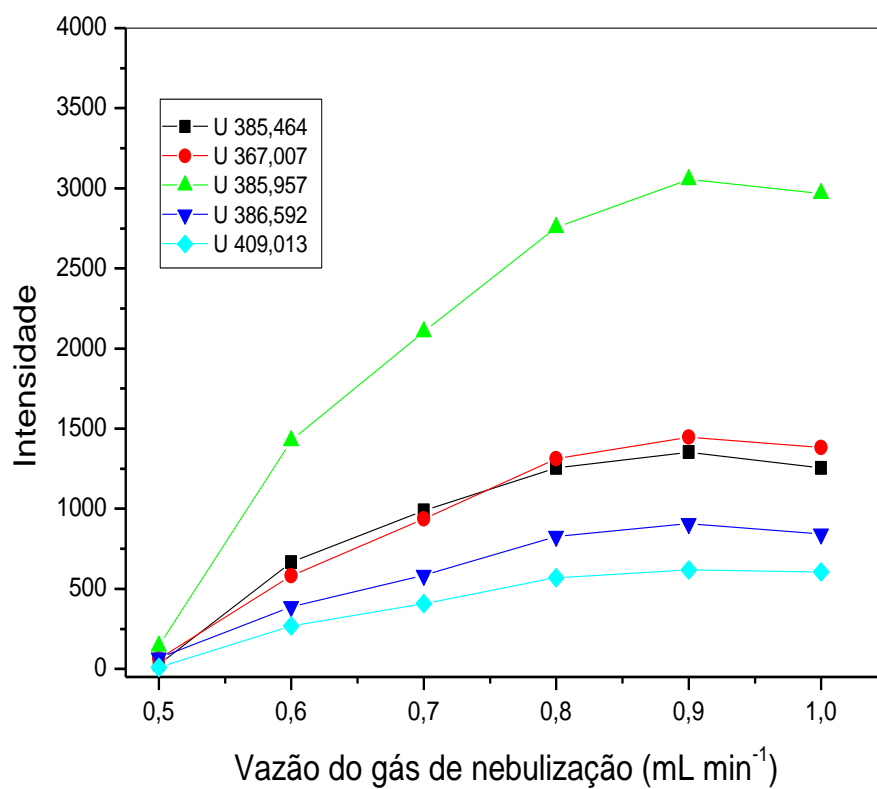


Figura 19: Estudo da vazão do gás de nebulização na presença de ácido nítrico.

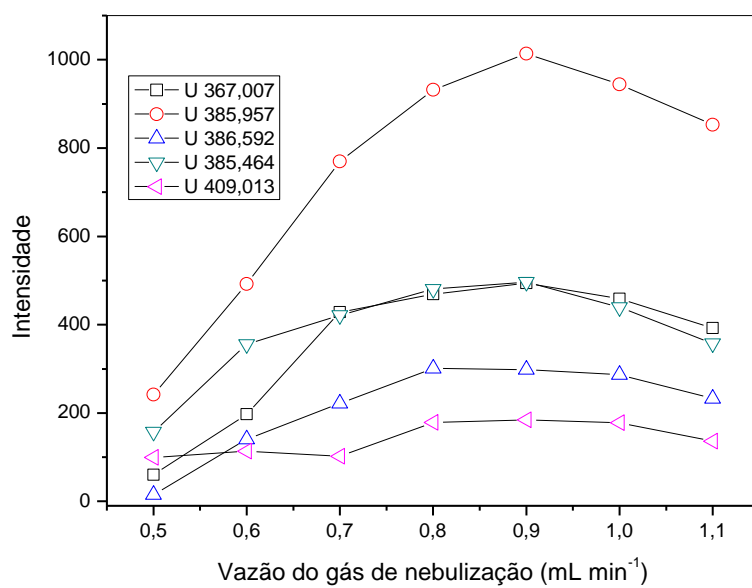


Figura 20: Estudo da vazão do gás de nebulização na presença de ácido clorídrico.

Ao encontrar o valor ótimo da vazão do gás de nebulização para o sistema de determinação de urânio na presença de ácido nítrico e clorídrico por ICP OES, todas as variáveis propostas inicialmente foram otimizadas. A Tabela 35 apresenta o intervalo das variáveis estudadas e os valores ótimos obtidos através dos planejamentos fatoriais e estudos univariados da vazão do gás de nebulização, quando os ácidos nítrico ou clorídrico estavam presentes na solução do analito introduzida no ICP OES.

Tabela 35: Condições otimizadas para a determinação de urânio por ICP OES empregando ácido nítrico ou clorídrico

Variáveis	Intervalo estudado	Valor otimizado	
		HNO ₃	HCl
Concentração de ácido (mol L ⁻¹)	0,5-2,0	1,25	0,5
Potência (kW)	1,1-1,3	1,3	1,3
Vazão (mL min ⁻¹)	0,5-1,0*	0,9	0,9

* No estudo da vazão do gás de nebulização na presença de HCl a faixa estudada foi de 0,5-1,1 mL min⁻¹.

3.4. Planejamento Doehlert

Geralmente, ao final dos experimentos de triagem, as variáveis significativas são selecionadas e uma metodologia de superfícies de respostas (MSR) pode ser executada para otimização do experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores [114].

Os resultados do planejamento fatorial mostraram que as variáveis vazão do gás de nebulização (V) e potência (P) nos níveis estudados para a determinação de urânio por ICP OES em 385,957 nm (em meio de ácido nítrico) necessitam de uma otimização final. Embora as considerações feitas em relação à potência não exceder

1,3 kW devido à diminuição da vida útil do equipamento, um planejamento Doehlert foi realizado ampliando-se o domínio experimental usado no planejamento fatorial para as duas variáveis a fim de verificar a região que apresenta maior sinal analítico. Os valores reais, codificados e as respostas obtidas como intensidade da linha de emissão de urânio em 385,957 nm estão apresentados na Tabela 36.

Tabela 36: Matriz de Doehlert e seus níveis codificados, valores reais e respostas obtidas como intensidade da linha de emissão de urânio, em 385,957 nm, em HNO₃

Exp.	Variáveis codificadas		Variáveis reais		Resposta
	Vazão	Potência	Vazão L min ⁻¹	Potência (kW)	385,957
1	1	0	1,1	1,3	1235,294
2	0,5	0,866	1,0	1,4	1385,534
3	-1	0	0,7	1,3	902,5570
4	-0,5	-0,866	0,8	1,2	1075,280
5	0,5	-0,866	1,0	1,2	1188,096
6	-0,5	0,866	0,8	1,4	1145,753
7	0	0	0,9	1,3	1360,423
8	0	0	0,9	1,3	1355,749
9	0	0	0,9	1,3	1358,508

Os dados obtidos na realização dos nove experimentos que compõem a matriz de Doehlert geraram a superfície de resposta e o gráfico da curva de nível apresentados na Figura 21. Essa superfície de resposta pode ser descrita pela Equação 2, a qual ilustra a relação entre a vazão do gás de nebulização (V), a potência (P) e a resposta analítica (intensidade da linha emissão de urânio em 385,957 nm). Os valores ótimos no planejamento Doehlert para as duas variáveis estudadas, indicados pelo software Statistica 7.0, estão disponíveis na Tabela 37.

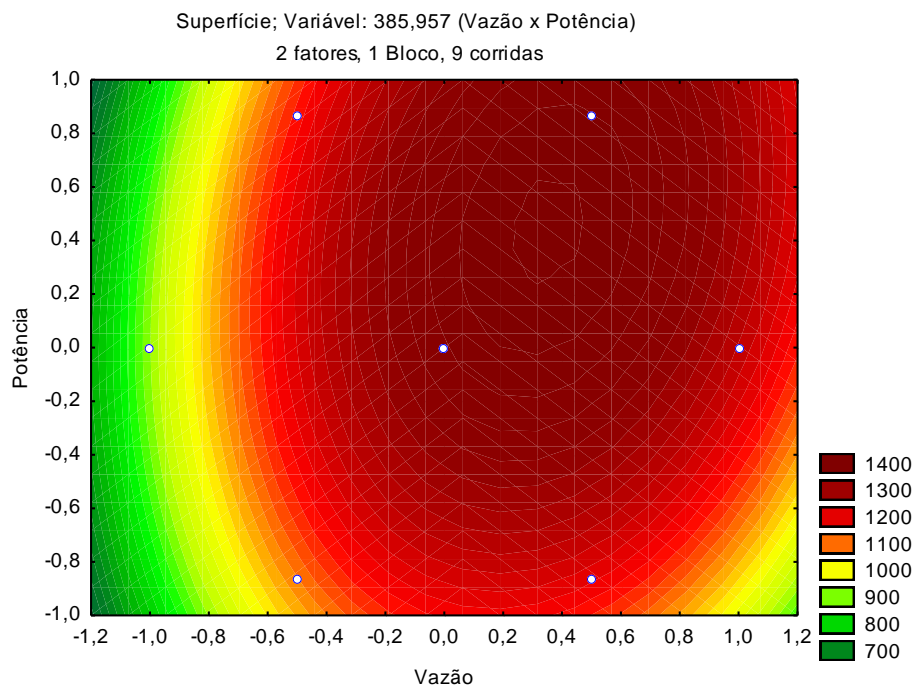
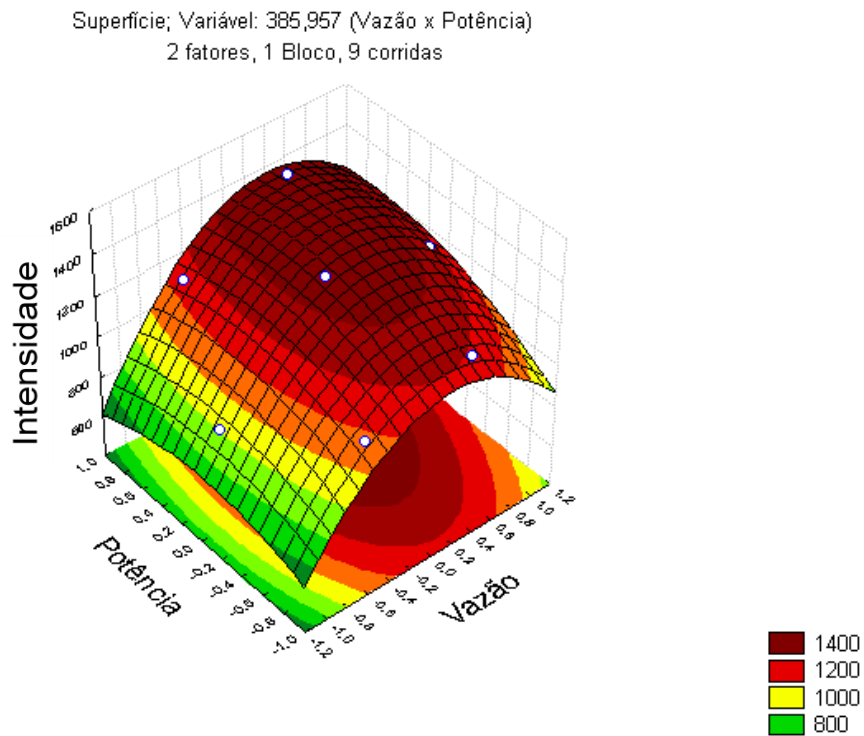


Figura 21: (a) superfície de resposta e (b) curva de níveis, obtidas a partir dos resultados da Tabela 36 para a otimização de (V) e (P), tendo-se como resposta analítica a intensidade de emissão da linha de urânio em 385,957 nm.

$$I = 1358,2 + 84,8 (V) + -72,3 (V)^2 + 67,0 (P) + -87,2 (P)^2 + 31,7 (V)(P) \text{ Equação (2)}$$

Tabela 37: Valores mínimos, máximos e críticos para o planejamento Doehlert

Variáveis	Valor mínimo estudado	Valor crítico	Valor máximo estudado
Vazão (L min ⁻¹)	0,7	0,97	1,1
Potência (kW)	1,2	1,35	1,4

Os valores ótimos encontrados para as variáveis, tanto para o planejamento fatorial e estudo univariado da vazão do gás de nebulização bem como os valores críticos encontrados no planejamento Doehlert são concordantes entre si, com uma pequena variação positiva nos valores encontrados no planejamento Doehlert. Os valores obtidos no planejamento fatorial e no estudo univariado da vazão do gás de nebulização (Tabela 35, página 93) serão adotados como as melhores condições instrumentais para a determinação de urânio por ICP OES em virtude da estabilidade, robustez e preservação do equipamento, quando os valores de potência obedecem à recomendação do fabricante.

3.5. Efeito de outros elementos na determinação de urânio por ICP OES

Diversos autores têm reportado a interferência de cálcio e ferro na determinação de urânio por ICP OES (ver introdução do Capítulo 2). Portanto, a fim de avaliar o comportamento destes elementos na determinação de urânio foi realizada uma investigação detalhada para cálcio e ferro nas cinco linhas de emissão de urânio escolhidas. Além disso, uma solução multielementar foi empregada para a avaliação da interferência de outros elementos na determinação de urânio.

A influência de cálcio na determinação de 1,0 mg L⁻¹ de urânio por ICP OES foi avaliada através da medida de intensidades das linhas de emissão de urânio na presença de 0,0, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ de cálcio, empregando as condições otimizadas da Tabela 35, para HNO₃. As Figuras 22-23 mostram o comportamento

das linhas de emissão de urânio em relação à crescente concentração de cálcio na solução. O efeito da interferência de cálcio nas linhas de emissão de urânio foi avaliado em todas as linhas e em cada linha de emissão individual.

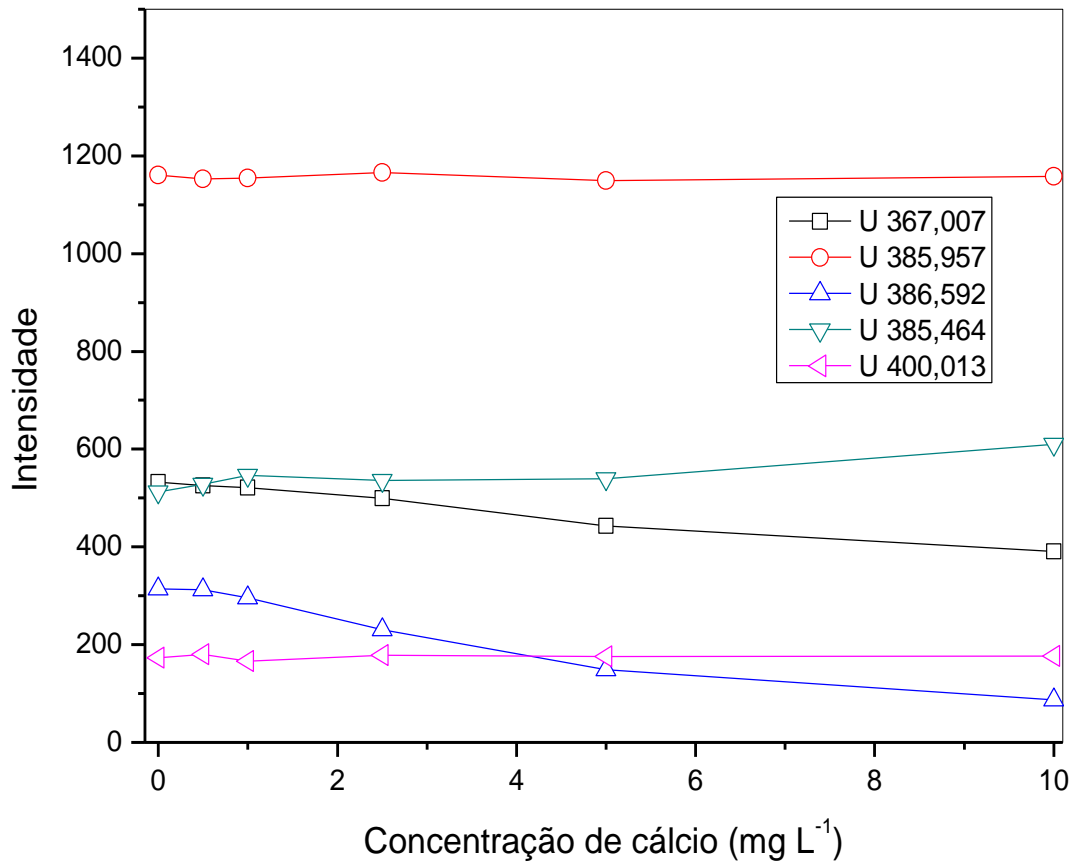


Figura 22: Influência da concentração de cálcio na determinação de urânio.

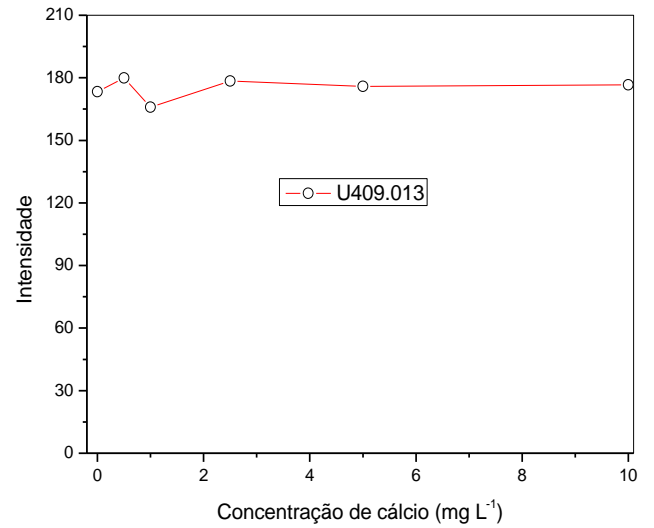
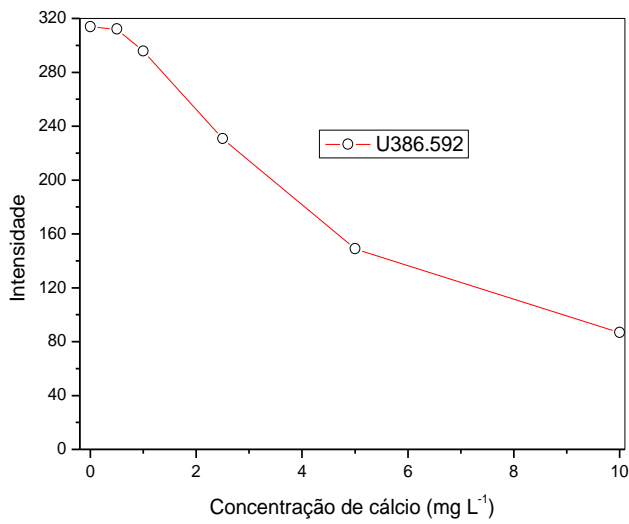
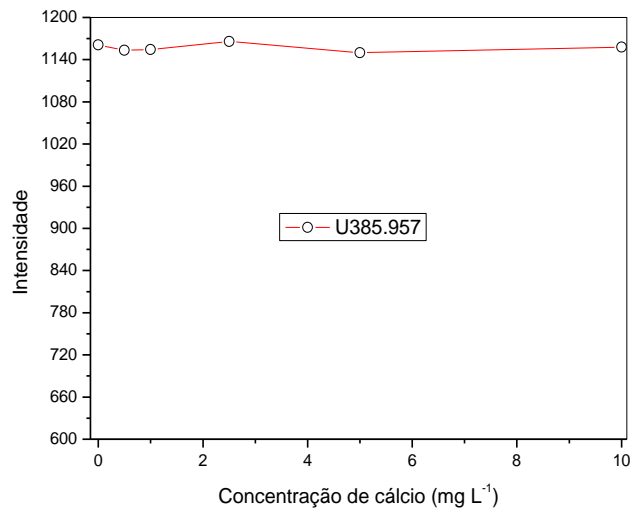
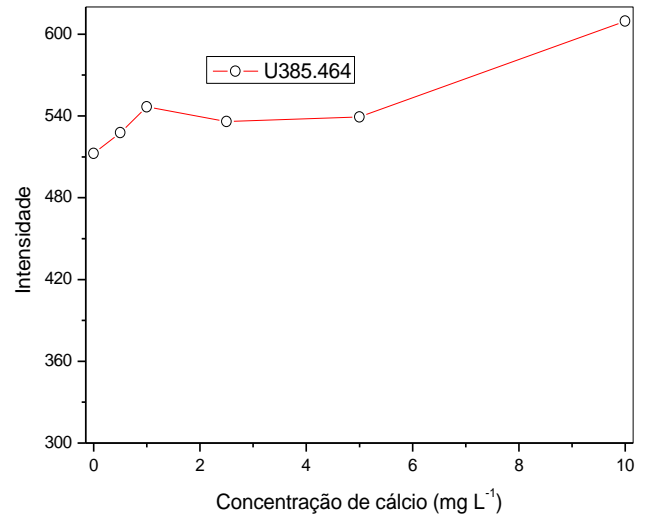
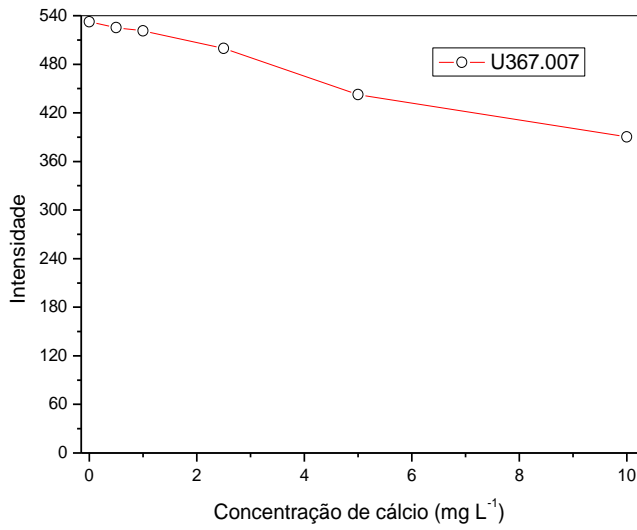


Figura 23: Influência da concentração de cálcio em cada linha de emissão de urânio.

A análise das Figuras 22-23 mostra que o aumento da concentração de cálcio na determinação de urânio causa interferência negativa para as linhas de emissão 367,007 nm e 386,592 nm. A interferência foi constatada pela variação das intensidades das linhas de emissão de urânio em mais de 5%. Para a linha 385,464 nm ocorreu uma interferência positiva nos valores das intensidades.

As linhas em 385,957 nm e 409,013 nm não apresentaram variação acima de 5% no valor das intensidades, portanto, urânio pode ser determinado quando cálcio estiver presente em concentrações inferiores a 10 mg L⁻¹. Para a determinação de urânio onde as concentrações deste elemento são superiores a 10 mg L⁻¹, novos estudos devem ser realizados.

O mesmo estudo realizado para o cálcio foi executado para o ferro. As Figuras 24-25 mostram o comportamento das linhas de emissão de urânio em relação à crescente concentração de ferro na solução. O efeito da interferência de ferro nas linhas de emissão de urânio foi avaliado em todas as linhas e em cada linha de emissão individual.

