

DETERMINAÇÃO DE Cu, Ni, Cd e Zn EM ÁGUAS E EM COMPOSTOS DE URÂNIO POR
VOLTAMETRIA DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO. (*)

Fátima Maria Sequeira de Carvalho, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão
Departamento de Engenharia Química - MQU
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo (CNEN/SP)



(*)TRABALHO APRESENTADO NO XXVI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, REALIZADO
EM FORTALEZA, DE 07 A 11 DE OUTUBRO DE 1985.

DETERMINAÇÃO DE Cu, Ni, Cd e Zn EM ÁGUAS E EM COMPOSTOS DE URÂNIO POR
VOLTAMETRIA DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO.

Fátima Maria Sequeira de Carvalho, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão
Departamento de Engenharia Química - MQU
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN/CNEN/SP)
Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
São Paulo - SP - Brasil

RESUMO

Descreve-se um procedimento para a determinação si multânea de cobre, níquel, cádmio e zinco em água potável e em efluentes industriais. Aplica-se a mesma técnica para a determinação dos mesmos elementos em concentrado e compostos puros de urânio. A vantagem do método reside na simplicidade e facilidade de sua execução, com excelente sensibilidade, reprodutibilidade e exatidão.

O trabalho descreve o procedimento para a separação e prê-concentração dos elementos nos compostos de urânio.

DETERMINATION OF Cu, Ni, Cd AND Zn IN WATER AND URANIUM COMPOUNDS BY
VOLTAMETRY WITH HANGING MERCURY DROP ELECTRODE.

Fátima Maria Sequeira de Carvalho, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão.
Departamento de Engenharia Química
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN/SP)
Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
São Paulo, SP - Brasil

ABSTRACT

A voltametric procedure for the simultaneous determination of copper, nickel, cadmium and zinc in potable water and industrial effluent is described. The same technique is applied for the determination of those elements in pure uranium compounds. The execution simplicity, the high sensitivity and the good precision and accuracy of results are the main features of the method.

A procedure for the separation and pre-concentration of the four elements as impurities in uranium compounds is also described.

INTRODUÇÃO

Cobre, zinco, cádmio e níquel são alguns dos metais mais comumente encontrados nos efluentes industriais, podendo causar inibição ao processo de digestão anaeróbica⁽¹⁾. Assim sendo, um controle desses elementos nos efluentes industriais e nas águas em geral é de fundamental importância.

A determinação de micro-quantidades de varios elementos, entre os quais os elementos citados, em compostos de urânio, é também de grande importância para verificar o grau de pureza destes compostos ou mesmo para estabelecer os processos de purificação aos quais devem ser submetidos para alcançar o grau de pureza exigido.

A voltametria tem sido usada com bastante sucesso para esta finalidade, utilizando vários tipos de eletrodos estacionários. O eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM) pode ser aplicado a uma ampla faixa de potencial, servindo satisfatoriamente para a análise simultânea de cobre, níquel, cádmio e zinco, aqui proposta.

Usando-se como eletrólito suporte uma solução de NH_4Cl 0,1 M⁽²⁾ determinaram-se os quatro elementos, variando o pH, a velocidade de varredura e as concentrações.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

- Usou-se o analisador polarográfico " PAR ", modelo 174 A. Como eletrodo de trabalho, usou-se o EGPM; como eletrodo de referência, foi usado o de calomelano saturado (ECS) e como auxiliar um fio de platina.

Reagentes

Prepararam-se soluções padrão de cobre, cádmio, níquel e zinco, separadamente, em NH_4Cl 0,1M a pH = 10, usando-se os elementos metálicos. Todos os demais reagentes usados são de grau analítico.

Procedimento para os compostos de urânio

Pesam-se aproximadamente 5 g de diuranato de amônio (DUA), dissolvem-se em 20 mL de HNO_3 1:1 e evapora-se a secura, para eliminar o excesso de ácido. Dissolve-se o sal obtido em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0M, pH 10 e leva-se a solução a um volume de 250 mL com essa mesma solução.