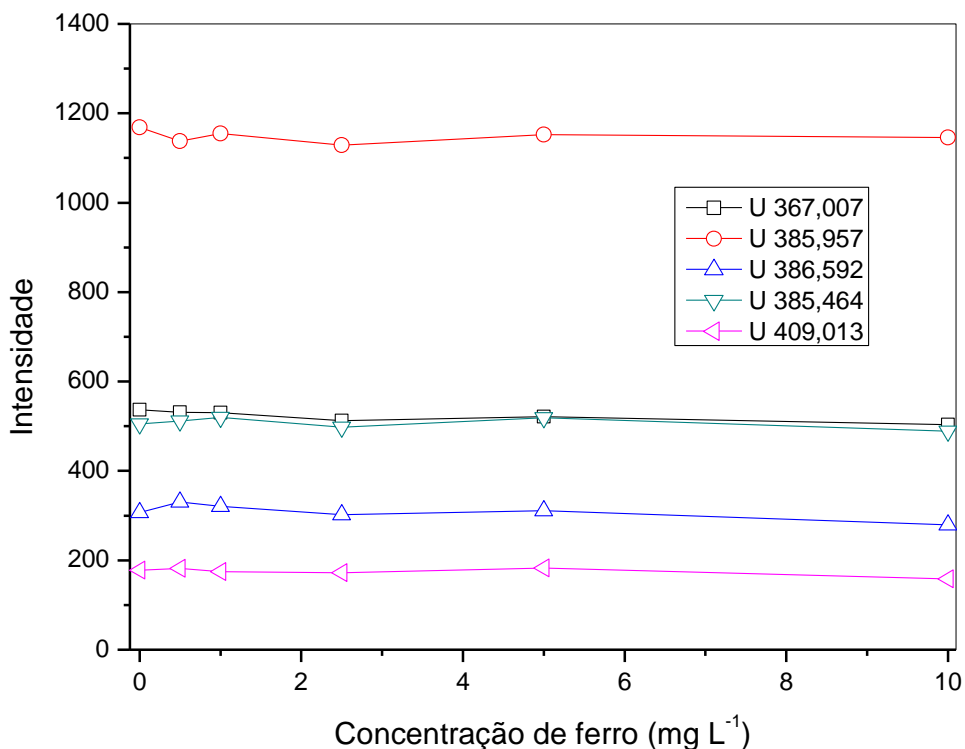


Figura 24: Influência da concentração de ferro na determinação de urânio.

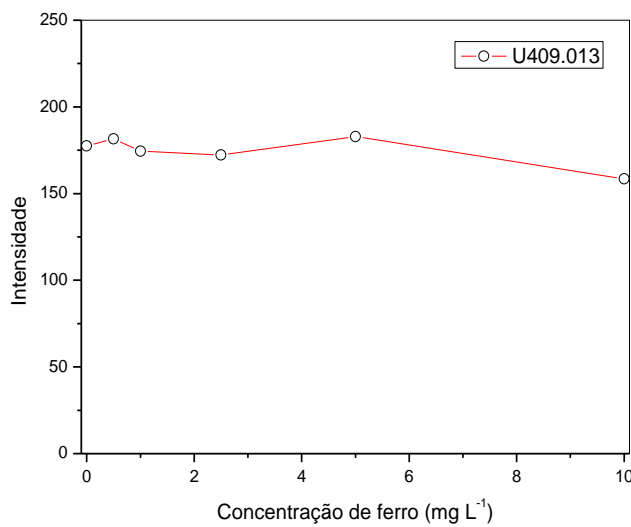
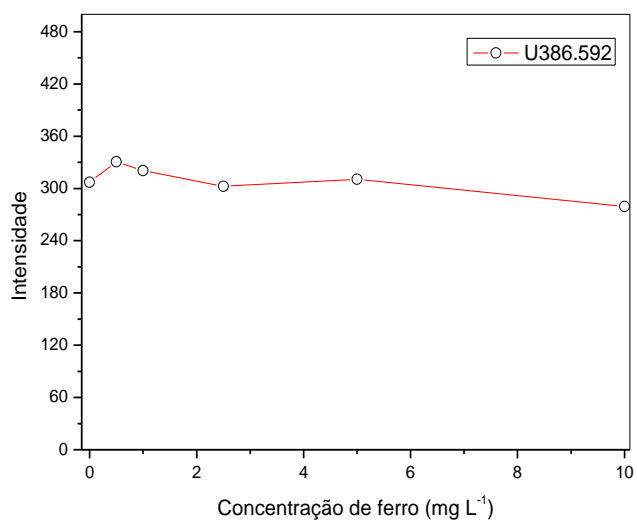
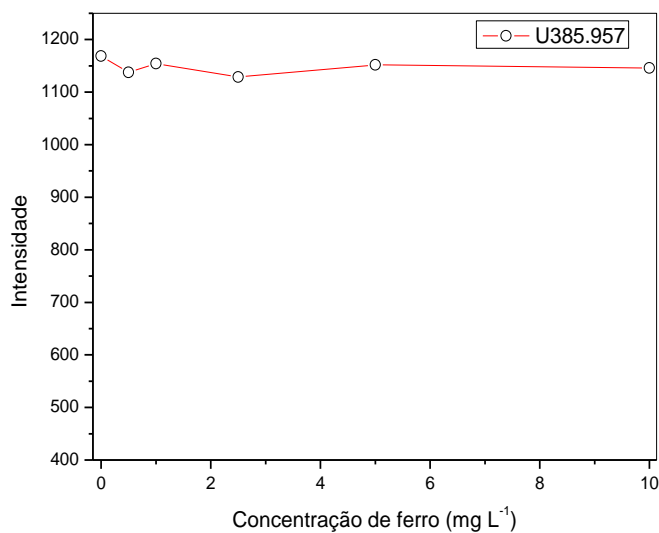
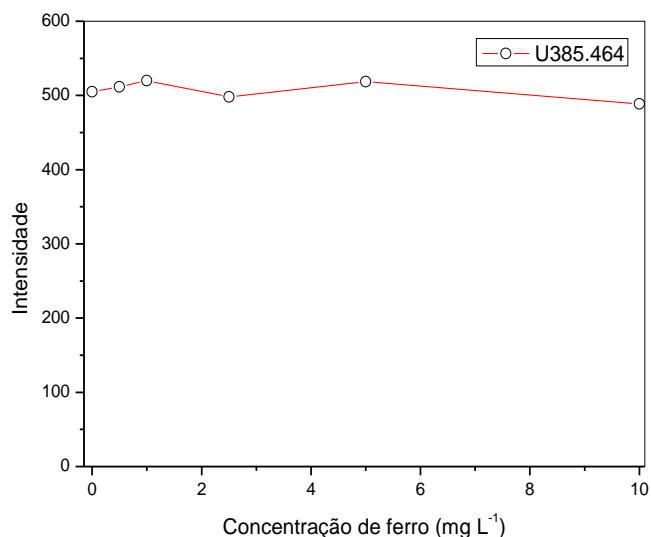
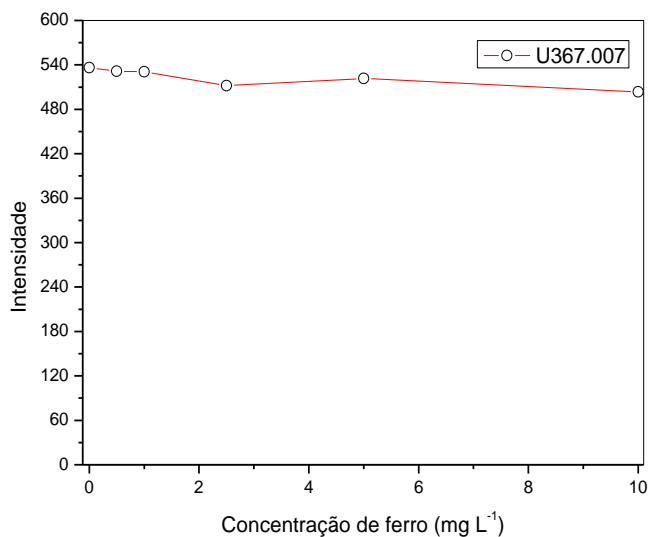


Figura 25: Influência da concentração de ferro em cada linha de emissão de urânio.

As Figuras 24-25 mostram que o aumento da concentração de ferro na determinação de urânio não afeta as intensidades das linhas de urânio acima de 5% quando o mesmo está presente em concentrações inferiores a 10 mg L⁻¹. Desta forma, urânio pode ser determinado na presença de ferro, desde que as concentrações deste elemento não exceda 10 mg L⁻¹; para a determinação de urânio em concentrações superiores, novos estudos devem ser realizados.

A influência dos elementos alumínio, bário, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel, chumbo, antimônio, zinco e vanádio (concentração equivalente à concentração da solução multielementar) foi avaliada através da medida de intensidade das linhas de urânio a partir de duas soluções de urânio com concentração de 1,0 mg L⁻¹, preparadas para apresentar concentrações finais de 0,50 e de 1,0 mg L⁻¹ da solução multielementar, respectivamente. A Tabela 38 apresenta o comportamento das linhas de emissão de urânio na presença desses íons.

Tabela 38: Avaliação do efeito dos íons alumínio, bário, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel, chumbo, antimônio zinco e vanádio na determinação de urânio por ICP OES. A concentração nas soluções foi de 1,0 mg L⁻¹

Linhas de emissão	Concentração de SM	Recuperação	Concentração de SM	Recuperação
	0,5 mg L ⁻¹	(%)	1,0 mg L ⁻¹	(%)
367,007	0,982 ± 0,009	98,2	0,982 ± 0,004	98,2
385,957	0,999 ± 0,001	99,9	0,996 ± 0,032	99,6
385,464	1,006 ± 0,010	100,6	0,900 ± 0,010	90,0
386,592	1,004 ± 0,008	100,4	0,983 ± 0,006	98,3
409,013	0,947 ± 0,012	94,7	1,006 ± 0,011	100,6

SM = solução multielementar.

Os íons componentes da solução multielementar nas concentrações de 0,5 e 1,0 mg L⁻¹ não causaram interferência significativa na determinação de urânio, exceto para a linha 385,464 nm que apresentou uma variação de 10%, mas esta variação pode ser considerada aceitável para determinações utilizando ICP OES. Concentrações maiores que 1,0 mg L⁻¹ não foram estudadas porque nas amostras

de água a concentração dos elementos concomitantes geralmente não ultrapassa essa faixa de concentração.

Os resultados obtidos mostraram que os elementos estudados não afetam a intensidade de emissão das linhas de urânio sob as condições estabelecidas para as cinco linhas de urânio observadas.

3.6. Parâmetros analíticos e validação do método para a determinação de urânio por ICP OES

3.6.1. Curva analítica e coeficiente de correlação

A curva analítica foi construída a partir das intensidades líquidas das soluções padrão de urânio com concentração variando no intervalo de 0,03-5,0 mg L⁻¹, empregando as condições ótimas da Tabela 35. As curvas foram construídas na presença dos ácidos nítrico e clorídrico. As equações das curvas analíticas e os coeficientes de correlação para cada linha de emissão de urânio para os dois tipos de ácidos estão apresentados na Tabela 39.

Tabela 39: Equações das curvas analíticas e coeficientes de correlação para a determinação de urânio por ICP OES na presença de ácido nítrico e clorídrico

	Linha de urânio (nm)	Equação da curva analítica	Coeficiente de correlação (r)
Ácido nítrico			
	367,007	$Y = 613,75 \times C + 41,87$	0,9999
	385,464	$Y = 567,27 \times C + 69,27$	0,9999
	385,957	$Y = 1279,96 \times C + 113,28$	0,9999
	386,592	$Y = 396,469 \times C + 21,72$	0,9999
	409,013	$Y = 228,06 \times C + 47,789$	0,9999
Ácido clorídrico			
	367,007	$Y = 492,478 \times C + 6,7153$	0,9995
	385,464	$Y = 491,236 \times C - 8,8437$	0,9996
	385,957	$Y = 1095,996 \times C + 8,605$	0,9999
	386,592	$Y = 299,9164 \times C + 0,412$	0,9977
	409,013	$Y = 171,931 \times C - 14,953$	0,9993

3.6.2. Limites de detecção e de quantificação

O limite de detecção (LD) é um importante parâmetro analítico que designa o valor mínimo detectável para o analito. Em outras palavras, o LD é uma medida para que a concentração ou massa do analito, quando excedida, permita afirmar com uma determinada certeza estatística que o urânio presente na amostra é maior do que na solução do branco [84]. Melhorar o LD para a determinação de urânio por ICP OES é um desafio, visto que a concentração de urânio em amostras ambientais geralmente está abaixo dos LD encontrados para esta técnica e a determinação direta deste elemento é muito importante em função da sua elevada toxicidade química e radiológica aos seres humanos.

O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito que pode ser determinada quantitativamente com confiabilidade estatística de 95% de probabilidade.

Conforme os parâmetros operacionais preestabelecidos para determinação de urânio por ICP OES, foram obtidas as seguintes características analíticas para o método proposto: a razão entre a intensidade do sinal líquido e do sinal de fundo (SBR), a concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC), o LD e o LQ. Os mesmos foram calculados de acordo com as Equações 3-7 [134].

$$BEC = I_{branco} / m \quad \text{Equação (3)}$$

A Equação 3 também pode ser escrita como:

$$BEC = C_{analito} / SBR \quad \text{Equação (4)}$$

em que:

m - coeficiente angular da curva analítica;

I_{branco} - intensidade do branco;

$C_{analito}$ - concentração do analito; e

SBR - razão sinal analito / sinal de fundo.

Assim,

$$SBR = \frac{(I_{analítico} - I_{branco})}{I_{branco}} \quad \text{Equação (5)}$$

Tem-se que:

$I_{analítico}$ – intensidade do sinal analítico;

I_{branco} – intensidade do sinal do branco,

O LD e o LQ foram calculados conforme as Equações 6-7, respectivamente [135].

$$LD = 3 \times RSD \times BEC \quad \text{Equação (6)}$$

$$LQ = 10 \times RSD \times BEC \quad \text{Equação (7)}$$

sendo que,

RSD_{branco} – desvio padrão relativo da solução branco (n=10).

A Tabela 40 apresenta o RSD, SBR, BEC, LD e LQ para a determinação de urânio por ICP OES na presença de ácido nítrico ou clorídrico.

Tabela 40: Figuras de mérito obtidas na determinação de urânio por ICP OES na presença de ácido nítrico ou clorídrico

Tipo de ácido	Linhas de emissão	367,007 nm	385,464 nm	385,957 nm	386,592 nm	409,013 nm
Ácido nítrico						
	SRD	0,5220	0,1590	0,1896	0,3545	0,2680
	SBR	55,703	16,363	61,460	12,954	4,444
	BEC	17,95	61,11	16,27	77,19	225,02
	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	28,1	29,2	9,25	82,1	180,9
	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	93,7	97,2	30,8	273,6	603,0
Ácido clorídrico						
	SRD	1,038	0,207	0,232	0,373	0,249
	SBR	50,33	9,00	39,48	10,70	1,91
	BEC	19,87	111,06	25,33	93,43	523,58
	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	61,9	69,0	17,6	104,6	390,9
	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	206,3	230,2	58,7	348,7	1303,1

Na presença de ácido nítrico, a linha de emissão de urânio que apresentou melhor desempenho analítico em relação à sensibilidade foi a 385,957 nm, com LD e LQ de 9,3 e 30,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Além disto, esta linha foi a que apresentou o menor valor do BEC. A linha em 409,013 nm foi a que apresentou menor sensibilidade, com LD e LQ de 180 e 603,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na presença de ácido clorídrico o comportamento das linhas de emissão não foi diferente e para 385,957 nm o LD e o LQ foram 17,6 e 58,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A linha 409,013 nm foi a que apresentou menor sensibilidade, com LD e LQ de 390,9 e 1303,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Mais uma vez é possível constatar que a presença de HNO_3 confere melhor sensibilidade ao sistema, alcançando LD e LQ cerca de duas vezes menores, para todas as linhas.

A linha de emissão 385,957 nm foi a mais promissora na determinação de urânio por ICP OES visto que a mesma apresenta menores interferências bem como possui os menores valores do BEC, LD e LQ.

3.6.3. Avaliação da precisão

A precisão do método mede o grau de incerteza de um resultado analítico ocasionada pela dispersão das respostas instrumentais e o uso dos valores estimados da equação de calibração. A precisão pode ser expressa pelo desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) o qual é calculado pela divisão do desvio padrão de várias medidas de uma dada concentração (S_c) pelo valor da média da concentração determinada (C) (geralmente expresso como porcentagem), Equação 8 [115].

$$RSD\% = \left\{ \frac{S_c}{C} \right\} \times 100 \quad \text{Equação (8)}$$

O estudo de precisão realizado neste trabalho foi a repetibilidade (precisão determinada intra-análise). A repetibilidade indica a concordância dos resultados individuais obtidos pelo mesmo método sob as condições (operador, equipamentos, laboratórios, etc.) em um curto período de tempo.

A repetibilidade para a determinação de urânio foi calculada através da Equação 8. O desvio padrão foi obtido de dez determinações das soluções contendo 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de urânio em uma única análise. A precisão encontrada para os padrões de urânio com concentração de 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ácido nítrico e clorídrico estão apresentados na Tabela 41.

Tabela 41: Avaliação da precisão na determinação de urânio por ICP OES na presença de ácido nítrico e de clorídrico

Tipo de ácido	Linhas de emissão (nm)	Coeficiente de variação (%)	
		500 $\mu\text{g L}^{-1}$	1000 $\mu\text{g L}^{-1}$
Ácido nítrico			
	367,007	3,3	1,9
	385,464	5,1	2,7
	385,957	2,2	1,5
	386,592	5,2	2,8
	409,013	7,4	6,5
Ácido clorídrico			
	367,007	3,8	2,8
	385,464	3,8	2,7
	385,957	2,1	2,0
	386,592	7,1	5,6
	409,013	6,5	8,7

Os dois ácidos proporcionaram precisão aceitáveis para a determinação de urânio empregando ICP OES. Com exceção das linhas de emissão em 409,013 nm e 386,592 nm (em ácido clorídrico), onde o coeficiente de variação oscilou na faixa de 5,6-8,7%, a precisão das análises foi menor que 5,2% para soluções de urânio nas concentrações de 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. De acordo com os resultados obtidos, a determinação de urânio por ICP OES em ácido nítrico confere maior precisão para as análises.

3.6.4. Avaliação da exatidão

A exatidão de um método é definida como a diferença entre o valor determinado experimentalmente e o valor verdadeiro, através de material de referência certificado ou comparação das medidas com outros métodos. Neste trabalho, a exatidão do procedimento foi confirmada pela análise de duas amostras de água certificada pelo Programa Nacional de Inter-comparação de Resultados de Análises de Amostra Ambiental (2004) fornecidas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear do Brasil. Os resultados são mostrados na Tabela 42.

Tabela 42: Determinação de urânio em material de referência de laboratório (n=3), na presença de ácido nítrico e de clorídrico

Tipo ácido	Linhas	Valor de referência	Valor de referência
		$284 \pm 45 \mu\text{g L}^{-1}$	$240 \pm 36 \mu\text{g L}^{-1}$
	λ (nm)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ácido nítrico	367,007	196 ± 19	164 ± 16
	385,957	252 ± 11	218 ± 14
	385,464	294 ± 11	229 ± 22
	386,592	107 ± 27	<LQ
	409,013	<LQ	<LQ
Ácido clorídrico	367,007	239 ± 12	$167,0 \pm 22$
	385,957	261 ± 2	$214,0 \pm 10$
	385,464	280 ± 20	$226,0 \pm 43$
	386,592	<LQ	<LQ
	409,013	<LQ	<LQ

<LQ valor de referência abaixo do limite de quantificação.

Intervalo de confiança 95%.

Para comparar os valores obtidos na determinação de urânio na amostra fornecida pela CNEN com os valores discriminados pela inter-comparação laboratorial da CNEN foi realizado o teste *t* de *Student*. Este teste é realizado para comparar uma média experimental com outra média com valor conhecido, na qual apresenta tamanhos diferentes e variâncias diferentes (por se tratar de uma amostra de inter-comparação, no mínimo 10 medidas foram realizadas para a obtenção das concentrações de urânio). A comparação foi feita calculando o valor de *t* e

comparando com um valor de t tabelado, no nível de 95% de confiança. Se o t calculado for menor que o t tabelado, não há diferença significativa entre os resultados. O valor de t calculado e o grau de liberdade foram obtidos através das Equações 9 e 10. Na tabela 43 estão apresentados os valores de t e, através destes é possível verificar que apenas as linhas 385,957 nm e 385,464 nm não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança. Este efeito pode ser observado tanto para a presença de ácido nítrico como para ácido clorídrico.

Tabela 43: Resultado do teste t para avaliação dos dados da Tabela 42

Tipo ácido	Linhas	* $t_{\text{calculado}}$	** $t_{\text{calculado}}$	* t_{tabelado}	** t_{tabelado}
Ácido nítrico	367,007	3,60	3,86	2,18	2,18
	385,957	1,38	1,17	2,20	2,18
	385,464	0,43	0,53	2,20	2,26
Ácido clorídrico	367,007	1,93	3,46	2,20	2,26
	385,957	1,02	1,39	2,26	2,20
	385,464	0,16	0,48	2,18	2,57

* $t_{\text{calculado}}$ para o valor de referência $284 \pm 45 \mu\text{g L}^{-1}$.

** $t_{\text{calculado}}$ para o valor de referência $240 \pm 36 \mu\text{g L}^{-1}$.

Limite de confiança de 95%. $n_{\text{medida}} = 4$, $n_{\text{valor de referência}} = 10$.

$$t = \frac{\bar{X}_m - X_r}{\sqrt{\frac{s_m^2}{n_m} + \frac{s_r^2}{n_r}}} \quad \text{Equação (9)}$$

$$Gf = \frac{(s_m^2/n_m + s_r^2/n_r)^2}{\frac{(s_m^2/n_m)^2}{(n_m - 1)} + \frac{(s_r^2/n_r)^2}{(n_r - 1)}} \quad \text{Equação (10)}$$

onde: \bar{X}_m é o valor médio das determinações de urânio no material de referência de laboratório por ICP OES, X_r é o valor indicado pela CNEN, s_m é o desvio padrão de \bar{X}_m , s_r é o desvio padrão de X_r , n_m é o número determinações do material de

referência de laboratório por ICP OES e n_r o número de determinações do material de referência de laboratório feito pela CNEN.

A validação do método proposto também foi verificada através da comparação com outras técnicas analíticas (a saber: ICP-MS e espectrofotometria com caminho óptico longo), onde o teor de urânio foi medido em uma amostra de água subterrânea (PC 20) apresentando boa concordância entre os valores obtidos. O resultado encontra-se na Tabela 44.

Tabela 44: Avaliação da exatidão do método proposto através da comparação com outras técnicas analíticas na determinação de urânio em amostra de água subterrânea. $n=4$

Amostra	Urânio ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Método proposto (385,957 nm)	ICP-MS	Espectrofotometria com caminho óptico longo
Água subterrânea	64 ± 17	60 ± 12	$60 \pm 2,8$

3.6.5. Recuperação de urânio em água de potável

Os valores das recuperações de urânio em amostra de água coletada direto da torneira do laboratório que se encontram na Tabela 45 foram calculados da seguinte forma: $R (\%) = \{(C_m - C_{\text{urânio}})/m\} \times 100$, onde C_m é o valor da concentração de urânio em uma amostra na qual foi feita adição de analito (concentração encontrada na solução), $C_{\text{urânio}}$ é o valor da concentração de urânio em uma amostra sem adição, e m é a quantidade de urânio adicionado.