Prepara-se uma coluna com 0,8 mm de diâmetro e adicionam-se 20 mL de resina catiônica forte. Condiciona-se a resina com a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1M, pH = 10. Percola-se a solução de urânio através da resina, lava-se com água desionizada até o efluente não dar reação alcalina e eluem-se os íons metálicos retidos com 100 mL de HCl 1:1. Adicionam-se gotas de hidroxilamina 10% para a redução do ferro III. Leva-se a solução

ã secura e dissolve-se o resíduo em 5 a 7 mL de solução de NH_4Cl 0,1M, pH 10. Transfere-se essa solução para a célula polarografica.

Procedimento para as águas e efluentes industriais

Evaporam-se até a secura 500 mL de amostra. Se houver presença de substância orgânica, deve ser destruída por meio de H_2SO_4 concentrado. Adicionam-se gotas de cloridrato de hidroxalamina para reduzir os íons ferricos presentes. Evapora-se a solução à secura, dissolve-se o resíduo em 5 a 7 mL de solução de NH_4Cl 0,1M, leva-se a pH 10 e transfere-se a solução para a célula polarografica.

Condições experimentais e resultados

Varreu-se o potencial de 0,0 a - 1,5V vs ECS. As correntes resultantes foram corrigidas, subtraindo-se a corrente residual obtida, usando-se o mesmo processo de varredura para o eletrólito suporte, NH_4Cl 0,1M.

Para a escolha de um pH adequado, variou-se o pH das soluções de 3 a 11. (3) Pela figura 1, verifica-se que, quando o pH é inferior a 7, não aparecem as ondas de redução de Ni^{2+} e Zn^{2+} . Este comportamento é atribuído à antecipação da descarga dos íons H^+ em soluções mais ácidas.

Verificou-se, experimentalmente, que a melhor separação entre os potenciais de pico do Cu, Cd, Ni e Zn se obtém em pH = 10, sendo possível, nessas condições, a determinação simultânea dos quatro elementos.

Obtiveram-se curvas $i \times E$ para soluções com 2 a 8 $\mu\text{g/mL}$ de cada um dos 4 elementos com velocidades de varredura diferentes: 5, 10, 20 e 50 mV/s .⁽⁴⁾ A Figura 2 mostra a dependência entre a corrente e a concentração dos elementos nas 4 velocidades de varredura.

FIGURA 2

Os pontos experimentais são a média de 4 medidas.

A dependência linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura é mostrada na Figura 3.⁽⁴⁾

FIGURA 3

Pelos gráficos obtidos para $i \times E$, variando-se a velocidade de varredura, verifica-se que as melhores ondas, quanto à forma, são obtidas com varreduras de 10 ou 20 mV/s . Optou-se pela velocidade de 10 mV/s para as análises que foram realizadas pelo método da adição de padrão por meio de 3 adições.

A reprodutibilidade do método foi verificada por meio de soluções obtidas com DUA puro; os resultados dessas análises são apresentados na Tabela I.

TABELA I

Fizeram-se análises de amostras de água potável e efluentes industriais e observou-se uma grande variação nos resultados. Atribui-se esta variação ao local e hora da coleta. Análises paralelas de uma mesma amostra apresentaram resultados reprodutíveis.

DISCUSSÃO

A escolha do eletrólito suporte, do pH da solução e da velocidade de varredura mostrou ser eficiente para a determinação simultânea dos 4 elementos.

O U^{6+} apresenta onda interferente em -0,65V. Por este motivo, o urânio foi removido por troca iônica por ser uma técnica simples e rápida.

Os dados apresentados na Figura 2 mostram que não haverá linearidade entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura quando os quatro elementos estão presentes na solução. Esta falta de linearidade não se observa para as curvas obtidas para os elementos isoladamente. Uma explicação para esse diferença de comportamento é que quando os quatro elementos estão presentes ao mesmo tempo na solução como mostrado na Figura 4, cada um deles contribui na formação da linha tomada como base para os respectivos cálculos. Isto não implicará em um processo não difusional.