Tabela 45: Resultados obtidos na determinação de urânio em amostra de água de potável, em meio de ácido nítrico. n=4

Linhas	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
385,464	0	< LQ	-
	100	18,4	18,4
	250	186,6	74,6
	500	396,8	79,4
	1000	849,9	85,0
385,957	0	< LQ	-
	50	53,9	107,8
	100	112,9	112,9
	250	263,6	105,4
	500	486,5	97,3
	1000	973,4	97,3

As linhas de emissão de urânio em que o LQ foi superior a concentração de urânio do material de referência de laboratório ou que houve diferença significativa entre o valor encontrado e o valor de referência não foram avaliadas no teste de recuperação. A linha 385,464 nm não apresentou boa recuperação para urânio em água potável (recuperação na faixa de 18,4-85,0%). Este comportamento pode estar associado à presença de interferentes contidos na água. Para a linha de emissão em 385,957 nm, a recuperação de urânio variou no intervalo de 97,3-112,9%. Essa variação é aceitável para determinações de urânio empregando ICP OES. Levando em consideração a boa recuperação e as melhores características analíticas que as demais (BEC, LD e LQ), a linha 385,957 nm foi escolhida para a determinação de urânio em estudos posteriores.

O comportamento das linhas de urânio, na presença de ácido clorídrico também foi estudado para avaliar a recuperação de urânio no teste de adição. Novamente só foram avaliadas as linhas que foram significativas na avaliação da exatidão através do material de referência de laboratório. A linha 385,464 nm apresentou recuperação na faixa de 88,2-102,1 e a linha 385,957 nm recuperação na faixa de 85,9-93,1 (Tabela 46).

Tabela 46: Resultados obtidos na determinação de urânio em água potável na presença de ácido clorídrico. n=4

Linhas	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
385,464	0	< LQ	-
	100	< LQ	-
	250	220,4	88,2
	500	510,4	102,1
	1000	922,8	92,3
385,957	0	< LQ	-
	100	90,6	90,6
	250	212,4	85,9
	500	465,4	93,1
	1000	902,6	90,3

3.6.6. Aplicação do método

Dentre os ácidos estudados, o que apresentou os melhores efeitos referentes à sensibilidade do método na determinação de urânio por ICP OES foi o ácido nítrico. Desta forma, o mesmo foi escolhido para a quantificação de urânio em amostras reais. A linha de emissão de urânio 385,957 nm foi a que apresentou a melhor desempenho analítico, a saber: BEC, LD, LQ, precisão, exatidão, recuperações e ausência de interferência espectral. Desta forma, a mesma foi escolhida para a determinação de urânio em amostras de águas e efluentes provenientes da cidade de Caetité com a finalidade de avaliar se o teor de urânio está dentro das normas estabelecidas pela legislação brasileira. Os resultados para a determinação de urânio por ICP OES em amostras de águas e efluentes encontram-se na Tabela 47.

Tabela 47: Determinação de urânio por ICP OES (385,957 nm), em amostras de água e efluentes coletados na INB e na cidade de Caetité-BA. n = 4

Amostra	Localização	Concentração de urânio ($\mu\text{g L}^{-1}$)
E003C	Dentro de INB	127 \pm 45
E003D	Dentro da INB	58 \pm 16
PC20	Dentro da INB	64 \pm 17
LR022	Proximidades da INB	< LQ
Água de poço	Praça Tancredo Neves - Centro	< LQ
Água potável	Praça da Catedral - Centro	< LQ
Água potável	Praça do Mercado - Centro	< LQ
Água potável	Rua Tancredo Neves - Centro	< LQ
Água potável	Rua Novo Horizonte - Centro	< LQ
Água potável	Rua São João - Centro	< LQ
Água potável	Rua orlando Alves Silva – Santa Rita	< LQ
Água potável	Rua São Vicente – São Vicente	< LQ
Água potável	Rua 9 de maio – Santa Rita	< LQ
Água potável	Rua Gov. Juraci Magalhães – Centro	< LQ
Água potável	Avenida Santana - centro	< LQ

LQ = 30,8 $\mu\text{g L}^{-1}$

O método analítico proposto apresentou-se como uma boa alternativa para a determinação de urânio em amostras de efluentes industriais, devido à concentração de urânio nesse tipo de amostra ser elevada. No entanto, para a determinação de urânio em água potável o método deve ser aplicado apenas como uma avaliação preliminar da concentração do elemento, visto que o limite máximo permitido para urânio, estabelecido pelo CONAMA [40], é de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ e neste método o LQ foi de 30,8 $\mu\text{g L}^{-1}$. Contudo pode se utilizar o bom senso para interpretar os resultados obtidos. Para valores acima do LQ, a amostra estará imprópria para consumo, no intervalo entre 9,2 e 30,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ (LD e LQ, respectivamente) uma técnica mais sensível deve ser utilizada ou uma etapa de pré-concentração deve ser incorporada ao método e para valores abaixo de 9,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ a amostra está apta para o consumo.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A otimização multivariada das condições operacionais permitiu uma rápida avaliação estatística do efeito da natureza do ácido, concentração do ácido, potência de radiofrequência e da vazão do gás de nebulização na determinação de urânio por ICP OES empregando um espectrômetro com vista axial. O processo de otimização demonstrou a grande influência da vazão do gás de nebulização e da potência na intensidade das linhas de emissão durante a determinação de urânio por ICP OES. A potência empregada foi a máxima possível, no entanto o valor ótimo não foi utilizado devido a limitações instrumentais.

Dentre os tipos de ácidos estudados, o ácido nítrico foi o que proporcionou maior intensidade das linhas de emissão com menor BEC, conferindo ao sistema melhor desempenho analítico que os outros ácidos. Desta forma, este tipo de ácido deve ser empregado devido à melhor sensibilidade e menores interferências de cálcio, ferro e outros elementos.

A presença de ácido acético na solução padrão de urânio proporcionou desempenho semelhante ao do ácido nítrico. No entanto, as intensidades das linhas de emissão de urânio foram um pouco menores.

O ácido clorídrico apresentou o pior desempenho analítico para a determinação de urânio por ICP OES. Entretanto, o mesmo foi escolhido para estudo devido ao material de referência de laboratório fornecido pela CNEN estar na presença do mesmo.

Dentre as cinco linhas estudadas, a linha em 385,957 nm foi a que proporcionou o melhor desempenho analítico na determinação de urânio, possibilitando alcançar menores limites de detecção e quantificação, menor BEC e menores interferências de outros elementos. Portanto, dentre as linhas de emissão de urânio estudadas, a linha em 385,957 nm é a que apresenta as melhores características analíticas para a determinação de urânio por ICP OES.

O método proposto foi aplicado com sucesso para a determinação de urânio em amostras de águas e efluentes industriais por ICP OES, empregando a linha 385,957 nm.

CAPÍTULO 3

**DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS NATURAIS
EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISES EM FLUXO E
ESPECTROFOTOMETRIA COM CAMINHO ÓPTICO LONGO**

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS NATURAIS EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISES EM FLUXO E ESPECTROFOTOMETRIA COM CAMINHO ÓPTICO LONGO

1. INTRODUÇÃO

A espectrofotometria de absorção molecular na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma técnica instrumental largamente empregada em laboratórios de análises e pesquisas químicas, físicas, bioquímicas, farmacológicas, etc. Diversas vantagens contribuem para sua popularidade, dentre elas: baixo custo de aquisição e operação, robustez, fácil utilização e interpretação dos resultados, grande número de aplicações desenvolvidas e facilidade de automação [136, 137, 138, 139]. Além disso, esta técnica pode ser aplicada na quantificação direta de macromoléculas como proteínas e ácidos nucleicos ou na quantificação indireta de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas, através de reagentes cromogênicos seletivos [136].

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, a qual é a base matemática para medidas de absorção de radiação das amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. A lei de Lambert-Beer está representada na Equação 11.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_0 \cdot b \cdot C \quad \text{Equação (11)}$$

Tem-se que: A é a absorvância, I_0 é a intensidade radiação monocromática que incide na amostra e I a intensidade da radiação que emerge da amostra. O

símbolo ϵ_o representa o coeficiente de absorvidade molar, o qual é uma grandeza característica da espécie absorvente, b é o caminho óptico percorrido pela radiação e C é a concentração da espécie absorvente [138].

Na tentativa de melhorar a sensibilidade da espectrofotometria e possibilitar a determinação de várias espécies, em concentrações cada vez menores, muitas estratégias analíticas têm sido propostas para explorar a proporcionalidade dos termos da equação da lei de Lambert-Beer (Equação 11). É possível reunir alternativas para aumento de sensibilidade em três grupos distintos. Uma das formas refere-se ao uso de procedimentos para a formação de produtos com maiores absorvidades molares, dentre eles encontra-se a síntese de novos reagentes e a formação de agregados micelares. Outra possibilidade bastante comum são as técnicas que permitem a concentração da espécie a ser detectada prévia ou simultaneamente à detecção. Por fim, com o objetivo de explorar o termo b da Equação 11, encontram-se as estratégias para aumento do caminho óptico [137]. Essa ação possibilita o aumento do número de espécies absorventes que interagem com o feixe de radiação [139], tornando-se uma alternativa interessante para o aumento de sensibilidade na espectrofotometria.

Os requisitos ideais para construção de celas de caminho óptico longo a fim de satisfazer a proporcionalidade da lei de Lambert-Beer permitindo a detecção de baixas concentrações são: transmissão eficiente da radiação sem perdas durante o percurso ótico, correto acoplamento entre a cela e o equipamento e o consumo de pequeno volume de amostra [140].

Entretanto, o uso de celas construídas a partir de materiais convencionais, para aumentar o caminho óptico, aumenta a probabilidade do espalhamento de luz pela amostra e/ou ocasiona atenuação do feixe de radiação por processos de refração, reflexão e absorção. Estes efeitos elevam os ruídos e degradam o limite de detecção da técnica. Outra limitação para aumento do caminho óptico empregando celas convencionais é a necessidade do uso de grandes quantidades de amostras, que é um problema sério nas áreas biológicas e médicas, onde não é possível coletar grandes quantidades de amostras. Além disso, a baixa concentração dos analitos nos fluídos biológicos é um fator limitante para seu uso [136, 139, 141].

Estas limitações podem ser contornadas através da utilização de dispositivos que se comportam como guias de onda com núcleo líquido (LCW). Este tipo de cela é montado por tubos cujo índice de refração (n) é menor do que o índice de refração da solução, onde o feixe de radiação fica aprisionado dentro da cela sendo conduzido até o detector [136,141].

Para que sucessivas reflexões totais ocorram no processo de transmissão da radiação dentro da cela, sem perdas apreciáveis da intensidade, a lei de Snell deve ser obedecida (Equação 12), onde o ângulo incidente da luz não exceda o valor crítico expresso pela Equação 13 [142, 143, 144].

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_r \quad \text{Equação (12)}$$

$$\sin \theta_1 = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Equação (13)}$$

Tem-se que: n_1 é o índice de refração do líquido, n_2 é o índice de refração do tubo, θ_1 o ângulo de radiação incidente e θ_r o ângulo de refração.

No início do desenvolvimento do LCW, as celas eram feitas de vidros borossilicato ($n=1,47$) e para que a transmissão da radiação fosse bem sucedida, o n do solvente deveria ser maior que 1,47. Para tal feito, solventes orgânicos ou soluções altamente concentradas com um soluto inerte eram empregados para elevar o valor de n das soluções analisadas [141].

Fuwa et al. [142] testaram vários solventes orgânicos com n maior que o do material para o desenvolvimento de celas com caminho óptico longo (comprimentos no intervalo de 2-50 m), construídas à base de tubo de vidro (Pyrex). Além de melhorar a sensibilidade do método em relação à espectrofotometria convencional por cerca de 300-3000 vezes para fósforo, iodo, cobre e mercúrio, os trabalhos destes pesquisadores mostraram que, com n do solvente maior que o n do material, a transmissão da radiação dentro da cela era independente da sua forma e, assim, a

cela poderia ser produzida na forma de espiral, ou seja, enrolada, e ocuparia menos espaço do que uma cela de 50 metros na forma retilínea. A Figura 26 apresenta o comportamento de duas celas de 0,7 m (forma linear e enrolada) na presença de vários solventes orgânicos com n diferentes.

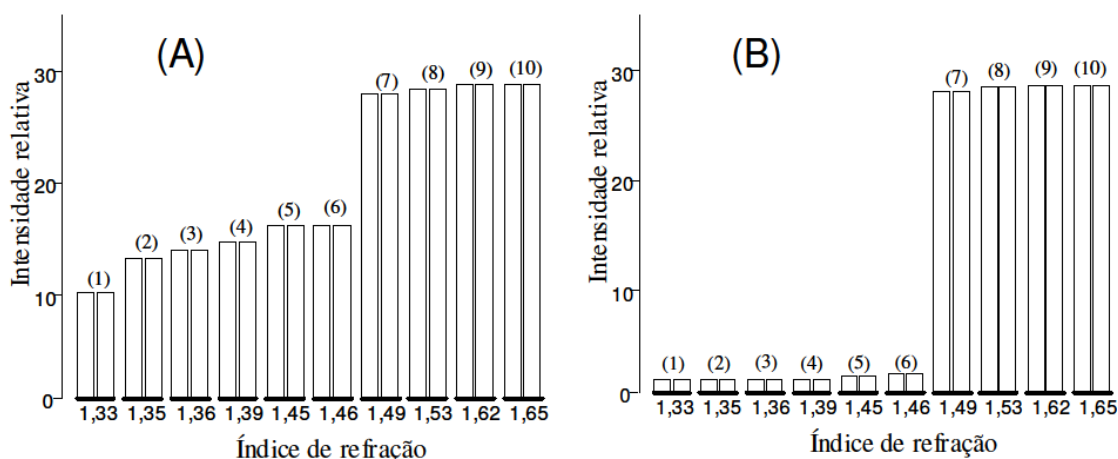


Figura 26: Eficiência de transmissão da radiação por um guia de ondas construído com tubos de vidro (0,7 m, 2 mm d.i.) com $n=1,47$, preenchidos com solventes de índice de refração distintos. (A) guia de onda linear; (B) guia de onda enrolado. Solventes empregados: (1) água; (2) acetona; (3) etanol; (4) n-butanol; (5) acetilacetona; (6) tetracloreto de carbono; (7) benzeno; (8) acetofenona; (9) dissulfeto de carbono; (10) 1-bromonaftaleno. Referência original [142]. Adaptado por [145].

A dificuldade para a confecção de um LCW que empregasse água como guia de onda e a demora para o desenvolvimento destas celas residiam no fato que poucos materiais apresentam o índice de refração menor que o da água e menos ainda os que eram quimicamente estáveis e inertes [146].

Em 1989, a Dupont[®] sintetizou uma série de compostos da família dos fluoropolímeros amorfos (Teflon[®] AF 1600, 1601 e 2400) com índices de refração na faixa de 1,29-1,31, portanto, menores que o índice de refração da água (1,33) [147, 148]. Nestas condições, toda a radiação proveniente do meio aquoso que incide nas paredes do capilar recoberto com estes polímeros, em ângulos maiores que o ângulo crítico ($<9,9-14,1^\circ$) sofre reflexão interna total. Esta condição permite a construção de guias de onda com núcleos líquidos, em meio aquoso. A utilização de um capilar de Teflon[®] AF, ou mesmo de um capilar de sílica fundida recoberto com este polímero, minimiza perdas de radiação no interior da fibra devido ao

espalhamento de luz, ou até mesmo quando a cela é enrolada, na forma de espiral [136, 141].

Celas de longo caminho óptico, produzidas a partir de fluoropolímeros de Teflon[®] AF, proporcionaram aumento de sensibilidade superior a duas ordens de magnitude, para alcançar limites de detecção em nmol L⁻¹, viabilizando a determinação de vários compostos em concentrações menores que as celas de tamanho convencionais (1-10 cm). A Tabela 48 mostra a aplicação da espectrofotometria com caminho óptico longo para a medida de absorvância de várias espécies metálicas em meio líquido. Além de espécies metálicas, a espectrofotometria com caminho óptico longo tem sido aplicada para a determinação de nitrito e nitrato [149], fosfato [152], fenóis [150], benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno [151], pesticidas [152], peróxido de hidrogênio [153], cloreto [154], dentre outros.

Tabela 48: Aplicação da espectrofotometria com caminho óptico longo utilizando cela de Teflon[®] AF 2400 para a determinação de espécies metálicas

Espécie	Caminho óptico longo		Convencional	Ref.
	Caminho óptico (cm)	LD (nmol L ⁻¹)	LD (nmol L ⁻¹)	
Fe(II)	447	0,2	> 10	[146]
Cr(VI)		0,2	20-50	[155]
Mo(VI)	500	0,6	20-50	
Cu(II)	440	0,4	> 70	[156]
Cu(II)	100	3,0	> 70	[157]
Pu(III)		8000	236000	
Pu(IV)		5000	158000	
Pu(V)	100	16000	518000	[158]
Pu(VI)		700	12400	
Al(III)		4,8	-	
Cr(VI)	50	18,5	-	[159]

Celas convencionais 1-10 cm.

A espectrometria com caminho óptico longo tem sido bastante aplicada com o propósito de melhorar os limites de detecção de espécies metálicas. Waterbury et al.

[146] empregaram um LCW com 4,47 m de caminho óptico para a determinação de Fe(II), baseado na reação de complexação com o reagente colorimétrico ferroína. O método desenvolvido proporcionou simplicidade, rapidez e em relação à espectrofotometria convencional, melhorou a sensibilidade em duas ordens de grandeza. Yao e Byrne [155] determinaram Cr(VI) e Mo(VI) em amostras de água empregando um LCW com 5,0 m de caminho óptico. O aumento na sensibilidade possibilitou a determinação dos analitos sem a necessidade do emprego de etapas de pré-concentração. Além do mais, o volume total consumido na análise (reagente + amostra) foi de aproximadamente 1,2 mL.

Callahan et al. [156] descreveram um método para a determinação de cobre com o reagente complexante batocuproína empregando LCW de 4,4 m, construído com Teflon[®] AF 2400. O método foi aplicado para a determinação de cobre em águas do mar, de rio e água potável com boa precisão e exatidão.

A espectrofotometria molecular apresenta-se como uma técnica viável para a determinação de urânio e muitos métodos usando diferentes reagentes têm sido propostos [77, 160, 161]. Dentre os reagentes mais utilizados, o ácido 2,7-bis(2-arsenofenilazo)-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfônico (arsenazo III) é reportado na literatura como o reagente mais sensível para a determinação de urânio em vários materiais [78]. No entanto, estes métodos são limitados em relação à sensibilidade e para a determinação de urânio em amostras ambientais é necessário a utilização de métodos de separação e pré-concentração, os quais são trabalhosos e na maioria das vezes diminuem a frequência analítica.

Neste trabalho é proposto o desenvolvimento de um método empregando sistema de análise em fluxo com microbombas solenoide e cela com caminho óptico longo para a determinação de quantidades de traços de urânio em amostras de águas naturais empregando o reagente colorimétrico arsenazo III como agente complexante.

2. PARTE EXPERIMENTAL I

ESTUDO DO PERFIL ESPECTRAL DOS COMPLEXOS COM OS REAGENTES: ARSENAZO III, PAR, Br-PADAP, TAC E PAN

2.1. Instrumentação

Todos os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro HITACHI U-2000 utilizando uma cubeta de 1,0 cm. Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. Para todas as medidas foi realizado um branco.

2.2. Perfil espectral do complexo U(VI)-arsenazo III

O perfil espectral de absorção do complexo U(VI)-arsenazo III foi avaliado através da modificação no método proposto por Shemirani et al. [162]. Em balão volumétrico de 5 mL adicionaram-se: 1,0 mL de arsenazo III 0,05% (m/v); 1,75 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹ e 62,5 µL de solução de urânio 40 mg L⁻¹. Completou-se o volume até a marca de aferição com água deionizada.

2.3. Perfil espectral do complexo U(VI)-PAR [4-(2-piridilazo)resorcinol] [163]

Em balão volumétrico de 5 mL adicionaram-se: 1,5 mL de solução tampão trietanolamina pH 8,0; 125 µL de PAR 0,02% (m/v) e 62,5 µL de solução de urânio 40 mg L⁻¹. Completou-se o volume até a marca de aferição com água deionizada. A

solução de PAR 0,02% (m/v) foi preparada pela dissolução de 0,0100 g do reagente com água deionizada em balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com água deionizada até a marca.

2.4. Perfil espectral do complexo U(VI)-Br-PADAP [2-(5-Bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol] [6]

Em balão volumétrico de 5 mL adicionaram-se: 2,25 mL de solução tampão trietanolamina pH 8,0; 50 μ L de Br-PADAP 0,05% (m/v); 50 μ L de CTAB 2% (m/v); 50 μ L de Triton X-100 2% (v/v) e 62,5 μ L de solução de urânio 40 mg L⁻¹. Completou-se o volume até a marca de aferição com água deionizada. Os espectros de absorção do complexo e do branco foram obtidos duas horas depois que os reagentes foram misturados. Esse procedimento foi adotado em virtude da formação do complexo ser lenta. A solução de Br-PADAP 0,05% (m/v) foi preparada pela dissolução de 0,0250 g do reagente com etanol e 0,5 mL de Triton X-100, em balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com etanol até a marca.

2.5. Perfil espectral do complexo U(VI)-TAC [2-(2-tiazolilazo)-p-cresol] [29]

Em balão volumétrico de 5 mL adicionaram-se: 400 μ L de solução tampão trietanolamina pH 6,5; 50 μ L de TAC 0,04% (m/v); 20 μ L de CTAB 2% (m/v); 20 μ L de Triton X-100 2% (v/v) e 62,5 μ L de solução de urânio 40 mg L⁻¹. Completou-se o volume até a marca de aferição com solução tampão trietanolamina pH 6,5. A solução de TAC 0,04% (m/v) foi preparada pela dissolução de 0,0200 g do reagente com etanol em balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com etanol até a marca.

2.6. Perfil espectral do complexo U(VI)-PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftol]

Em balão volumétrico de 5 mL adicionaram-se: 50 μL do reagente PAN 0,04% (m/v); 20 μL de Triton X-100 2% (v/v) e 62,5 μL de solução de urânio 40 mg L^{-1} . Completou-se o volume até a marca de aferição com solução tampão borato 0,2 mol L^{-1} , pH 8,0. A solução de PAN foi preparada de forma semelhante à solução de TAC.

2.7. Perfil espectral do complexo U(VI)-ácido ascórbico

Em balão volumétrico de 5 mL adicionaram-se: 62,5 μL de solução de urânio 40 mg L^{-1} e completou-se o volume com o reagente complexante. A solução do reagente complexante foi preparada no momento da medida pela mistura de 7,0 mL de solução de ácido ascórbico 1,0 mol L^{-1} , 4,0 mL de solução de carbonato de sódio 0,5 mol L^{-1} e 9,0 mL de água deionizada [66].

3. PARTE EXPERIMENTAL II

ESTUDOS PRELIMINARES SOBRE O COMPLEXO U(VI)-ARSENAZO III

3.1. Instrumentação

Todas as medidas de absorvância foram obtidas empregando um espectrofotômetro UV-visível de duplo-feixe (Varian, modelo Cary 1E) utilizando celas de 1,0 cm de caminho óptico. Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. Para todas as medidas foi realizado um branco.