FIGURA 4

O método apresentou uma sensibilidade de até $10^{-6}M$ para cada elemento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Mc Auliffe, C.A. e Benn, F.R, " Química e Poluição " - LTC/EDUSP(1981)
- (2) Pointeau R. et Bonastre, J. " Éléments de Polarographie ", Masson et Cie (1970)
- (3) Onstott., E.I, J. Am. Chem. Soc. 74, 3773-3776(1952)
- (4) Curran, J. and Fletcher III, K.S, Anal. Chem. 42, 1663(1970).

TABELA I : Determinação de Cu, Cd, Ni e Zn em soluções de urânio, obtidas por dissolução de DUA.

Amostra	Cu(ppm)	Cd(ppm)	Ni(ppm)	Zn(ppm)
1	0,22	0,29	2,93	17,5
2	0,34	0,19	2,01	25,5
3	0,30	0,24	2,81	19,6
4	0,29	0,22	2,82	22,6
5	0,34	0,25	3,17	25,2
6	0,22	0,20	2,57	25,5
7	0,25	0,19	2,49	22,5
Média e desvio padrão	0,28 ± 0,05	0,23 ± 0,04	2,68 ± 0,29	22,7 ± 2,9

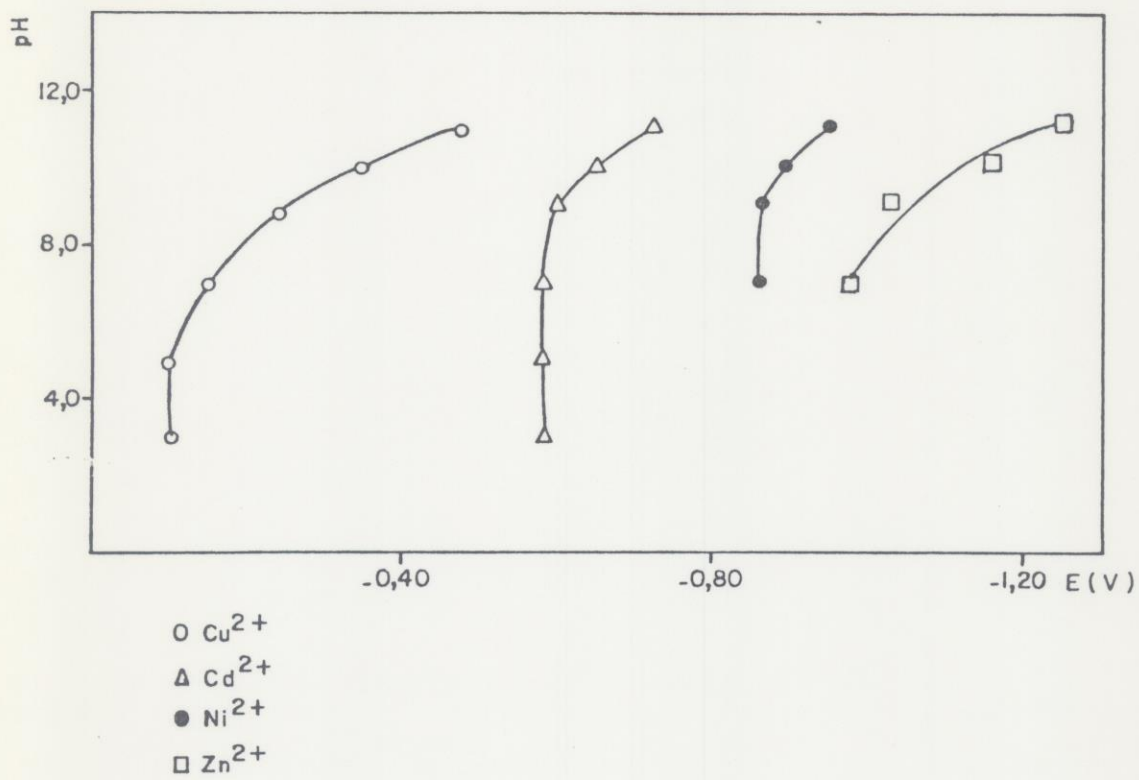


FIGURA 1 : pH em função do potencial de pico
 eletrolito suporte : NH₄Cl 0,1M

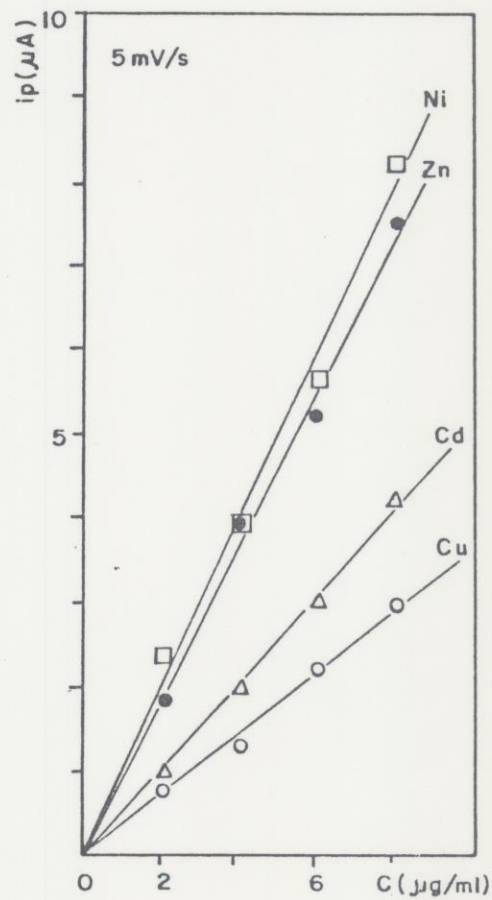
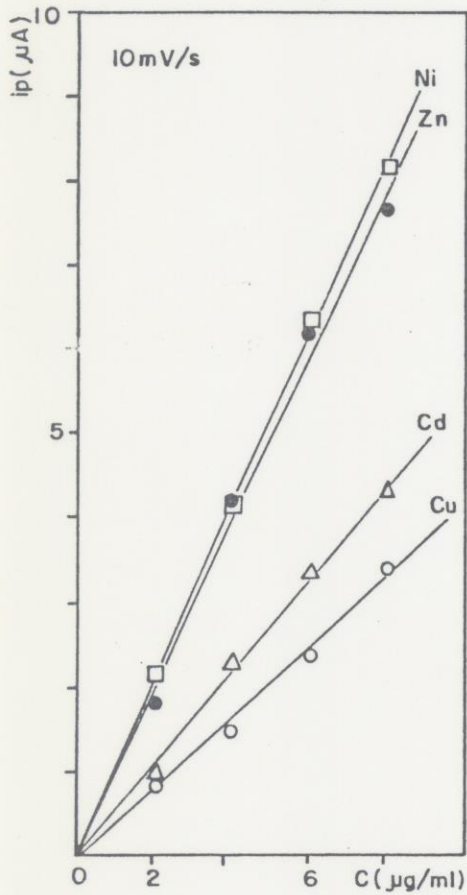
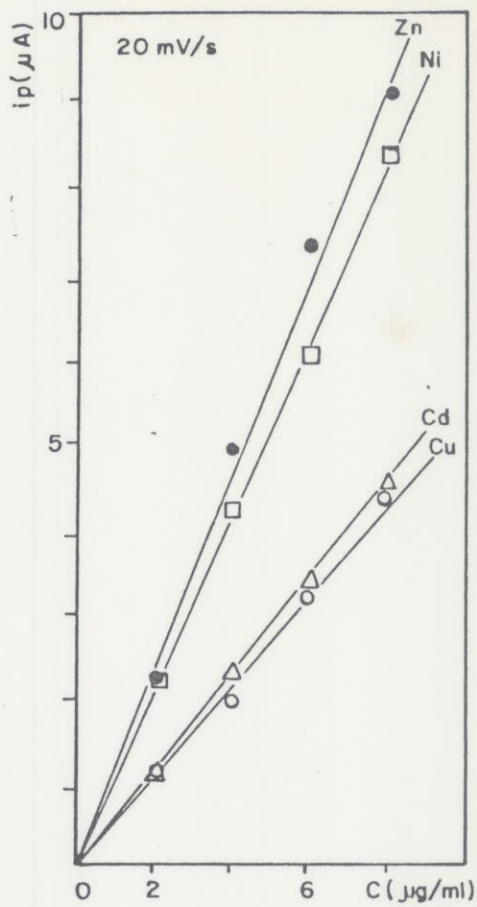
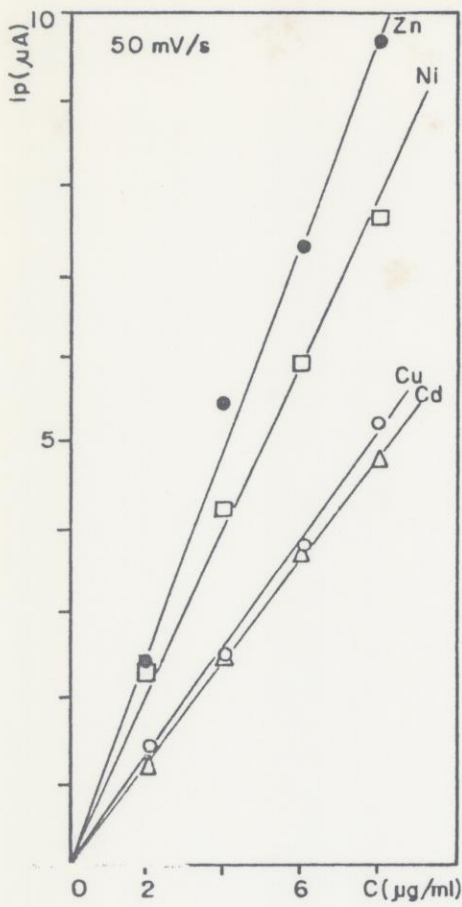


FIGURA 2 : Corrente de pico em função da concentração em diferentes velocidades de varredura para os quatro elementos simultaneamente. eletrolito de suporte : NH_4Cl 0,1M.

pH = 10

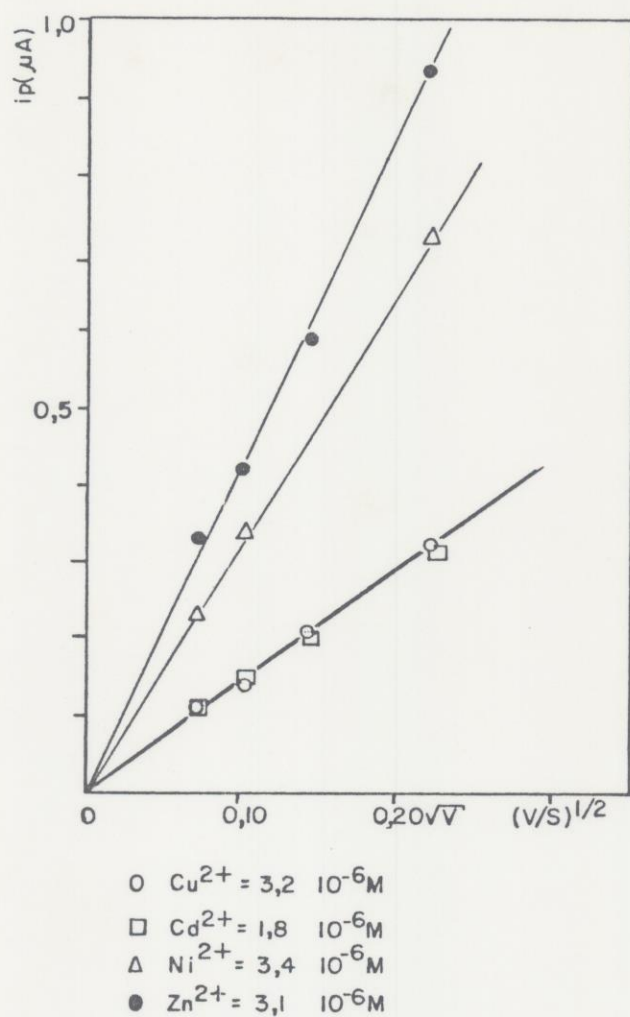


FIGURA 3 : Corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para cada um dos elementos separadamente.
 eletrolito suporte : NH_4Cl 0,1M
 pH = 10