3.2. Estudo da estabilidade e cinética de formação do complexo U(VI)-arsenazo III

Em balão volumétrico de 5 mL foram adicionados: 1,00 mL de solução de urânio $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, 1,0 mL de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 175 μL de solução de arsenazo III 0,05% m/v. Mediu-se a absorvância do complexo em 667 nm, no intervalo de 0-120 minutos. A estabilidade do complexo também foi estudada por aquecimento da solução em forno de microondas, no intervalo de 0-60 s, e medidas espectrofotométricas em 667 nm. Neste experimento, a concentração final da solução de urânio foi $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

4. PARTE EXPERIMENTAL III

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS NATURAIS EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISES EM FLUXO E ESPECTROFOTOMETRIA DE CAMINHO ÓPTICO LONGO

4.1. Instrumentação

O sistema de análises em fluxo foi construído com três microbombas solenoide (Biochem Valve Inc., Boonton, NJ, USA; modelo 090SP), como dispositivo de introdução das soluções. Os dispositivos empregados dispensam com precisão volumes de 8 μL por pulso. As conexões do sistema em fluxo foram realizadas com tubos de polietileno com 0,7 mm d.i. Um microcomputador (Pentium III) foi usado para controle e aquisição de dados. As microbombas foram controladas através da porta paralela do microcomputador usando uma interface baseada em um circuito integrado ULN2803. As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro multicanal CCD (Ocean Optics, Dunedin, FL, USA; modelo USB2000) com fonte de radiação de tungstênio-halogênio. Fibras ópticas foram empregadas para o transporte da radiação. A cela de fluxo de 100 cm de caminho óptico, recoberta com Teflon[®] AF-2400 (Ocean Optics, Dunedin, FL, USA; modelo LPC-1) empregada para as análises apresentava 250 μL de volume interno e 0,55 mm de diâmetro interno. O software de controle foi desenvolvido em Visual Basic (Microsoft, Redmond, WA, USA), e o software fornecido pelo fabricante do espectrofotômetro foi empregado para a aquisição de dados. Os componentes necessários para a medida da absorvância encontram-se na Figura 27.

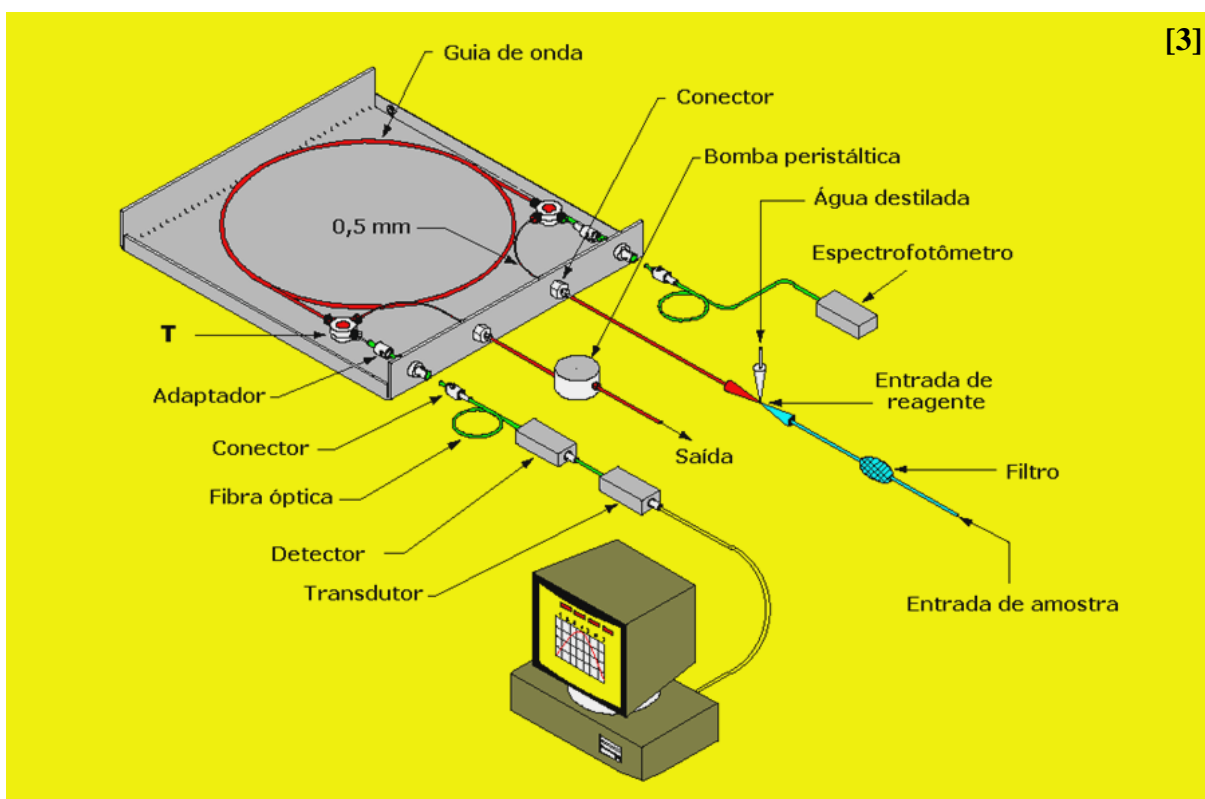
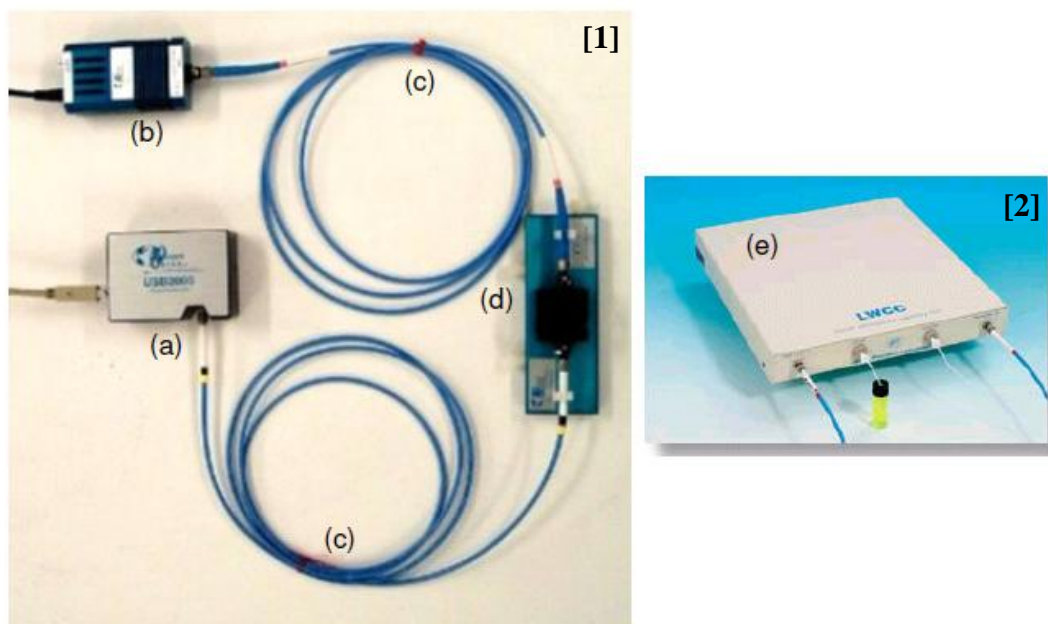


Figura 27: [1] e [2] Fotografia do espectrofotômetro empregado para as medidas em fluxo. (a) espectrofotômetro multicanal; (b) fonte de radiação; (c) cabos de fibra óptica; (d) suporte para cela de fluxo de 1,0 cm e (e) cela de fluxo de 100 cm de caminho óptico. O dispositivo (d) não foi utilizado. [3] Detalhamento de um sistema de medidas empregando uma cela de caminho óptico longo.

Fonte: Tese de doutorado de Melchert, W.R [145], www.wpiinc.com e www.oceanoptics.com/products/lpc1lpc5.asp.

4.2. Reagentes e soluções de referência

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada (resistividade elétrica menor que 18,0 MΩ.cm). As soluções de urânio (4,0-150,0 µg L⁻¹) foram preparadas pela diluição de uma solução 1000 mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich) e adição de ácido nítrico até alcançar uma concentração de 1% (v/v).

Solução estoque de arsenazo III (0,05 % m/v) foi preparada pela pesagem de 0,5000 g do reagente (Sigma-Aldrich), seguido pela dissolução em água ou ácido nítrico (0,15 e 0,30 mol L⁻¹). As soluções de trabalho de arsenazo III (0,001-0,011% m/v) foram preparadas por diluições adequadas em água.

4.3. Diagrama de fluxos e procedimento

O sistema de fluxo apresentado na Figura 28 foi empregado para a determinação de urânio, de acordo com a sequência de acionamento das microbombas descrita na Tabela 49. A determinação de urânio foi baseada na formação do complexo U(VI)-arsenazo III com medidas espectrofotométricas em 676 nm. A inserção das soluções foi realizada através de amostragem binária [164], introduzindo alíquotas de amostras e reagentes alternadamente no módulo de análise. O ciclo de análise dá-se início pela intercalação da amostra e reagente dispensados através das microbombas P₁ e P₂ na bobina de reação (etapas 1 e 2). Esta sequência foi repetida cinco vezes (cinco ciclos de amostragem). O ciclo de amostragem é definido como o número de vezes que se repete a sequência de inserção de alíquotas de amostra/reagente. As soluções foram misturadas na bobina de reação e então encaminhadas para o sistema de detecção pelo acionamento da microbomba P₃ (etapa 3). As medidas no sistema de análises em fluxo foram

realizadas em triplicata e baseadas em altura de pico. A resposta analítica foi estimada como a diferença entre o sinal analítico e o valor do branco.

Uma válvula solenoide V foi usada para auxiliar na substituição das soluções, evitando a passagem através de todo o percurso analítico, minimizando os riscos de contaminação. Antes de analisar outra amostra, a válvula solenoide e a microbomba P₁ (100 pulsos) foram acionadas simultaneamente para substituição da amostra. A microbomba P₃ foi então acionada (50 pulsos) para remover a alíquota de amostra pelo carreador através da válvula V (etapa 4).

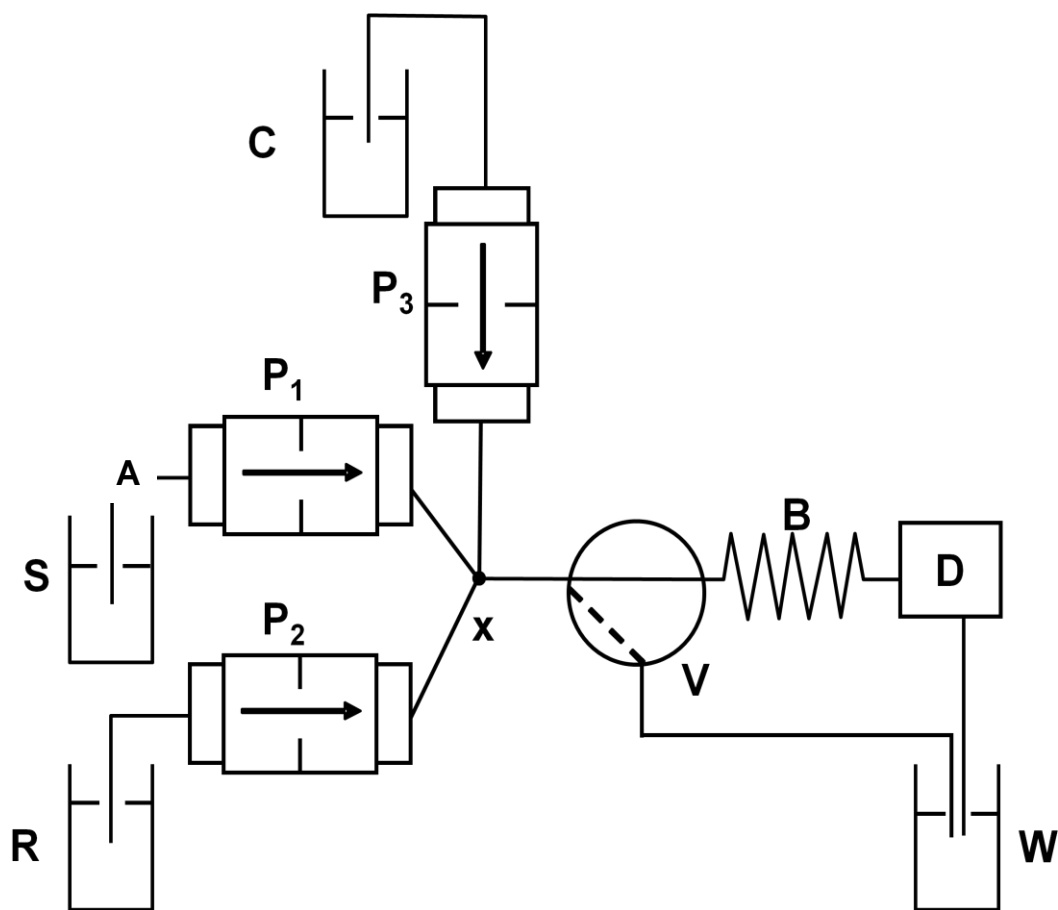


Figura 28: Diagrama de fluxo do módulo de análises para a determinação de urânio. P₁-P₃ microbombas solenoides, A: amostra, C: transportador (H₂O), R: reagente arsenazo III, V: válvula solenoide, B: bobina de reação (50 cm), D: espectrofotômetro (676 nm), x: ponto de confluência e W: descarte.

Tabela 49: Sequência de acionamento das microbombas e válvula solenoide para determinação de urânio usando o sistema de fluxo apresentado na Figura 28. A representação 1/0 indica ocorrência de pulsos de corrente na bomba solenoide. 0 e 1 indica que a válvula está desligada ou ligada, respectivamente

Etapa	Descrição	P₁	P₂	P₃	V	Pulsos
1	Inserção da amostra	1/0	0	0	0	8*
2	Inserção do reagente 1	0	1/0	0	0	5*
3	Transporte da amostra e medida do sinal	0	0	1/0	0	350
4	Substituição da amostra	1/0	0	0	1	100
		0	0	1/0	1	50

* 5 ciclos de amostragem.

4.4. Aplicação de planejamento fatorial 2³ completo para otimização preliminar das principais variáveis

Um planejamento fatorial 2³ completo de dois níveis com ponto central, envolvendo 11 experimentos foi utilizado como uma primeira avaliação para a otimização do sistema na determinação de urânio. Nesta etapa da otimização, o sistema da Figura 28 e as condições experimentais da Tabela 50 foram empregados para a determinação do complexo U(VI)-arsenazo III. As variáveis estudadas foram: concentração de ácido nítrico na solução de arsenazo III (AS), parada de fluxo da solução na bobina de reação (F) e concentração da solução de arsenazo (III). Os valores dos níveis máximos (+), mínimos (-) e ponto central (0) para cada variável estão apresentados na Tabela 51. Os valores de cada nível foram escolhidos de acordo com experimentos prévios. Uma solução padrão de 100 µg L⁻¹ de urânio e um branco em meio de HNO₃ 0,14 mol L⁻¹ foram empregados para todas as medidas do planejamento fatorial.

Tabela 50: Condições experimentais fixas empregadas no planejamento fatorial

Variável	Valor fixo
Pulsos da amostra	5
Pulsos de reagente	3
Ciclos de amostragem	2
Pulsos do carregador	350
Bobina de reação (cm)	50

Tabela 51: Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial 2^3 completo com três pontos centrais

Variáveis	Símbolo	Níveis			Unidades
		+	0	-	
Acidez da solução de Ars(III)	AS	0,30	0,15	0	mol L ⁻¹
Parada de fluxo	F	40	20	0	segundo
Concentração de Ars(III)	C _{Ars(III)}	0,011	0,006	0,001	(%) m/v

4.5. Estudo univariado da quantidade de arsenazo III

O estudo da quantidade de arsenazo III que proporcionou o maior sinal analítico para a determinação de urânio foi realizado empregando os parâmetros da Tabela 52. O número de pulsos do reagente complexante foi variado e a medida de absorvância foi realizada em 676 nm. A concentração de arsenazo III introduzida no sistema de fluxo foi de 0,001% m/v, conforme indicação do planejamento fatorial, e a concentração da solução padrão de urânio foi de 100 µg L⁻¹.

Tabela 52: Parâmetros operacionais para o estudo da quantidade de pulsos da solução de arsenazo III na determinação de urânio por espectrofotometria com caminho óptico longo

Parâmetros	Condição
Pulsos da amostra	8
Pulsos do reagente	1-10
Ciclos de amostragem	2
Pulsos do carregador	350
Bobina de reação (cm)	50

4.6. Amostras

Amostras de águas de rio foram coletadas em fontes não poluídas do Estado de São Paulo-SP e as amostras de água potável e água subterrânea da cidade de Caetité-BA, nas proximidades da mina de urânio, administrada pela INB.

As amostras foram filtradas através de uma membrana de acetato de celulose 0,45 μm e preservadas em $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo estabilizadas em temperatura ambiente imediatamente antes das medidas.

No momento da medida, solução de EDTA (0,3% m/v) foi adicionada às amostras de água para evitar interferência de outros íons.

4.7. Avaliação da exatidão do método

A exatidão do método foi avaliada pela análise de duas amostras de água certificada pelo Programa Nacional de Inter-comparação de Resultados de Análises de Amostra Ambiental (2004) fornecidas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear do Brasil.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Perfil espectral dos complexos

O estudo do perfil espectral dos principais complexos de urânio é apresentado em detalhes neste trabalho, pois os mesmos podem servir para os pesquisadores que estão otimizando ou desenvolvendo métodos para a determinação de urânio empregando a espectrofotometria. Os reagentes complexantes avaliados, com exceção do ácido ascórbico, são os ligantes mais aplicados para a determinação de urânio por espectrofotometria em virtude das elevadas sensibilidades.

Adicionalmente, no desenvolvimento de métodos analíticos empregando a espectrofotometria com caminho óptico longo, o valor de absorção máxima do espectro do branco deve ser o mais baixo ou distante possível do valor de absorção máxima do complexo metal-ligante. Este comportamento é desejado porque o sinal do branco devido à absorção da radiação pelos reagentes aumenta proporcionalmente com o aumento do caminho óptico, aspecto que se torna mais crítico quando a introdução de reagentes ocorre de forma contínua [145] e quando os reagentes complexantes estão mais concentrados. Desta forma, o estudo criterioso destes compostos foi realizado para a escolha do reagente que apresenta o espectro de absorção que não se sobrepõe ao espectro de absorção do complexo U(VI)-reagente, ou que a sobreposição seja mínima.

A partir dos espectros do reagente arsenazo III e do complexo U(VI)-arsenazo III, apresentados na Figura 29, foi observado que a absorvância máxima para o reagente arsenazo III (branco) encontra-se situada em 535 nm e a absorvância máxima para o complexo U(VI)-arsenazo III formado ocorre em 652 nm. Neste comprimento de onda, a absorvância do branco foi de 0,007, enquanto a absorvância do complexo foi de 0,122.

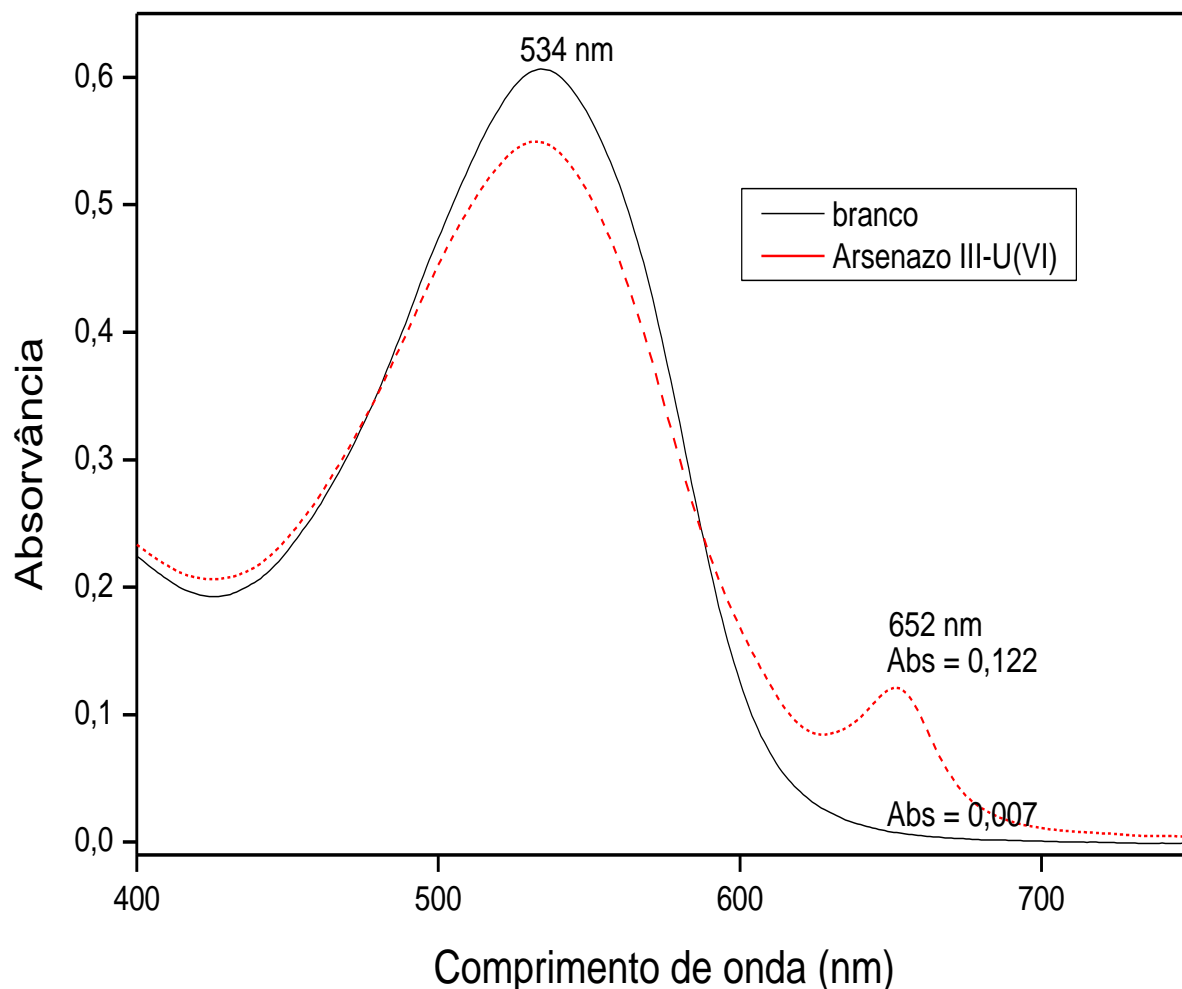


Figura 29: Espectro de absorção do arsenazo III e do complexo U(VI)-arsenazo III.

A partir dos espectros do reagente PAR e do complexo U(VI)-PAR, apresentados na Figura 30, foi observado que a absorvância máxima obtida para o reagente PAR (branco) encontra-se situada em 414 nm e a absorvância máxima para o complexo U(VI)-PAR formado ocorre em 521 nm. Neste comprimento de onda, a absorvância do branco foi de 0,071, enquanto que, a absorvância do complexo foi de 0,307.

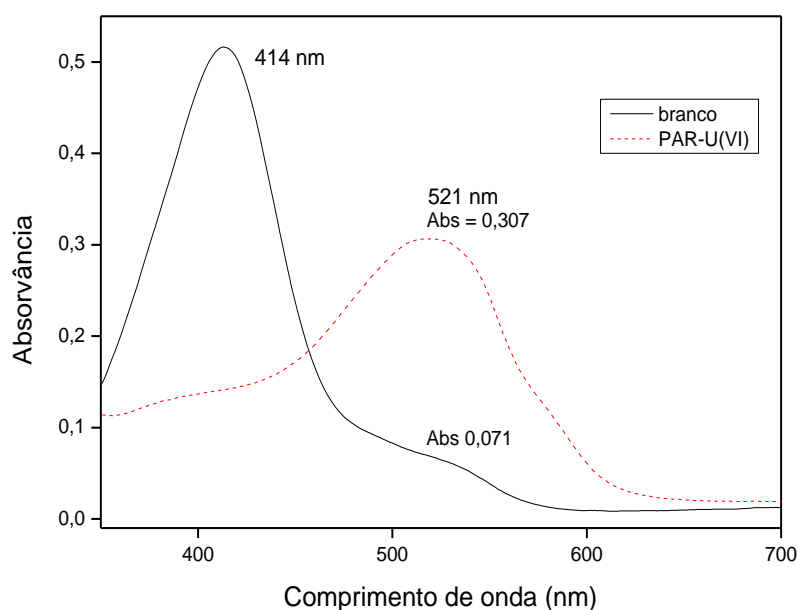


Figura 30: Espectro de absorção do PAR e do complexo U(VI)-PAR.

A partir dos espectros do reagente TAC e do complexo U(VI)-TAC, apresentados na Figura 31, foi observado que a absorvância máxima obtida para o reagente TAC (branco) encontra-se situada em 374 nm e a absorvância máxima para o complexo U(VI)-TAC formado ocorre em 586 nm. Neste comprimento de onda, a absorvância do branco foi de 0,005, enquanto a absorvância do complexo foi de 0,103.

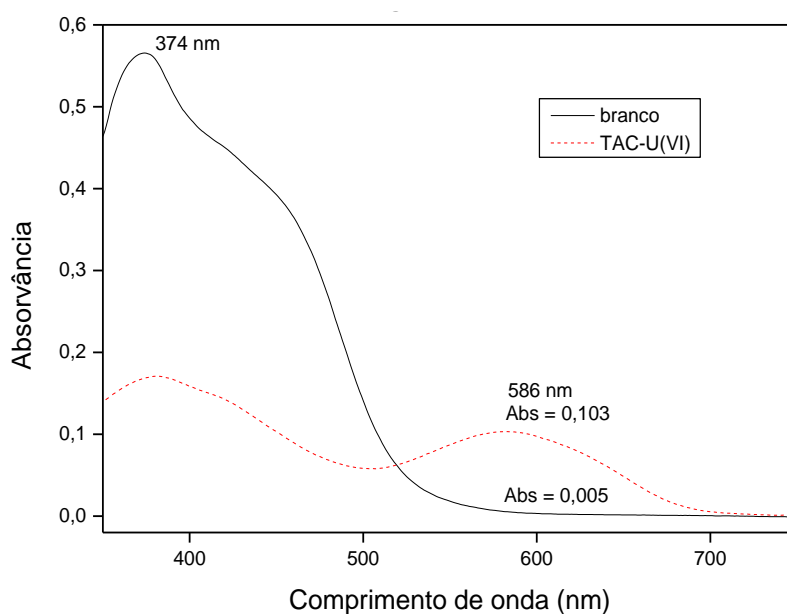


Figura 31: Espectro de absorção do TAC e do complexo U(VI)-TAC.

A partir dos espectros do reagente Br-PADAP e do complexo U(VI)-Br-PADAP, apresentados na Figura 32, foi observado que a absorvância máxima obtida para o reagente Br-PADAP (branco) encontra-se situada em 447 nm e a absorvância máxima para o complexo U(VI)-Br-PADAP formado ocorre em 543 nm. Neste comprimento de onda, a absorvância do branco foi de 0,173, enquanto a absorvância do complexo foi de 0,432.

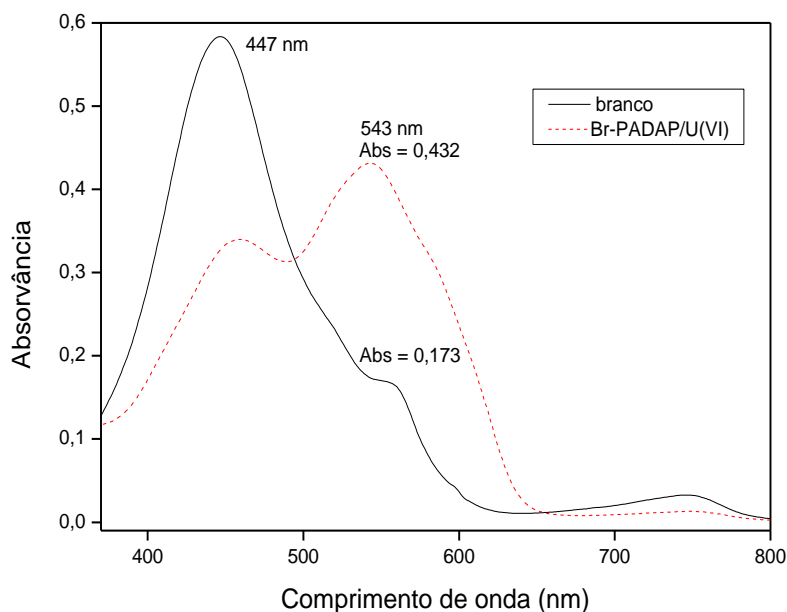


Figura 32: Espectro de absorção do Br-PADAP e do complexo U(VI)-Br-PADAP.

A partir dos espectros do reagente PAN e do complexo U(VI)-PAN, apresentados na Figura 33, foi observado que a absorvância máxima obtida para o reagente PAN (branco) encontra-se em 455 nm e a absorvância máxima para o complexo U(VI)-PAN formado ocorre em 587 nm. Neste comprimento de onda, a absorvância do branco foi de 0,038, enquanto a absorvância do complexo foi de 0,138.

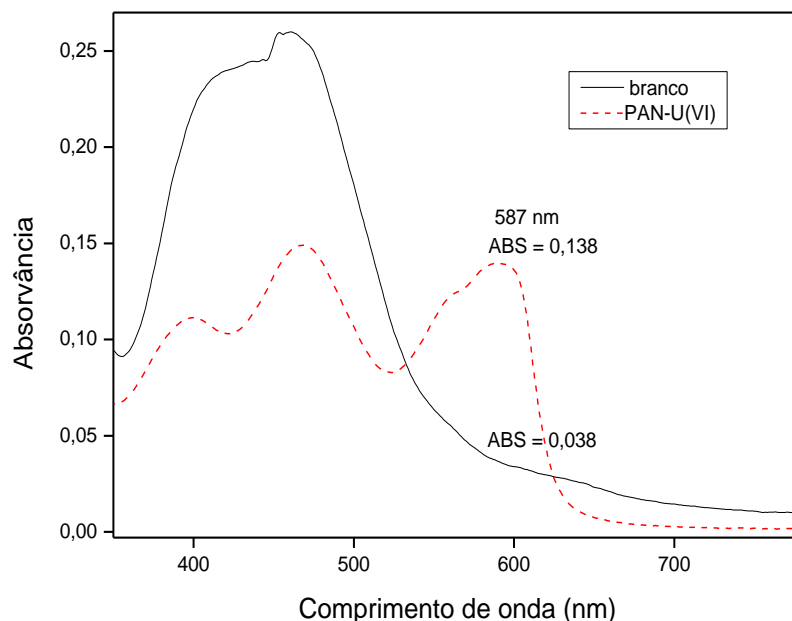


Figura 33: Espectro de absorção do PAN e do complexo PAN-U(VI).

A partir dos espectros do reagente ácido ascórbico e do complexo U(VI)-ácido ascórbico, apresentados na Figura 34, foi observado que a absorvância máxima obtida para o reagente ácido ascórbico (branco) encontra-se situada em 263 nm e a absorvância máxima para o complexo U(VI)-ácido ascórbico formado ocorre em 305 nm. Neste comprimento de onda, a absorvância do branco foi de 0,007, enquanto a absorvância do complexo foi de 0,153.

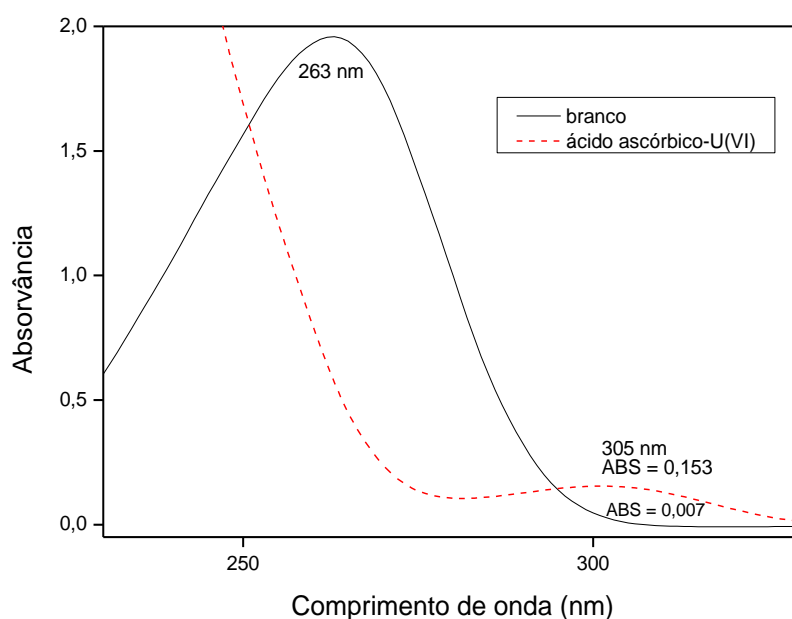


Figura 34: Espectro de absorção do ácido ascórbico e do complexo U(VI)-ácido ascórbico.

O estudo do perfil espectral para os reagentes complexantes e o complexo metal-ligante foi realizado de forma qualitativa e não deve ser usado para comparar os complexos em relação à sensibilidade. Os métodos foram adaptados da literatura e não estavam completamente otimizados. Além disso, algumas diluições não foram computadas. O principal interesse do estudo foi verificar o comportamento da absorvância do complexo-metal ligante em relação à absorvância do reagente complexante. Portanto, cada espectro deve ser analisado individualmente.

Dentre os complexantes estudados, o reagente arsenazo III foi escolhido para o desenvolvimento do método para a determinação de urânio empregando espectrofotometria com caminho óptico longo, devido ao mesmo formar complexo com urânio com máximo de absorção distinto do sinal do branco. Além disso, a solubilidade do composto em água confere simplicidade no preparo das soluções, previne problemas de precipitação durante as análises e evita utilização de solventes orgânicos (exemplo etanol), pois os mesmos causam diminuição na solubilidade de gases e elevam a magnitude do efeito Schlieren. Outro fator positivo para a uso de arsenazo III foi a seletividade do reagente frente a outros íons.

Outro reagente que também poderia ser usado foi o TAC, no entanto, demandaria mais tempo e cuidado para o desenvolvimento do método, visto que o mesmo é preparado na presença de Triton X-100, que poderia ocasionar a formação de bolhas no sistema e, assim, comprometer as análises. Além disso, a solução de TAC é preparada na presença de etanol.

5.2. Aspectos gerais sobre o reagente arsenazo III

O arsenazo III geralmente está disponível no estado sólido, como sal dissódico e apresenta-se na forma de um pó cristalino vermelho escuro. O reagente é solúvel em água ou ácidos fracos, mas é insolúvel em ácidos concentrados ou soluções saturadas com cloreto de sódio, acetona, álcool ou éter. O composto é estável na forma sólida ou dissolvida e pode ser estocado por longos períodos sem

perda de suas propriedades [165]. A estrutura molecular do reagente pode ser visualizada na Figura 35.

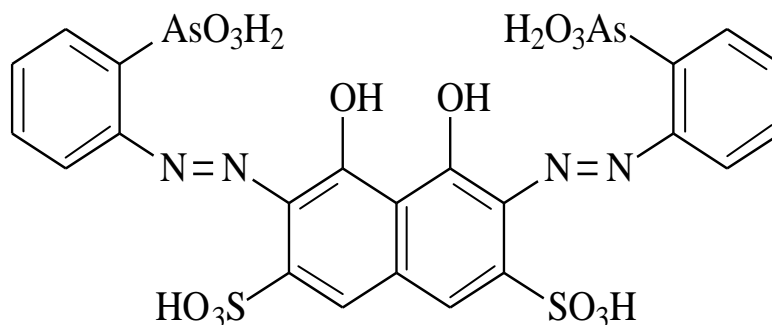


Figura 35: Estrutura molecular do reagente arsenazo III.

O arsenazo III é um reagente cromogênico não específico que pode ser usado para a determinação de mais de 20 cátions metálicos, sob condições diferentes, que vão do meio fortemente ácido ao alcalino [166]. A seletividade é controlada pelo ajuste do pH e/ou adição de agentes mascarantes. Na determinação de urânio com arsenazo III, o controle do pH fornece boa seletividade, principalmente em meio ácido. Isto ocorre porque os metais que formam complexos em pHs elevado não interferem na determinação de urânio.

A determinação espectrofotométrica de urânio usando o reagente arsenazo III é baseada na formação de um complexo colorido entre o urânio e o reagente na proporção 1:1 [166, 167]. A alta estabilidade do complexo formado em meio ácido torna possível a sua aplicação analítica sem a ocorrência de hidrólise ou formação de espécies polinucleares [78]. Dentre os compostos cromogênicos, este composto é um dos que apresenta a maior sensibilidade para urânio, com coeficiente de absorvidade molar de $5,3 \times 10^4$, para U(VI) [168]. O complexo U(VI)-arsenazo III pode ser determinado em pH 1-3 ou em HCl 6,0 mol L⁻¹ apresentando LD de 100 e 400 µg L⁻¹, respectivamente. Nestas condições, a determinação é influenciada apenas pela presença de Th, Zr, Hf, Fe e alguns lantanídeos [78, 167, 168].

5.3. Estudos preliminares sobre o complexo U(VI)-arsenazo III

Com a finalidade de conhecer melhor o comportamento do complexo U(VI)-arsenazo III na determinação de urânio por espectrofotometria com cela de caminho óptico de 1,0 cm foram avaliadas a cinética de formação e a estabilidade do complexo formado. Além disso, parâmetros analíticos como o limite de detecção e quantificação foram determinados.

O estudo da estabilidade do complexo U(VI)-arsenazo III e o aquecimento da solução em forno de microondas comprovaram que a formação do complexo é rápida e não necessita de energia extra para acelerar a reação. Na temperatura ambiente, o complexo formado é estável por pelo menos duas horas (Figura 36) e sob aquecimento em microondas, o complexo é estável por 60 segundos (Figura 37) comprovando, assim, a estabilidade do complexo formado.

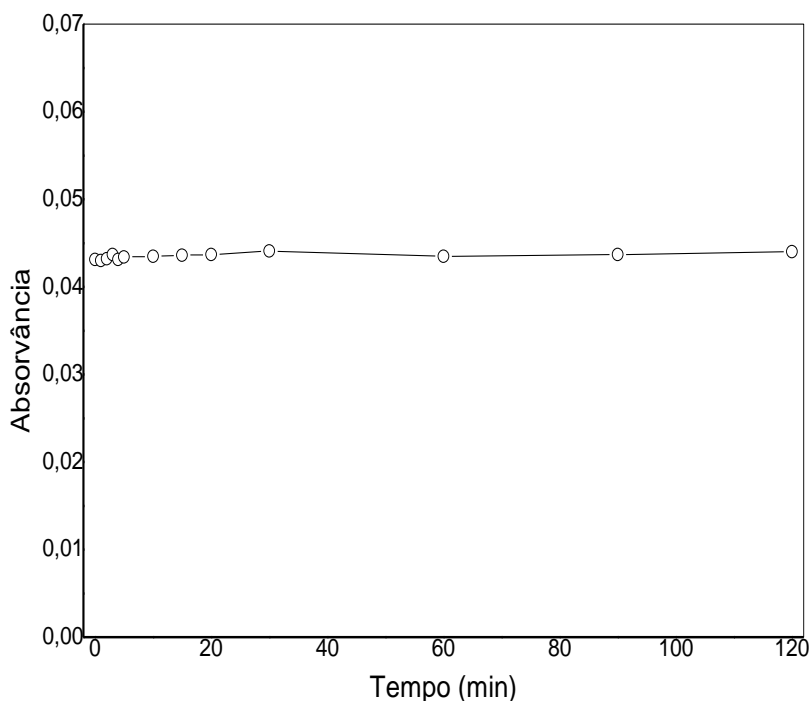


Figura 36: Estudo da estabilidade do complexo U(VI)-arsenazo III a temperatura ambiente.

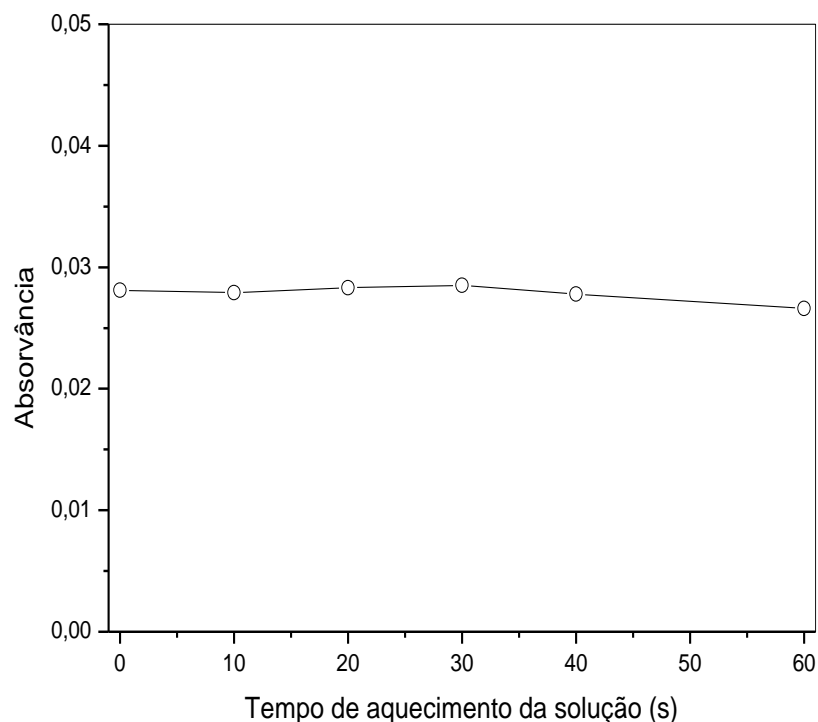


Figura 37: Efeito do aquecimento na estabilidade do complexo U(VI)-arsenazo III com aquecimento em forno de microondas.

Com o objetivo de verificar o LD e o LQ na determinação de urânio por espectrofotometria com caminho óptico de 1,0 cm empregando o reagente arsenazo III, uma curva analítica foi obtida através dos sinais de absorvância do complexo formado em função das concentrações, no intervalo de 100-3000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de urânio. As soluções da curva analítica foram preparadas de forma semelhante a do estudo da estabilidade do complexo. A equação da curva analítica e o coeficiente de correlação estão apresentados na Figura 38. O limite de detecção, calculado como $3s_b/a$ e o limite de quantificação, calculado como $10s_b/a$ foram 51 e 171 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O LD e o LQ obtidos neste experimento serão comparados com o LD e o LQ das medidas espectrofotométricas do complexo U(VI)-arsenazo III empregando o sistema de análise em fluxo com cela de 100 cm.

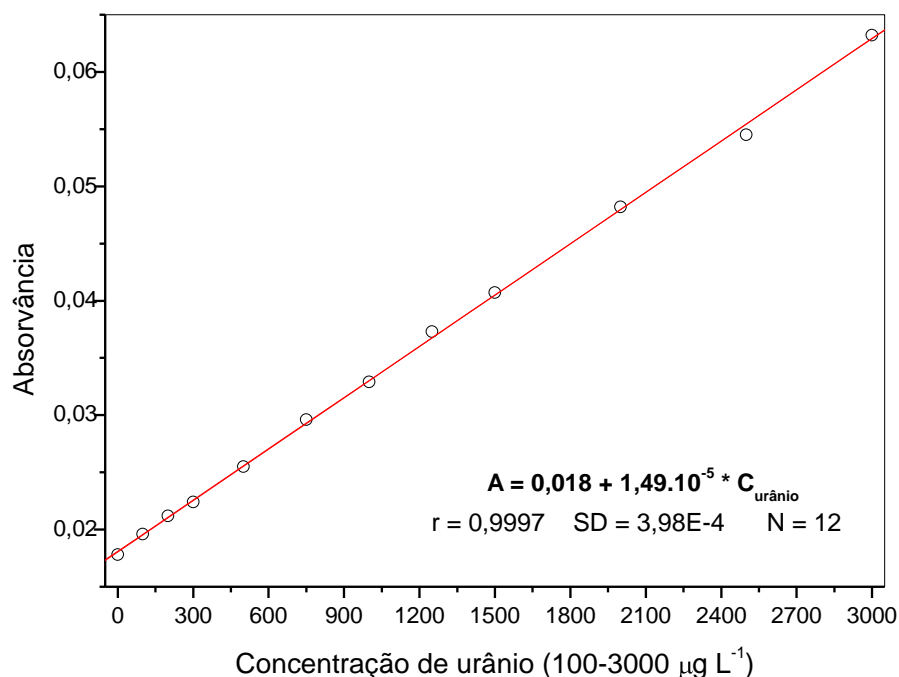


Figura 38: Curva analítica para o complexo U(VI)-arsenazo III.

5.4. Otimização das condições experimentais para a determinação de urânio por espectrofotometria de caminho óptico longo empregando planejamento fatorial

O planejamento fatorial 2^3 com ponto central foi realizado para investigar de forma preliminar a influência das principais variáveis envolvidas na determinação de urânio por espectrofotometria com caminho óptico longo, com cela de 100 cm. As variáveis escolhidas para otimização foram: concentração de ácido nítrico na solução de arsenazo III (AS), concentração de arsenazo ($C_{\text{Ars(III)}}$) e tempo de parada de fluxo (F). As mesmas foram escolhidas, pois estão diretamente relacionadas à formação do complexo e com a magnitude do sinal do branco.

A matriz do planejamento fatorial e os resultados obtidos para o sinal do reagente (branco) e o sinal do complexo U(VI)-arsenazo III para cada experimento

estão apresentados na Tabela 53 (experimentos 1-8), junto com as repetições do ponto central (experimentos 9-11).

Tabela 53: Matriz do planejamento e respostas obtidas para o planejamento fatorial de dois níveis. As respostas foram: absorvância do complexo U(VI)-arsenazo III, sinal de absorvância do branco. A resposta global foi gerada a partir da Equação 14 (página 148)

Ensaio	AS	F	C _{Ars(III)}	Absorvância	Sinal do branco	Resposta Global
1	-	-	-	0,1733	0,0207	1,43
2	+	-	-	0,1030	0,0140	1,45
3	-	+	-	0,1763	0,0293	1,25
4	+	+	-	0,0913	0,0190	1,14
5	-	-	+	0,2290	0,3343	1,04
6	+	-	+	0,2233	0,2963	1,02
7	-	+	+	0,2180	0,3337	0,99
8	+	+	+	0,2250	0,1440	1,08
9 (C)	0	0	0	0,2207	0,1437	1,06
10 (C)	0	0	0	0,2077	0,1603	0,99
11 (C)	0	0	0	0,1983	0,1537	0,96

Os dados da matriz do planejamento da Tabela 53, considerando-se as respostas para os sinais de absorvância do branco e do complexo U(VI)-arsenazo III, foram lançados no programa Statistica 7.0. As respostas foram tratadas de forma isolada, a fim de possibilitar a identificação da variável que apresenta maior influência no sistema, tanto para o sinal do branco, quanto para o sinal do complexo metal-ligante. A significância dos efeitos das variáveis e suas interações para cada resposta foi avaliada através da análise de variância (ANOVA), disponível nas Tabelas 54 e 55. Através da ANOVA e dos gráficos de Pareto (Figuras 39 e 40) foi possível verificar que mesmo com a existência de outras variáveis com efeitos significativos, a concentração de arsenazo III foi o fator mais significativo no sistema, apresentando efeito positivo tanto para o sinal analítico do complexo U(VI)-arsenazo III quanto para o sinal de absorvância do branco. Em outras palavras, quando a concentração do reagente passa do nível (-) para o nível (+), o sinal da absorvância aumenta, para o branco e para o complexo.