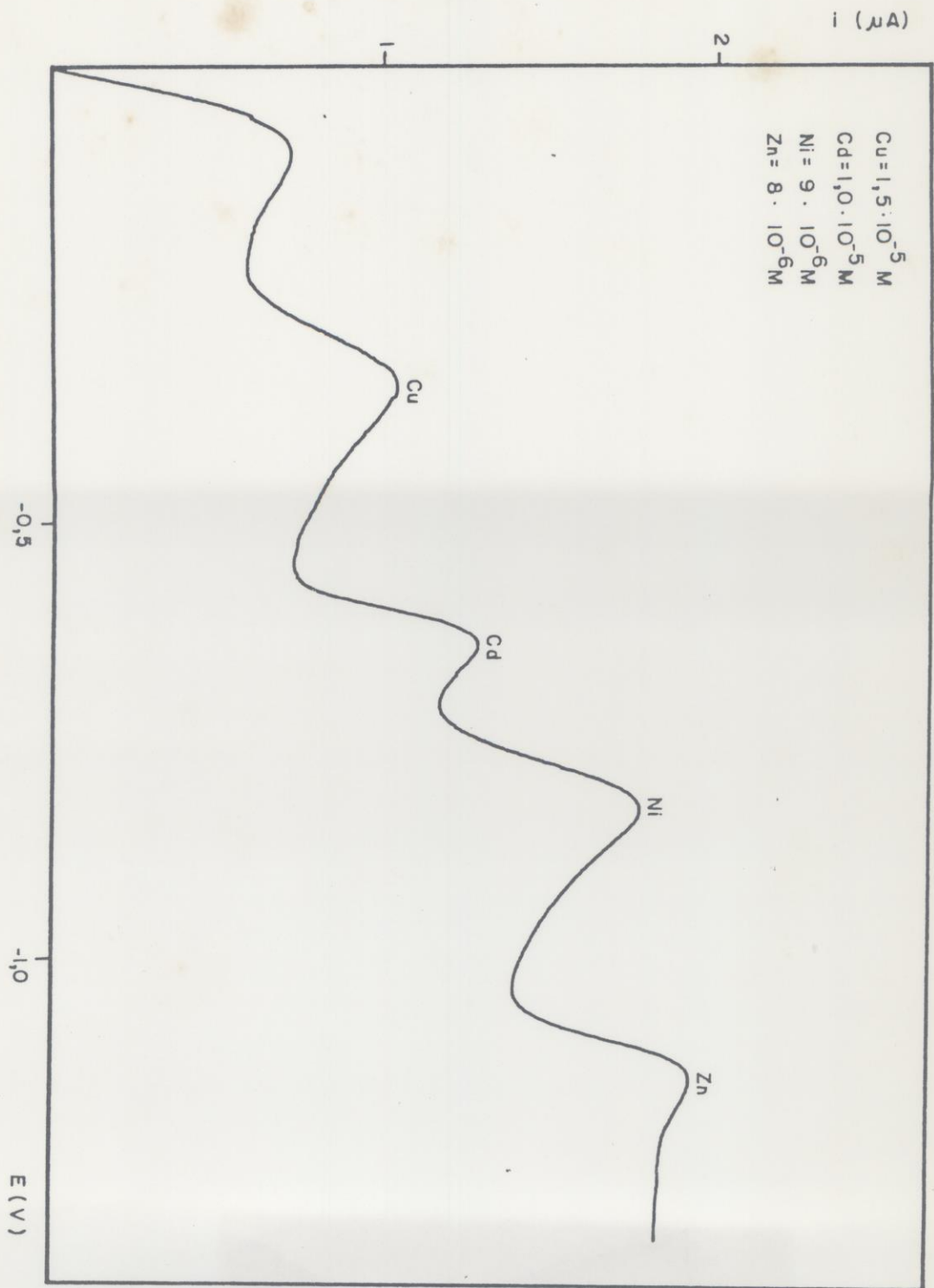


FIGURA 4 : Voltamograma com EGPM xECS para Cu, Cd, Ni e Zn em NH_4Cl 0,1M, pH = 10
velocidade de varredura : 10mV/s.