A ocorrência desse efeito no sinal analítico do complexo é importante, pois o aumento da concentração do reagente complexante favorece a sensibilidade do

método. Porém, a elevação da concentração de arsenazo III no sistema, ocasiona uma maior absorção de radiação pelo reagente na região em que o complexo U(VI)-arsenazo III absorve (Figura 29, página 136), contribuindo assim para a degradação da sensibilidade.

Levando em consideração as duas respostas analíticas é possível observar que existe um antagonismo entre elas e, para que a otimização alcance máxima eficácia é necessário obter uma condição em que o sinal analítico do complexo U(VI)-arsenazo III seja máximo e o sinal do branco seja mínimo. Através do tratamento das duas respostas de forma isolada é possível verificar que esta situação não ocorre. À medida que a concentração do reagente arsenazo III é elevada, tanto o sinal do branco quanto o sinal do complexo aumentam. Embora outras variáveis e interações apresentaram-se como significativas, nesta etapa da otimização preocupou-se apenas com a variável mais importante para as duas respostas, a concentração de arsenazo III.

Tabela 54: Estimativa dos efeitos e interações do planejamento fatorial 2^3 considerando-se apenas a absorvância do complexo U(VI)-arsenazo III

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Curvatura	0,0018	1	0,0018	14,50	0,06
* AS	0,0030	1	0,0030	23,43	0,04
F	4×10^{-6}	1	4×10^{-5}	0,32	0,63
* $C_{Ars(III)}$	0,0154	1	0,0154	122,00	0,01
AS x F	5×10^{-7}	1	5×10^{-7}	0,004	0,96
* AS x $C_{Ars(III)}$	0,0031	1	0,0031	24,23	0,04
F x $C_{Ars(III)}$	4×10^{-8}	1	4×10^{-8}	0,0004	0,99
Falta de ajuste	0,0001	1	0,0001	0,74	0,48
Erro puro	0,0003	2	0,0001		
Total SS	0,0237	10			

Tabela 55: Estimativa dos efeitos e interações do planejamento fatorial 2^3 considerando-se apenas o sinal de absorvância do branco

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
* AS	0,007	1	0,007	106,4	0,01
* F	0,002	1	0,002	34,5	0,03
* $C_{Ars(III)}$	0,131	1	0,131	1868,2	0,001
* AS x F	0,003	1	0,003	42,9	0,02
* AS x $C_{Ars(III)}$	0,006	1	0,006	78,9	0,01
* F x $C_{Ars(III)}$	0,003	1	0,003	49,4	0,02
* AS x F x $C_{Ars(III)}$	0,003	1	0,003	38,9	0,02
Falta de ajuste	0,001	1	0,001	0,4	0,59
Erro puro	0,001	2	0,001		
Total SS	0,156	10			

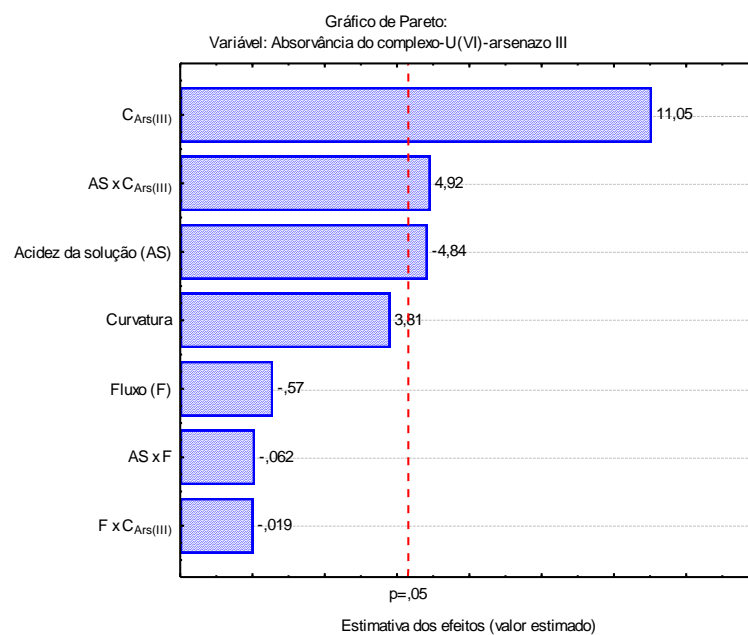


Figura 39: Gráfico de Pareto dos efeitos considerando apenas o sinal de absorvância do complexo U(VI)-arsenazo III.

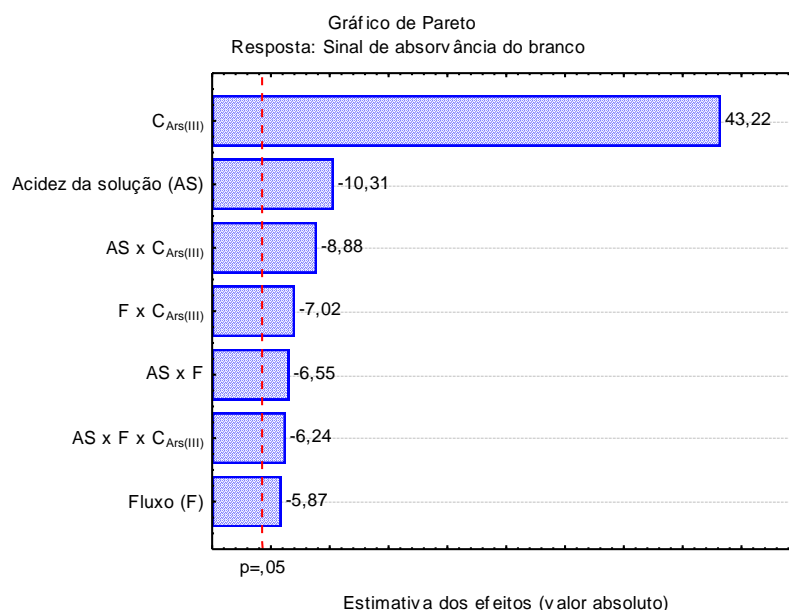


Figura 40: Gráfico de Pareto dos efeitos considerando apenas o sinal do absorvância do branco.

Através da Tabela 53 pode-se observar que o valor máximo para as respostas foi alcançado quando o maior sinal analítico (A_c) e o menor branco (A_b) foram encontrados na análise. Desta forma, para obter máxima eficácia na otimização das variáveis, uma resposta global (RG) [169] foi proposta (Equação 14) levando-se em consideração estes dois parâmetros. A resposta global busca a condição na qual o sinal analítico do complexo U(VI)-arsenazo III seja máximo e o sinal do branco seja mínimo. Para que as duas respostas obtivessem a mesma magnitude foi necessário fazer uma normalização, com a mesma prioridade para cada resposta. Caso contrário, o sinal analítico do complexo teria mais importância que o valor do branco, devido aos seus valores numéricos muito maiores. Lançando as absorvâncias do branco e do complexo U(VI)-arsenazo III, de cada experimento do planejamento na Equação 14 gerou-se a resposta global apresentada na Tabela 53.

$$RG = (A_c/0,2290) + (0,014/A_b)$$

Equação (14)

Os dados da matriz do planejamento considerando-se a resposta global como intensidade do sinal analítico foram lançados no programa Statistica 7.0. A significância dos efeitos de cada parâmetro e suas interações foi avaliada através da análise de variância (ANOVA), Tabela 56. O gráfico de Pareto dos efeitos e interações (Figura 41) e a ANOVA mostram que a concentração de arsenazo III foi o único fator estatisticamente significativo e apresenta efeito negativo, ou seja, quando a concentração do reagente passa do nível (-) para o nível (+) o sinal analítico diminui. Esse efeito pode ser explicado pela sobreposição espectral do sinal do branco ao do complexo metal-ligante, quando a concentração de arsenazo III é aumentada. A curvatura da resposta global foi significativa ao nível de 95% de probabilidade. A estimativa do efeito da curvatura foi calculada através da Equação 1 (página 83), apresentando um valor de 0,17. O efeito positivo da curvatura indica que na região central do planejamento existe um ponto de mínimo.

Tabela 56: Estimativa dos efeitos e interações do planejamento fatorial 2^3 considerando-se a resposta global como a intensidade do sinal analítico

Fator	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
*Curvatura	0,0641	1	0,0641	23,01	0,04
AS	0,001	1	0,000	0,0	0,90
F	0,029	1	0,029	10,9	0,08
*C_{Ars(III)}	0,162	1	0,162	61,7	0,02
AS x F	0,000	1	0,000	0,1	0,90
AS x C _{Ars(III)}	0,003	1	0,003	1,2	0,39
F x C _{Ars(III)}	0,031	1	0,031	11,9	0,07
Lack of Fit	0,007	1	0,007	2,7	0,24
Pure Error	0,005	2	0,003		
Total SS	0,303	10			

SQ = Soma de quadrado total, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor p = nível de probabilidade de 95% confiança.

*** Fator significativo.**

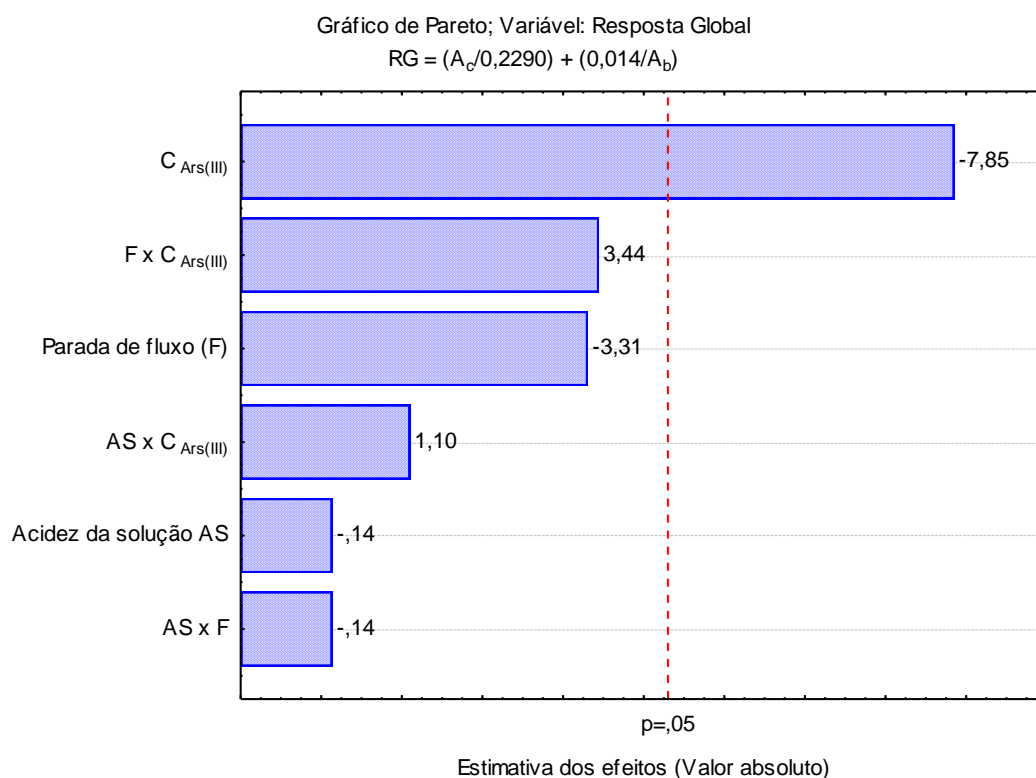


Figura 41: Gráfico de Pareto dos efeitos considerando a resposta global.

A concentração de ácido nítrico na solução de arsenazo III não foi significativa ao nível de 5% de probabilidade. Este efeito provavelmente ocorreu devido às soluções de urânio serem previamente acidificadas com ácido nítrico no tratamento da amostra fornecendo o pH requerido para a reação de complexação entre o urânio e o arsenazo III. Portanto, a solução de reagente não foi acidificada para o procedimento proposto. O estudo do tempo de parada do fluxo comprovou que a reação de complexação foi rápida. Desta forma, esta estratégia não foi usada, a fim de aumentar a frequência analítica de amostragem.

5.5. Otimização univariada das condições experimentais

No estudo anterior, apenas a concentração da solução de arsenazo III foi significativa. Desta forma, a metodologia de superfície de resposta não pode ser aplicada e, assim, uma otimização univariada deve ser realizada. Seguindo o resultado do planejamento fatorial, a concentração do reagente introduzida no sistema de fluxo foi reduzida para 0,001% m/v.

O efeito do número de pulsos da solução de arsenazo III foi avaliado dentro do intervalo de 1 e 10 pulsos (correspondendo a 8 e 80 μL). À medida que os pulsos foram aumentados, um aumento gradual no sinal analítico foi observado até dez pulsos do reagente, produzindo uma resposta analítica 30% superior em comparação ao obtido com um pulso. No entanto, o sinal do branco também aumentou ocasionando degradação no sinal analítico líquido. Este efeito pode ser visualizado na Figura 42. Então, cinco pulsos da solução de arsenazo III foi a condição que proporcionou o maior sinal analítico líquido para o sistema, sendo escolhida para estudos posteriores.

A fim de melhorar a resposta analítica, outros parâmetros que também poderiam influenciar na sensibilidade do método analítico desenvolvido também foram otimizados de forma univariada, levando-se em consideração o sinal analítico e a magnitude do branco. Em todos os experimentos, a concentração da solução de trabalho de urânio foi $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Os experimentos foram conduzidos de acordo com a Tabela 52 (página 133), onde uma das variáveis foi variada enquanto as outras mantidas fixas.

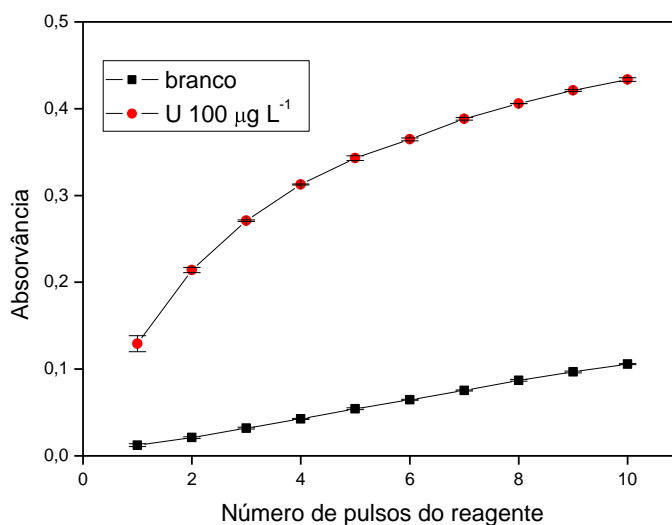


Figura 42: Estudo da quantidade de pulsos da solução de arsenazo III na determinação de urânio.

O número de pulsos da amostra foi avaliado dentro do intervalo de 1 a 8 pulsos (correspondendo de 8 a 64 µL), onde foi observado que o sinal analítico aumenta com o volume de amostra, em função da maior quantidade do analito para reagir com o complexante. Por outro lado, o sinal do branco diminui cerca de 20%, variando de um a oito pulsos, devido ao efeito de diluição do reagente (Figura 43). Desta forma, oito pulsos da amostra proporcionaram maior sinal analítico, sendo assim escolhidos para os experimentos posteriores.

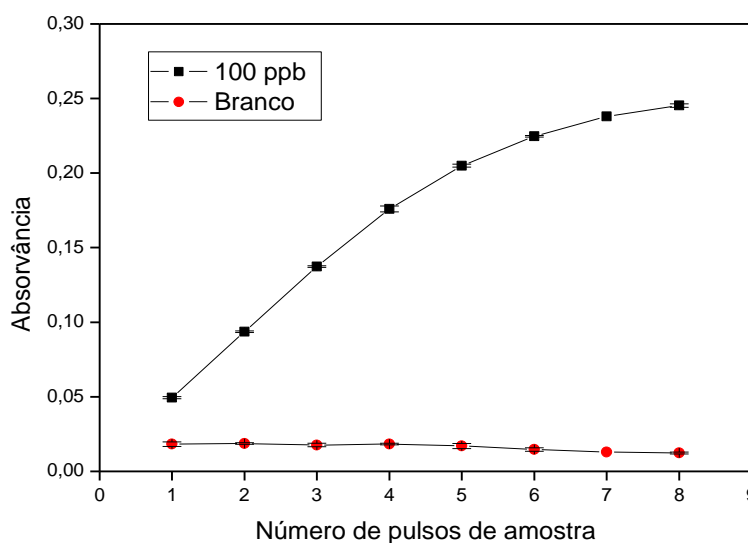


Figura 43: Estudo da quantidade de pulsos da amostra na determinação de urânio

Um ciclo de amostragem é definido como o número de vezes que se repete a sequência de inserção de alíquotas amostra/reagente. A otimização do número de ciclos de amostragem foi realizada dentro do intervalo de 1 a 6 pulsos, sendo observado que o sinal analítico aumenta com o número de ciclos de amostragem devido à menor dispersão da zona de amostra para seis ciclos (Figura 44). Contudo, o sinal do branco também aumenta e cinco pulsos de amostragem foram escolhidos para novos estudos.

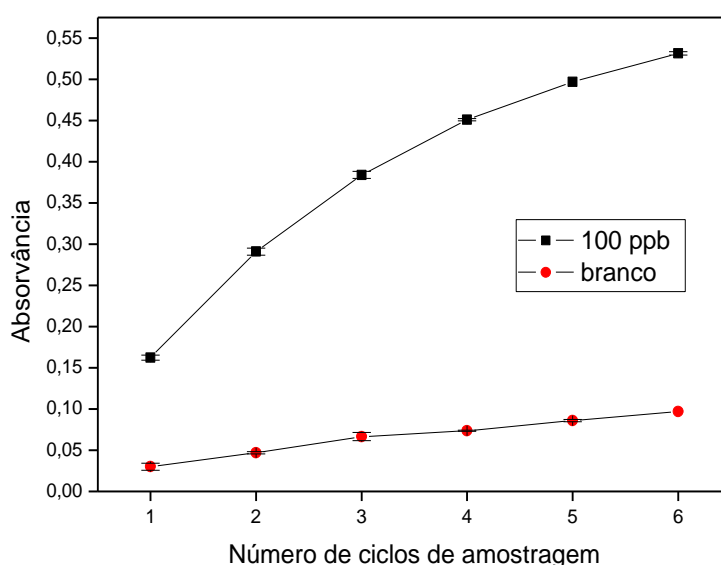


Figura 44: Estudo do número de ciclos de amostragem na determinação de urânio

O efeito do comprimento da bobina de reação foi estudado entre 0 e 150 cm. O aumento da bobina de reação resultou em um ligeiro aumento na sensibilidade. No entanto, sinais transientes mais largos foram observados, devido à maior dispersão da amostra. Então, uma bobina de reação de 50 cm de comprimento foi escolhida para proporcionar condições adequadas de mistura e repetibilidade. Um resumo dos intervalos estudados e os valores ótimos selecionados podem ser encontrados na Tabela 57.

Tabela 57: Variáveis otimizadas e valores selecionados

Parâmetros	Faixa	Valor selecionado
Pulso da amostra	1 – 8	8
Pulso de reagente	1 – 10	5
Ciclos de amostragem	1 – 6	5
Conc. de HNO ₃ na sol. de Ars (III) (mol L ⁻¹)	0 – 0,30	0
Parada de Fluxo (s)	0 – 40	0
Bobina de reação	0 -150	50
C _{Ars (III)} (%)	0,001 – 0,011	0,001

5.6. Características Analíticas do método

Sob condições otimizadas, a resposta linear entre a absorvância medida, em altura de pico (A) e a concentração de urânio (C, µg L⁻¹) foi observada de 5,0 a 130 µg L⁻¹. A equação da curva analítica (Figura 45) no intervalo da faixa linear foi dada como $A = 0,0766 + 0,0042 C$, com $r = 0,999$.

Os limites de detecção e de quantificação, calculados como $3s_b/a$ e $10s_b/a$ sendo s_b o desvio-padrão para vinte medidas do branco e a o coeficiente angular da curva analítica foram 1,3 e 4,5 µg L⁻¹ (99,7% de confiança), respectivamente, ambos calculados de acordo com as recomendações da IUPAC [170]. A frequência de amostragem foi de 40 determinações por hora. A precisão do método foi avaliada como o desvio padrão relativo, $(s/X) \times 100$, sendo s o desvio-padrão ($n = 20$) e X o valor médio das medidas, apresentando um valor de 0,7% para uma solução de urânio 100 µg L⁻¹.

O LD para o método proposto foi 40 vezes menor que o LD experimental determinado em nosso laboratório (página 141) e aproximadamente 77 menor do que o reportado na literatura [167], ambos para a determinação de urânio por espectrofotometria convencional com o mesmo reagente empregando uma cela de 1,0 cm de caminho óptico.

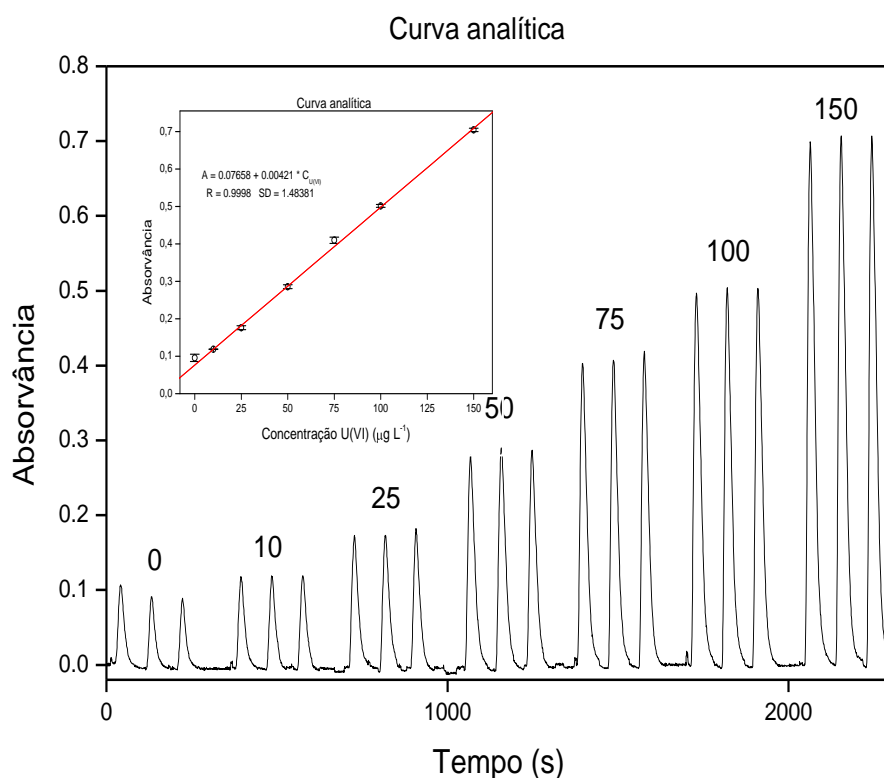


Figura 45: Curva analítica para a determinação de 5,0-150,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de urânio.

O procedimento proposto consome menor volume de solução que os métodos espectrofotométricos convencionais empregando celas de 1-10 cm, reduzindo consideravelmente o volume de reagente e, desta forma, o volume de resíduos gerados. Por exemplo, o consumo de arsenazo III por determinação foi de 2,0 μg , sendo cerca de 500-1250 vezes menor que os reportados na literatura, para cela de 1,0 cm [162]. A Tabela 58 apresenta as principais características analíticas para diferentes procedimentos de determinação de urânio.

O método desenvolvido apresenta sensibilidade comparável a métodos espectrofotométricos com pré-concentração por extração em fase sólida e extração em ponto nuvem, contudo com melhor precisão. Além do mais, a eliminação da etapa de pré-concentração associada à pequena geração de resíduos faz da espectrofotometria com caminho óptico longo uma técnica com significativas vantagens para a determinação de urânio em análises de rotina.

Tabela 58: Determinação de U(VI) empregando métodos espectrofotométricos

Amostras	Método de pré-concentração	Reagente	Faixa Linear (mg L ⁻¹)	RSD (%)	Limite de detecção (µg L ⁻¹)	Ref.
Água	Extração em ponto nuvem, surfactante Triton X-114 e centrifugação	Br-PADAP	< 4000	2,3	0,15	[6]
Água de drenagem de mina de urânio	-	TAC	0,30-12,0	< 2,0	26	[29]
Águas naturais	Disco de membrana com octadodecil sílica modificado com óxido de trioctilfosfina	Dibenzoilmetano	0,2-6,0	1,5	0,1	[79]
Águas naturais	Amberlite IR-120	Arsenazo III	-	1,6	0,67	[161]
Águas naturais	Alumina modificada com SDS e PAN	Arsenazo III	< 20	2,6	0,4	[162]
Solo	-	Meloxicam	5,0-60,0	< 1,6	370	[171]
Água e efluente	XAD-4 funcionalizado com α-nitroso-β-naftol	Arsenazo III	6,0-150,0	-	1,8	[172]
Solo	Silica Gel funcionalizado com Benzoiltiuréia	Arsenazo III	0,005–1,0	1,5	2,0	[173]
Solo e sedimentos	diciclohexano-18-coroa 6 com benzofenona	Arsenazo III	0,004–0,4	2,5	2,0	[174]
Água	Disco de membrana com octadodecil sílica modificado com piroxicam	Arsenazo III	0,4-5,1	3,0	0,4	[175]
Água de torneira e de poço, e efluentes	Extração em ponto nuvem - mistura dos surfactantes CTAB e Triton X-114	Violeta de pirocatecol	0,20–10,00	3,0	0,06	[176]
Águas naturais	-	Arsenazo III	5,0-150,0	0,7	1,3	Método proposto

5.7. Efeito de outros íons sobre a determinação de urânio

A seletividade do método da determinação de urânio empregando o reagente arsenazo III pode ser melhorada pelo ajuste do pH, no intervalo de 1-3 [162] e pela adição de EDTA. Sob estas condições, os efeitos de vários íons foram avaliados a partir soluções contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ urânio(VI) e variadas concentrações de outros íons. A presença destes elementos foi considerada interferência quando o sinal analítico variou mais do que 5%, em relação às medidas obtidas apenas na presença urânio. Foi observado que Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cl^- e SO_4^{2-} não interferem mesmo em excesso de 1000 vezes e Ca^{2+} e Fe^{3+} não interferem em excesso de 70 e 10 vezes, respectivamente. Tório interfere em qualquer proporção. Contudo, na presença de EDTA 0,3% (m/v) pode ser tolerado em até concentrações equimolares a de urânio (1:1). No entanto, a presença de EDTA ocasiona uma redução no sinal analítico em 23%, em virtude de uma fração do analito ser complexada por este reagente.

5.8. Avaliação da exatidão

A exatidão do procedimento foi confirmada pela análise de duas amostras de água certificada pelo Programa Nacional de Inter-comparação de Resultados de Análises de Amostra Ambiental (2004) fornecidas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear do Brasil.

A validação do método também foi verificada através da comparação com outras técnicas analíticas (ICP OES), onde o teor de urânio foi medido em uma amostra de água subterrânea coletada nas proximidades da mina de extração de urânio no Distrito Uranífero de Caetité/Lagoa Real. Os resultados apresentaram boa concordância entre os valores obtidos (Tabela 59).

Tabela 59: Resultados obtidos na determinação de urânio em material de referência de laboratório

Amostra	Urânio em $\mu\text{g L}^{-1}$ (n=3)	
	Procedimento proposto	Valor de referência
RM 1	$29,7 \pm 0,7$	$30,0 \pm 4,5$
RM 2	$32,7 \pm 0,8$	$35,5 \pm 5,6$
Água subterrânea ^a	$60,2 \pm 2,8$	64 ± 17^b

^a Amostra coletada próximo a mina de extração de urânio na cidade de Caetité, BA.

^b Valor determinado por ICP-MS (página 110) de acordo com a referência [117].

5.9. Aplicação do método proposto em amostras reais e teste de recuperação

O método proposto foi aplicado à determinação de urânio em amostras de água dos rios Sarapuí, Sartorelli e Sorocaba e do Parque Ecológico de São Paulo. Além disso, o teste de recuperação foi realizado pela adição de urânio às amostras de forma que a concentração final alcançasse 50 ou 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. As recuperações foram calculadas de acordo com a equação: $R (\%) = \{(C_m - C_{\text{urânio}})/m\} \times 100$, onde C_m é o valor da concentração de urânio em uma amostra na qual foi feita adição do analito (concentração encontrada na solução), $C_{\text{urânio}}$ é o valor da concentração de urânio da amostra, sem a adição e m é a quantidade de urânio adicionada. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 60. Recuperações no intervalo de 91 e 112% foram obtidas pelo procedimento proposto, indicando ausência de efeitos de matriz.

Tabela 60: Determinação de urânio em amostras de águas de rio

Amostra	Urânio (VI) (n=3)		Recuperação (%)
	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
Rio Sarapuí	0,0	< LQ	-
	50,0	49,1	98,2
	100,0	111,5	111,5
Parque Ecológico	0,0	< LQ	-
	50,0	48,5	96,9
	100,0	106,7	106,7
Rio Sartorelli	0,0	< LQ	-
	50,0	45,6	91,1
	100,0	101,7	101,7
Rio Sorocaba	0,0	< LQ	-
	50,0	50,7	101,3
	100,0	108,8	108,8

< LQ = abaixo do limite de quantificação ($4,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

O método proposto também foi aplicado à determinação de urânio em amostra de água potável, consumida na cidade de Caetité-BA e em águas de poço e de rio. A água potável e a água de poço foram coletadas dentro da cidade e a água de rio nas imediações da INB. O objetivo das análises foi verificar se a concentração de urânio nas amostras estava dentro dos padrões regulamentados pelo CONAMA, o qual estabelece que o limite máximo de urânio permitido na água para consumo é de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ [40]. De acordo com os resultados da Tabela 61, a água potável e a água de rio analisadas estão abaixo dos valores máximos estabelecidos pelo CONAMA (concentrações menores que $9,6 \mu\text{g L}^{-1}$), podendo ser consumidas. A água de poço apresentou uma concentração de $17,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e apesar deste valor estar dentro do limite permitido pelo CONAMA, esta água deve ser monitorada ou uma avaliação mais detalhada deve ser realizada para descobrir qual é a fonte da contaminação e se a mesma ainda continua ocorrendo.

Tabela 61: Resultados obtidos na determinação de urânio em amostras de águas potável, de poço e de rio. Valores e incertezas para n=3

Amostra	Local de coleta	Urânio ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Água de Poço	Rua Tancredo Neves	$17,0 \pm 0,8$
Água de rio	Barragem do Horto	$9,6 \pm 0,2$
Água potável	Avenida Santana	< LD
Água potável	Rua 9 de Maio	< LD

* Abaixo do limite de quantificação ($4,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método proposto empregando sistema em fluxo com microbombas solenoide, espectrofotometria com caminho óptico longo e arsenazo III como reagente cromogênico apresentou-se como uma alternativa simples, de baixo custo, sensível, seletiva e limpa para a determinação de urânio em água naturais.

O procedimento analítico foi aplicado com sucesso à determinação de urânio em amostras de água naturais, sem a necessidade da utilização de técnicas de pré-concentração, aumentando assim a frequência de amostragem e evitando a geração de resíduos adicionais. O método pode ser aplicado nas análises de rotina para a determinação de urânio em amostras de águas naturais.

As amostras de águas potável, de poço e de rio provenientes da cidade de Caetité estão dentro do limite máximo estabelecido pelo CONAMA ($20 \mu\text{g L}^{-1}$ urânio). Os valores máximos encontrados foram de 9,6 e $17,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para amostras de água de rio e de poço, respectivamente. É importante salientar que a água do rio é represada nas proximidades da mina de urânio. Apesar do poço estar localizado no centro da cidade de Caetité, a água do mesmo não é consumida pela população da cidade, apenas para usos gerais.

O método proposto apresenta sensibilidade suficiente para a determinação de urânio em águas naturais, atendendo aos limites máximos estabelecidos pelos órgãos de regulamentação ou agências de saúde internacionais como: CONAMA, EPA, FDA e OMS.

A determinação de urânio por este método apresenta um limite de detecção 77 vezes menor do que o reportado na literatura e 40 vezes menor que calculado experimentalmente em nosso laboratório, ambos empregando espectrofotometria convencional com cela de 1,0 cm de caminho óptico. Além disso, a quantidade de reagente é reduzida cerca de 500-1250 vezes.

CONCLUSÃO

Durante a realização deste trabalho, duas estratégias analíticas foram desenvolvidas e otimizadas para a determinação de urânio em amostras de águas naturais e efluentes industriais provenientes das minas de urânio localizadas no Distrito Uranífero de Caetité/Lagoa Real, no Estado da Bahia.

Os métodos desenvolvidos viabilizam a determinação de urânio em um amplo intervalo de concentração. O método espectrofotométrico empregando sistema análises em fluxo com microbombas solenoide, cela de caminho óptico longo de 100 cm e o reagente arsenazo III possibilita a determinação de urânio no intervalo de 5,0 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, apresentando sensibilidade suficiente para atender aos limites máximos permitidos de urânio em águas, impostos por órgão reguladores e agências de saúde de qualquer parte do mundo. No entanto, não é apropriado para a determinação direta de urânio em efluentes industriais provenientes da área mineradora, em virtude das elevadas concentrações do analito e de outras espécies. Para que as determinações sejam realizadas com exatidão nestas amostras, as mesmas devem ser diluídas antes das medidas.

A otimização das condições experimentais para a determinação de urânio por ICP OES empregando a linha de emissão em 385,957 nm na presença de ácido nítrico possibilitou a quantificação de urânio em concentrações superiores a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. O método não apresenta sensibilidade suficiente para atender ao limite máximo estabelecido pela legislação brasileira para urânio em amostras de águas naturais e para que o mesmo seja alcançado é necessário o emprego de técnicas de pré-concentração antes da análise. Contudo, o método mostrou-se como uma alternativa viável para a determinação de urânio em efluentes industriais provenientes da mineração de urânio.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Otimização as condições operacionais do ICP OES para a determinação de urânio empregando ácido acético.
- Desenvolvimento de um sistema de amostragem em campo para coletar, pré-concentrar e fazer a determinação de urânio no local da amostragem.
- Determinação de urânio em amostras de água potável em outras cidades próximas à mina de extração de urânio no Distrito Uranífero de Caetité/Lagoa Real para avaliar se o processo de mineração está contaminando a região.
- Aplicar técnicas multivariadas de análises (PCA e HCA) para avaliar se existe correlação entre as amostras analisadas.
- Desenvolvimento de métodos de abertura de amostras em hortaliças, vegetais e frutas para a determinação de urânio.
- Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de urânio em hortaliças, vegetais e frutas consumidas na cidade de Caetité e regiões circunvizinhas.
- Aplicar técnicas multivariadas de análises (PCA e HCA) para avaliar se existe correlação na concentração de urânio em hortaliças, vegetais e frutas, tipo de solo, água utilizada e região de colheita.

REFERÊNCIAS

- [1] SANTOS, J. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; SANTOS, W.N.L.; 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.
- [2] LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa.** 5^a ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2001, p. 454-455.
- [3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for uranium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 1999.
- [4] GAVRILESCU, M.; PAVEL, L. V.; CRETESCU, I. Characterization of soil contaminated with uranium. **J. Harzard. Mater.** v.163, p. 475-510, 2009.
- [5] HOU, X. L.; ROOS, P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. **Anal. Chim. Acta.** v. 608, p. 105-139, 2008.
- [6] FERREIRA, H. S.; BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. A pre-concentration procedure using cloud point extraction for the determination of uranium in natural water. **Microchim. Acta.** v. 154, p. 163-167, 2006.
- [7] GRINBERG, P.; WILLIE, S.; STURGEON, R. E. Determination of U, Th and Pu in natural waters, biological materials and clinical samples by ETV-ICP-MS. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 20, p. 717-723, 2005.

[8] TRUSCOTT, J. B.; BROMLEY, L.; JONES, P.; EVANS, E. H.; TURNER, J.; FAIRMAN, B. Determination of natural uranium and thorium in environmental samples by ETV-ICP-MS after matrix removal by on-line solid phase extraction. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 14, p. 627-631, 1999.

[9] TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Use of TEVA resin for the determination of U isotopes in water samples by Q-ICP-MS. **Appl. Radiat. Isot.** v. 61, p. 255-259, 2004.

[10] MATINS, J. B. **História da energia nuclear.** Publicado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1983. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/historia.pdf>. Acesso em: 17/02/2011.

[11] MORSS, L. R.; EDELSTEIN, N. M.; FUGER, J.; KATZ, J. J. **The chemistry of the actinide and transactinide elements.** Springer, v. 1-6, 4ª ed., p. 4514, 2006.

[12] XAVIER, A. M.; LIMA A. G.; VIGNA, C. R. M.; VERBI, F. M.; BORTOLETO, G. G.; GORAIEB, K.; COLLINS, C. H.; BUENO, M. L. M. S. Marcos da história da radioatividade e tendências atuais. **Quim. Nova**, v. 30, p. 83-91, 2007.

[13] ELETRONUCLEAR - **Gerência de planejamentos estratégicos: Panorama da energia nuclear no Brasil e no mundo.** Edição de 2010, 2010.

[14] Disponível em: <<http://periodic.lanl.gov/elements/92.html>>. Acesso em: 20/01/2011.

[15] European Food Safety Authority. Uranium in foodstuffs, in particular mineral water: Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. **The EFSA Journal.** v. 1018, p. 1-59, 2009.

[16] HEIDER, M. Urânio. Disponível em: <https://sistemas.dnppm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3971>. Acesso em: 15/01/2011.

[17] Uranium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water Quality, 2005.

[18] BRITSOM, G. V.; SLOWIKOWSKI, B.; BICKEL, M. A rapid method for the detection of uranium in surface Water. **Sci. Total Environ.** v. 173/174, p. 83-89, 1995.

[19] WALL, J. D.; KRUMHOLZ, L. R. Uranium reduction. **Annu. Rev. Microbiol.** v. 60, p. 149-166, 2006.

[20] IAEA Safety Glossary: Terminology used in nuclear safety and radiation protection. Ed. 2007, Viena, International Atomic Energy Agency, 2007.

[21] Argonne National Laboratory, EVS. Uranium. Human Health Fact Sheet, 2005. Disponível em: <<http://www.evs.anl.gov/pub/doc/Uranium.pdf>> Acesso em: 26/01/2011.

[22] MARIN, M. P. A.; NETO, J. M. O. Análise de perigos em uma instalação de produção de hexafluoreto de urânio. **Rev. Un. Alfenas.** v. 5, p. 71-76, 1999.

[23] LINDH, C. S.; NORD, L.; DANIELSSON, L. G.; INGMAN, F. The analysis of aqueous solutions with ethanol-soluble reagents in a flow injection system: Spectrophotometric determination of uranium. **Anal. Chim. Acta.** v. 160, p. 11-19, 1984.

[24] Disponível em: <<http://www.epa.gov/rpdweb00/radionuclides/uranium.html#discovered>>. Acesso em 25/01/2011.

[25] Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs257/en/index.html>>. Acesso em 20/01/2011.

[26] LANDA, E. R.; COUNCELL, T. B. Leaching of uranium from glass and ceramic foodware and decorative items. **Health Phys.** v. 63, p. 343-348, 1992.

[27] BETTI, M.; DELASHERAS, L. A. Glow discharge spectrometry for the characterization of nuclear and radioactively contaminated environmental samples. **Spectrochim. Acta, Part B.** v. 59, p. 1359-1376, 2004.

[28] CARVALHO, M. S.; DOMINGUES, M. L. F.; MANTOVANO, J. L.; FILHO, E. Q. S. Uranium determination at ppb levels by X-ray fluorescence after its preconcentration on polyurethane foam. **Spectrochim. Acta, Part B.** v. 53, p. 1945-1949.

[29] TEIXEIRA, L. S. G.; COSTA, A. C. S.; FERREIRA, S. L. C.; FREITAS, M. L.; CARVALHO, M. S. Spectrophotometric Determination of uranium using 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (tac) in the presence of surfactant. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 10, p. 519-522, 1999.

[30] ZIKOVSKY, L. Determination of uranium in food in Quebec by neutron activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v. 267, p. 695-697, 2006.

[31] MEHRA, R.; SINGH, S.; SINGH, K. Uranium studies in water samples belonging to Malwa region of Punjab, using track etching technique. **Radiat. Meas.** v. 42, p. 441-445, 2007.

[32] JAMALI, M. R.; ASSADI, Y.; SHEMIRANI, F.; HOSSEINI, M. R. M.; KOZANI, R. R.; MASTERI-FARAHANI, M.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Anal. Chim. Acta.** v. 579, p. 68-73, 2006.

[33] KURTTIO, P.; KOMULAINEN, H.; LEINO, A.; SALONEN, L.; AUVINEN, A.; SAHA, H. Bone as a possible target of chemical toxicity of natural uranium in drinking water. **Environ. Health Perspec.** v. 113, p. 68-72, 2005.

[34] ZARKADAS, C. H.; KARYDAS, A. G.; PARADELLIS, T. Determination of uranium in human urine by total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochim. Acta, Part B.** v. 56, p. 2505-2511, 2001.

[35] U. S. Environmental Protection Agency. Technical Fact Sheet: Final Rule for (Non-Radon) Radionuclides in Drinking Water. November 2000.

[36] U.S. Food and Drug Administration (FDA). Federal Register v. 68, p. 9873-9882, 2003. Disponível em: <<http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/Product-SpecificInformation/BottledWaterCarbonatedSoftDrinks/ucm077184.htm>>. Acesso em: 16/02/2011.

[37] BARATTA, E. J.; MACKILL, P. Determination of isotopic uranium in food and water. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 248, p. 473-475, 2001.

[38] Canadian Council of Ministers of the Environment: Canadian Soil Quality Guidelines for Uranium: Environmental and Human Health. 2007. Disponível em: <http://www.ccme.ca/assets/pdf/uranium_ssd_soil_1.0_e.pdf>. Acesso em: 20/12/2009.

[39] TOSHEVA, Z.; STOYANOVA, K.; NIKOLCHEV, L. Comparison of different methods for uranium determination in water. **J. Environ. Radioactiv.** v. 72, p. 47-55, 2004.

[40] BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente-(CONAMA). Resolução nº. 357, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 13/12/2010.

[41] Disponível em: <<http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/uranium/guideline-recommandation-eng.php>>. Acesso em: 15/12/2009.

[42] NHMRC, Australian DrinkingWater Guidelines, 6ª ed., p. 10-26, 2004.

[43] INB – Indústrias Nucleares do Brasil S.A. Relatório Anual de Atividades 2009, ano base 2009, Brasil. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br>>. Acesso em: 02/01/2011.

[44] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Energia 2030. Colaboração Empresa de Pesquisa Energética. Ano base 2006-2007, Brasília, 2007.

[45] CONCEIÇÃO, E. G; SOUZA, M. C. B.; FRANKLIN M. R.; FERNANDES H. M. Estudo preliminar da lixiviação das pilhas de minério Exaurido da Unidade de Concentração de Urânio – URA/INB, com vista à avaliação de impacto ambiental **Proceedings of International Nuclear Atlantic Conference**. Proceedings of International Nuclear Atlantic Conference- INAC. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), 2002.

[46] INB – Indústrias Nucleares do Brasil S.A. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br>>. Acesso em: 12/12/2010.

[47] IAEA – International Atomic Energy Agency: Establishment of uranium Mining and processing Operations in the context of Sustainable development. Vienna - International Atomic Energy Agency, 2009.

[48] WNA – World Nuclear Association. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org>>. Acesso em 12/12/2010.

[49] GONÇALVES, O. D.; ALMEIDA, I. P. S. A energia nuclear e seus usos na sociedade. **Ciência Hoje**. v. 37, p. 36-44, 2005.

[50] JUNIOR, O. P. O. **Preparação, caracterização e certificação de materiais de referência isotópicos de urânio**. 2006. 235f. Tese (Doutorado em Ciências na área de tecnologia nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo (IPEN-USP), São Paulo.

[51] OTHON, L. P. S.; MARQUES A. L. F. Enriquecimento de urânio no Brasil: Desenvolvimento da tecnologia por ultracentrifugação. **Rev. Economia e Energia**, v. 54, p. 3-9, 2006.

[52] SOUZA, J. A. B. Enriquecimento de urânio: Detalhando o enriquecimento. **Rev. Click Ciência**, 8ª Ed., versão on-line, Universidade Federal de São Carlos, 2009. Disponível em: <<http://www.clickciencia.ufscar.br>>. Acesso em: 30/01/2011.

[53] The Nuclear Fuel Cycle: A Factfile Provided by the Institution of Engineering and Technology. Disponível em: <www.theiet.org/factfiles/energy/nucfuelcycl.cfm?type=pdf>. Acesso em: 9/01/2011.

[54] ELETRONUCLEAR – Energia Nuclear: Como Funciona uma Usina Nuclear. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br>>. Acesso em: 10/01/2011.

[55] CAVALCANTE, R. O vilão virou herói. **Rev. Super Interessante**, edição 241, 2007.

[56] CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br>>. Acesso em: 10/01/2011.

[57] IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Disponível em: <<https://www.ipen.br>>. Acesso em: 15/12/2010.

[58] PRÄSS, A. R. **A energia nuclear hoje: uma análise exploratória**. 2007. 102f. Monografia (Especialização em Ciências Radiológicas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRG), Porto Alegre.

[59] Nuclear National Agency – Resources 2009, production and demand. Nuclear energy agency - organisation for economic co-operation and development and International Atomic Energy Agency, NEA nº 6851, 2010.

[60] Disponível em: <http://www.usgs.gov/newsroom/article.asp?ID=2727&from=rss_home>. Acesso em: 15/03/2011.

[61] Disponível em: <<http://www.iaea.org/newscenter/news/tsunamiupdate01.html>>. Acesso em: 15/03/2011.

[62] Disponível: <http://www.bbc.co.uk/portuguese/multimedia/2011/03/110311_videojapaosextaebc.shtml>. Acesso em: 15/03/2011.

[63] BECKER, J. S. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides-Review. **Int. J. Mass Spectrom.** v. 242, p. 183-195, 2005.

[64] KERL, W.; BECKER, J. S.; DIETZE, H. J.; DANNECKER, W. Isotopic and ultratrace analysis of uranium by double-focusing sector field ICP mass spectrometry. **Fresenius J. Anal. Chem.** v. 359, p. 407-409, 1997.

[65] SINGH, N. P.; WRENN, M. E. Determination of actinides in biological and environmental samples. **Sci. Total Environ.** v. 70, p. 187-203, 1988.

[66] SOUSA, A. S. F.; FERREIRA, E. M. M.; CASSELLA, R. J. Development of an integrated flow injection system for the electro-oxidative leaching of uranium from geological samples and its spectrophotometric determination with Arsenazo III. **Anal. Chim. Acta.** v. 620, p. 89-96, 2008.

[67] OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 14, p. 174-182, 2003.

[68] RADREM - Radioactivity Research and Environmental Monitoring Committee, Sampling and Measurement of Radionuclides in the Environment, HMSO, London, UK, 1989.

[69] ZHENG, J.; YAMADA, M. Determination of U isotope ratios in sediments using ICP-QMS after sample cleanup with anion-exchange and extraction chromatography. **Talanta**. v. 68, p. 932-939, 2006.

[70] GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A.; TAUHATA, L. Determination of total content and isotopic compositions of plutonium and uranium in environmental samples for safeguards purposes by ICP-QMS. **J. Environ. Radioact.** v. 100, p. 613-625, 2009.

[71] ZHENG, Y.; WEINMAN, B.; CRONIN, T.; FLEISHER, M. Q.; ANDERSON, R. F. A rapid procedure for the determination of thorium, uranium, cadmium and molybdenum in small sediment samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: application in Chesapeake Bay. **Appl. Geochem.** v. 18, p. 539-549, 2003.

[72] HOWE, S. E.; DAVIDSON, C. M.; MCCARTNEY, M. Determination of uranium concentration and isotopic composition by means of ICP-MS in sequential extracts of sediment from the vicinity of a uranium enrichment plant. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 17, p. 497-501, 2002.

[73] CROUDACE, I.; WARWICK, P.; TAYLOR, R.; DEE, S. Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography. **Anal. Chim. Acta.** v. 371, p. 217-225, 1998.

[74] GUPTA, K. K.; KULKARNI, P. G.; THOMAS, G.; VARADARAJAN, N.; SINGH, R. K.; NAIR, M. K. T. Spectrophotometric determination of uranium using ascorbic acid as a chromogenic reagent. **Talanta**. v. 40, p. 507-510, 1993.

[75] MURTY, B. N.; JAGANNATH, Y. V. S.; YADAV, R. B.; RAMAMURTY C. K.; SYAMSUNDA, S. Spectrophotometric determination of uranium in process streams of a uranium extraction plant. **Talanta**. v. 44, p. 283-295, 1997.

[76] RAWAT, N.; MOHAPATRA, P. K.; MANCHANDA, V. K. Kinetics of complexation of uranium with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino) phenol (Br-PADAP) in a 1:1 water-ethanol medium. **J. Solution Chem.** v. 35, p. 803-814, 2006.

[77] ABBAS, M. N.; HOMODA, A. M.; MOSTAFA, G. A. E. First derivative spectrophotometric determination of uranium(VI) and vanadium(V) in natural and saline waters and some synthetic matrices using PAR and cetylpyridinium chloride. **Anal. Chim. Acta.** v. 436, p. 223-231, 2001.

[78] KHAN, M.H; WARWICK, P; EVANS, N. Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. **Chemosphere.** v. 63, p. 1165-1169, 2006.

[79] SHAMSIPUR, M.; GHIASVAND, A. R.; YAMINI, Y. Solid-phase extraction of ultratrace uranium(VI) in Natural waters using octadecyl silica membrane disks modified by tri-n-octylphosphine oxide and its spectrophotometric determination with dibenzoylmethane. **Anal. Chem.** v. 71, p. 4892-4895, 1999.

[80] ALDER, J. F.; DAS, B. C. Indirect determination of uranium by atomic absorption spectrophotometry using an air - acetylene flame. **Analyst.** v. 102, p. 564-568, 1977.

[81] GOYAL, N.; PUROHIT, P. J.;-PAGE, A. G. On atomization of uranium in plutonium matrix using ETA-AAS. **Fresenius J. Anal. Chem.** v. 361, p. 429-432, 1998.

[82] GOLEB J. A. Uranium isotope investigations by atomic absorption. **Anal. Chem.** v. 35, p. 1963, 1978.

[83] MARGARET J. M. The determination of uranium by atomic-absorption spectrophotometry. **Analyst.** v. 96, p. 843-846, 1971.

[84] WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3^a ed., Wiley–VCH, Weinheim, New York, 1999.

[85] AGRAWAL, Y. K.; SHRIVASTAV, P.; MENON, S. K. Solvent extraction, separation of uranium (VI) with crown ether. **Sep. Purif. Technology**. v. 200, p. 177-183, 2000.

[86] GOLTZ, D. M.; GRÉGOIRE, D. C.; BYRNE, J. P.; CHAKRABARTI, C. L. Vaporization and atomization of uranium in a graphite tube electrothermal vaporizer: a mechanistic study using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta**. v. 50, p. 803-814, 1995.

[87] NORVAL, E. Pyrolytic carbon coating method for contoured graphite tubes and their use in furnace atomic absorption spectrometric determination of boron and uranium. **Anal. Chim. Acta**. v. 181, p. 169-178, 1986.

[88] KIRKBRIGHT, G. F.; LI-XING, Z. Volatilisation of some elements from a graphite rod direct sample insertion device into an inductively coupled argon plasma for optical emission Spectrometry. **Analyst**. v. 107, p. 617-622, 1982.

[89] KAMATA, E.; NAKASHIMA, R.; FURUKAWA, M. Determination of trace amounts of thorium and uranium in coal ash by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone and back-extraction with dilute nitric acid. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 2, p. 321-324, 1987.

[90] TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA J. A. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 18, p. 678-690, 2007.

[91] SCOTT, R. H.; STRASHEIM, A.; KOKOT, M. L. The determination of uranium in rocks by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Anal. Chim. Acta**. v. 82, p. 67-77, 1976.

[92] BAHRAMIFAR, N.; YAMINI, Y. On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C18-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). **Anal. Chim. Acta.** v. 540, p. 325-332, 2005.

[93] SINGHAL, R. K.; PREETHA, J.; KARPE, R.; HEMA, P.; KUMAR, A.; JOSHI, V. M.; RANADE, A. K.; HEGDE, A. G. Improvement in the determination of traces of uranium in aqueous medium having high dissolved organic carbon and chloride ion by alpha-spectrometry. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v. 279, p. 301-306, 2009.

[94] OLIVEIRA, J. M.; CARVALHO, F. P. Sequential extraction procedure for determination of uranium, thorium, radium, lead and polonium radionuclides by alpha-spectrometry in environmental samples. **Czech. J. Phys.** v. 56, Suppl. 4, p. D545-D555, 2006.

[95] MANICKAM, E.; SDRAULIG, S.; TINKER, R. A. Method design and validation for the determination of uranium levels in human urine using high-resolution alpha spectrometry. **J. Environ. Radioact.** v. 99, p. 491-501, 2008.

[96] JIA, G.; BELLI, M.; SANSONE, U.; ROSAMILIA, S.; OCONE, R.; GAUDINO, S. Determination of uranium isotopes in environmental samples by alpha-spectrometry. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v. 253, p. 395-406, 2002.

[97] ZHANG, X. Z.; ESAKA, F.; ESAKA, K. T.; MAGARA, M.; SAKURAI, S.; USUDA, S.; WATANABE, K. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the determination of uranium isotope ratios in individual particles for nuclear safeguards. **Spectrochim. Acta, Part B.** v. 62, p. 1130-1134, 2007.

[98] TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Rapid uranium preconcentration and separation method from fresh water samples for total U and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio measurements by ICP-MS. **Anal. Chim. Acta.** v. 592, p. 101-105, 2007.

-
- [99] JAKUBOWSKIA, N.; MOENSB, L.; VANHAECKE, F. Sector field mass spectrometers in ICP-MS. **Spectrochim. Acta, Part B.** v. 53, p. 1739-1763, 1998.
- [100] BOULYGA, S. F.; KLÖTZLI, U.; PROHASKA, T. Improved abundance sensitivity in MC-ICP-MS for determination of $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in the 10^{-7} to 10^{-8} range. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 21, 1427-1430, 2006.
- [101] SCHRAMMEL, P.; WENDLER, I.; ROTH, P.; WERNER, E. Method for the determination of thorium and uranium in urine by ICP-MS. **Microchim. Acta.** v. 126, p. 263-266, 1997.
- [102] FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, H. C.; FERNANDES, M. S.; CARVALHO, M. S. Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 17, p. 115-120, 2002.
- [103] CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica.** v. 9, p. 23-33, 2008.
- [104] FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimization of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.** v. 375, p. 443-449, 2003.
- [105] FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review. **Talanta.** v. 63, p. 1061-1067, 2004.

[106] FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; SILVA, E. G. P.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C. S. F.; NETO, B. B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **J. Chromatog.** v. 1158, p. 2-14, 2007.

[107] MYERS, R. M. **Response surface methodology**. Allyn and Bakon, Boston, 1971.

[108] LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. **Chemom. Intell. Lab. Syst.** v. 42, p 3-40, 1998.

[109] SOYLAK, M.; NARIN, I.; BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. Factorial design in the optimization of preconcentration procedure for lead determination by FAAS. **Talanta.** v. 65, p. 895-899, 2005.

[110] NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Quim. Nova.** v. 25, p. 327-329, 2002.

[111] NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

[112] TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchem. J.** v. 92, p. 58-67, 2009.

[113] MELO, A. S. Q. **Métodos analíticos para avaliação e controle de vanádio e cobre em água de mar e efluentes de refinaria de petróleo**. 2003. 120f. Tese (Doutorado em ciências) - Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, Bahia.

[114] TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova.** v. 29, p. 338-350, 2006.

[115] BEZERRA, M. A. **Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para a determinação de cobre usando espectrometria de absorção atômica com chama.** 2003. 71f. Dissertação (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

[116] BRENNER, I. B.; ZANDER, A. T. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review. **Spectrochim. Acta, Part B.** v. 55, p. 1195-1240, 2000.

[117] SANTOS, J. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; ARAÚJO, R. C. G.; FERNANDES, A. P.; KORN, M. C. A.; FERREIRA, S. L. C. Optimization of the operating conditions using factorial designs for determination of uranium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchem. J.** v. 97, p. 113-117, 2011.

[118] KORN, M. G. A.; OLIVEIRA, E. Determinação de zinco em baixas concentrações por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado. Uma comparação crítica entre diferentes linhas de emissão e possibilidade de uso em meio aquoso-orgânico. **Quím. Nova.** v. 19, p. 488-492, 1996.

[119] FUJINO, O.; UMETANI, S.; UENO, E.; SHIGETA, K.; MATSUDA, T. Determination of uranium and thorium in apatite minerals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with solvent extraction separation into diisobutyl ketone. **Anal. Chim. Acta.** v. 420, p. 65-71, 2000.

[120] FUJINO, O.; UMETANI, S.; MATSUI, M. Determination of uranium in apatite minerals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after solvent extraction and separation with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone into diisobutyl ketone. **Anal. Chim. Acta.** v. 296, p. 63-68, 1994.

[121] ZAROR, O. A.; JUAREZ, R. S.; ZEILLER, E.; ZEISLER, R. A separation method to overcome the interference of calcium on the uranium determination by ICP-ES. **Fresenius J. Anal. Chem.** v. 355, p. 694-696, 1996.

[122] LEE, C. H.; SUH, M. Y.; JOE, K. S.; EOM, T. Y.; LEE, W. A chelating resin containing 4-(2-thiazolylazo)resorcinol as the functional group. Chromatographic application to the preconcentration and separation of some trace metal ions including uranium. **Anal. Chim. Acta.** v. 35, p. 57-63, 1997.

[123] TORGOV, V. G.; DEMIDOVA, M. G.; SAPRYKIN, A. I.; NIKOLAEVA, I. V.; US, T. V.; CHEBYKIN, E. P. Extraction preconcentration of uranium and thorium traces in the analysis of bottom sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry. **J. Anal. Chem.** v. 57, p. 303-309, 2002.

[124] TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction. **Spectrochim. Acta, Part B.** v. 54, p. 895-929, 1999.

[125] FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A.; FERREIRA, H. S.; SILVA, E. G. P.; ARAUJO, R. G. O.; AMORIM, F. A. C.; SOUZA, A. S.; MACEDO, S. M.; LIMA, D. D. C.; JESUS, R. M. Application of multivariate techniques in optimization of spectroanalytical methods. **Appl. Spectrosc.** v. 42, p. 475-491, 2007.

[126] CHIRINOS, J.; FERNANDEZ, A.; FRANQUIZ, J. Multi-element optimization of the operating parameters for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with a charge injection device detector for the analysis of samples dissolved in organic solvents. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 13, p. 995-1000, 1998.

[127] GROTTI, M.; LEARDI, R.; FRACHE, R. Combined effects of inorganic acids in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochim. Acta, Part B.** v. 57, p. 1915-1924, 2002.

-
- [128] TREVIZAN, L. C.; VIEIRA, E. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Use of factorial design for evaluation of plasma conditions and comparison of two liquid sample introduction systems for an axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometer. **Spectrochim. Acta Part, B.** v. 60, p. 575-581, 2005.
- [129] PENA-VAZQUEZ, E.; VILLANUEVA-ALONSO, J.; BERMEJO-BARRERA, P. Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 22, p. 642-649, 2007.
- [130] NÖLTE, J. **ICP Emission Spectrometry, A practical Guide**; Willey-VCH: Weinheim, 2003.
- [131] JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, 1^a ed., Black & Son Ltd., London, 1992.
- [132] DRIEHAUS, W.; JEKEL, M. Determination of As (III) and total inorganic arsenic by on-line pretreatment in hydride generation atomic absorption spectrometry. **Fresenius J. Anal. Chem.** v. 343, p. 352-356, 1992.
- [133] VIEIRA, E. C. **Avaliação de potencialidades e aplicações de espectrômetros com plasma acoplado indutivamente em análises químicas. Tese de doutorado.** 2007. 127f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2007.
- [134] SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. **Spectrochim. Acta, Part B.** v. 57, p.1905-1913, 2002.
- [135] MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. **Indutively coupeld plasmas in analytical atomic spectrometry.** VCH publishers, New York, NY., USA, 2^a ed., p. 1017, 1992.

[136] GALO, A. L.; COLOMBO, M. F. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Quim. Nova**, v. 32, p. 488-492, 2009.

[137] ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Quim. Nova**. v. 27, p. 807-812, 2004.

[138] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed., (Tradução Ignez Caracelli, revisão técnica Célio Pasquini). Porto Alegre: Bookman, 2002.

[139] MELCHERT, W. R.; ROCHA, F. R. P.; RAIMUNDO Jr, I. M.; REIS, B. F. Construção de uma cela de fluxo de longo caminho óptico para medidas espectrofotométricas. **Quim. Nova**. v. 31, p. 427-429, 2008.

[140] DRESS, P.; BELZ, M.; KLEIN, K. F.; GRATTAN, K. T. V.; FRANKE, H. Physical analysis of teflon coated capillary waveguides. **Sens. Actuators B**. v. 51, p. 278-284, 1998.

[141] INFANTE, C. M. C.; ROCHA, F. R. P. A critical evaluation of a long pathlength cell for flow-based spectrophotometric measurements. **Microchem. J**. v. 90, p 19-25, 2008.

[142] FUWA, K.; LEI, W.; FUJIWARA. K. Colorimetry with a total-reflection long capillary cell. **Anal. Chem**. v. 56, p. 1640-1644, 1984.

[143] TSUNODA, K-I.; NOMURA, A.; YAMADA, J.; NISHI, S. The possibility of signal enhancement in liquid absorption spectrometry with a long capillary cell utilizing successive total reflection at the outer cell surface. **Appl. Spectrosc**. v. 43, p. 49-55, 1998.

[144] SANCHEZ, M. A.; ROCHA, F. R. P. A critical evaluation of a flow-cell based on a liquid core waveguide for chemiluminescence measurements. **Luminescence**, v. 23, p. 410-416, 2008.

[145] MELCHERT, W. R. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos e com alta sensibilidade para a determinação de espécies de interesse ambiental**. 2009. 187f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

[146] WATERBURY R. D.; YAO, W.; BYRNE, R. H. Long pathlength absorbance spectroscopy: trace analysis of Fe(II) using a 4.5 m liquid core waveguide. **Anal. Chim. Acta**. v. 357, p. 99-102, 1997.

[147] ZHANG, J. Z.; CHI, J. Automated analysis of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters with liquid waveguide. **Environ. Sci. Technol.** v. 36, p. 1048-1053, 2002.

[148] Disponível em: <http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/products/product_by_name/teflon_af/performance.html>. Acesso em: 05/03/20011.

[149] YAO, W. S.; BYRNE, R. H.; WATERBURY, R. D. Determination of nanomolar concentrations of nitrite and nitrate in natural waters using long path length absorbance spectroscopy. **Environ. Sci. Technol.** v. 32, p. 2646-2649, 1998.

[150] LUPETTI, K. O.; ROCHA F. R. P.; FATIBELLO-FILHO, O. An improved flow system for phenols determination exploiting multicommutation and long pathlength spectrophotometry, **Talanta** v. 62, p. 463-467, 2004.

[151] LARSSON, H.; DASGUPTA, P. K. Liquid core waveguide-based optical spectrometry for field estimation of dissolved BTEX compounds in groundwater: A feasibility study. **Anal. Chim. Acta**. v. 485, p. 155-167, 2003.

[152] CHENG, X.; ZHANG, Z.; TIAN, S. A novel long path length absorbance spectroscopy for the determination of ultra trace organophosphorus pesticides in vegetables and fruits. **Spectrochim. Acta, Part A.** v. 67, p. 1270-1275, 2007.

[153] PAPPAS, A. C.; STALIKAS, C. D.; FIAMEGOS, Y. C.; KARAYANNIS, M. I. Determination of hydrogen peroxide by using a flow injection system with immobilized peroxidase and long pathlength capillary spectrophotometry. **Anal. Chim. Acta.** v. 455, p. 305-313, 2002.

[154] MELCHERT, W. R.; OLIVEIRA, D. R.; ROCHA, F. R. P. An environmentally friendly flow system for high-sensitivity spectrophotometric determination of free chlorine in natural waters. **Microchem. J.** v. 96, p. 77-81, 2010.

[155] YAO, W.; BYRNE, R. H. Determination of trace chromium(VI) and molybdenum(VI) in natural and bottled mineral waters using long pathlength absorbance spectroscopy (LPAS). **Talanta.** v. 48, p. 277-282, 1999.

[156] CALLAHAN, M. R.; ROSE, J. B.; BYRNE, R. H. Long pathlength absorbance spectroscopy: trace copper analysis using a 4.4 m liquid core waveguide. **Talanta.** v. 58, p. 891-898, 2002.

[157] CALLAHAN, M. R.; KALTENBACHER, E. A.; BYRNE, R. H. In-situ measurements of Cu in an estuarine environment using a portable spectrophotometric analysis system. **Environ. Sci. Technol.** v. 38, p. 587-593, 2004.

[158] WILSON, R. E.; HU, Y. J.; NITSCHKE, H. Detection and quantification of Pu(III, IV, V, and VI) using a 1.0 meter liquid core waveguide. **Radiochim. Acta.** v. 93, p. 203-206, 2005.

[159] LI, Q.; MORRIS, K. J.; DASGUPTA, P. K.; RAIMUNDO Jr, I. M.; TEMKIN, H. Portable flow-injection analyzer with liquid-core waveguide based fluorescence, luminescence, and long path length absorbance detector. **Anal. Chim. Acta.** v. 479, p. 151-165, 2003.

[160] KORKISCH, J.; GODL, L. Determination of uranium in natural waters after anion-exchange separation. **Anal. Chim. Acta.** v. 71, p. 113-121, 1974.

[161] BERMEJO-BARRERA, A.; YEBRA-BIURRUN, M. C.; FRAGA-TRILLO, L. M. Spectrophotometric determination of uranium in natural waters. **Anal. Chim. Acta.** v. 239, p. 321-323, 1990.

[162] SHEMIRANI, F.; ABKENAR, S. D.; JAMALI, M. R. Preconcentration of Trace Uranium from Natural Water with Solid-Phase Extraction. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** v. 76, p. 545-548, 2003.

[163] GRUDPAN, K.; SOOKSAMITI, P.; LAIWRAUNGRATH, S. Determination of uranium in tin tailings using 4-(2-pyridylazo) resorcinol by flow-injection analysis. **Anal. Chim. Acta.** v. 314, p. 51-55, 1995.

[164] ROCHA, F. R. P.; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. S.; SANTOS, J. L. M. Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends. **Anal. Chim. Acta.** v. 468, p. 119-131, 2002.

[165] SAWIN, S. B. Analytical use of arsenazo III: Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. **Talanta.** v. 8, p. 673-685, 1961.

[166] ROHWER, H.; RHEEDER, N.; HOSTEN, E. Interactions of uranium and thorium with Arsenazo III in an aqueous medium. **Anal. Chim. Acta.** v. 341, p. 263-268, 1997.

[167] SHVOEVA, O. P.; DEDKOVA, V. P.; SAVVIN, S. B. Sorption and Complexation of uranium(VI) and thorium(IV) with reagents arsenazo III and arsenazo M on fibrous filled sorbents. **J. Anal. Chem.** v. 62, p. 935-939, 2007.

[168] DEDKOVA, V. P.; SHVOEVA, O. P.; SAWIN, S. B. Sorption-spectrometric determination of thorium(IV) and uranium(VI) with the reagent arsenazo III on the

solid phase of a fibrous material filled with a cation exchanger. **J. Anal. Chem.** v. 63, p. 430-434, 2008.

[169] BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta.** v. 76, p. 965-977, 2008.

[170] Analytical Methods Committee, **Analyst**, v. 112, p. 99, 1987.

[171] 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. Hazard. Mat.** v. 155, p. 261-268, 2008.

[172] LEMOS, V. A.; GAMA, E.M. An online preconcentration system for the determination of uranium in water and effluent samples. **Environ. Monit. Assess.** v. 171, p. 163-169, 2010.

[173] MERDIVAN, M.; SEYHAN, S.; GOK, C. Use of benzoylthiourea immobilized on silica gel for separation and preconcentration of uranium(VI). **Microchim. Acta.** v. 154, p. 109-114, 2006.

[174] PREETHA, C. R.; RAO, T. P. Preconcentration of uranium(VI) by solid phase extraction onto dicyclohexano-18-crown-6 embedded benzophenone. **J. Radioanal. Nuclear Chem.** v. 267, p. 265-270, 2006.

[175] SADEGHI, S.; MOHAMMADZADEH, D.; YAMINI, Y. Solid-phase extraction-spectrophotometric determination of uranium(VI) in natural waters. **Anal. Bioanal. Chem.** v. 375 p. 698-702, 2003.

[176] MADRAKIAN. T.; AFKHAMI, A.; MOUSAVI, A. A spectrophotometric determination of trace amounts of uranium(VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction. **Talanta.** v. 71, p. 610-614, 2007.