C. D. 535.5:543.79:546.791

Revisão dos Métodos Polarográficos de Dosagem do Urânio

PELA ENG.º QUÍM.-INDUST. (I. S. T.) MARIA TERESA ÁGUAS DA SILVA

(Licenciada em Físico-Química e Bolseira dos C. E. E. N. — do Instituto de Alta Cultura)

A Polarografia é hoje um dos métodos de Análise mais cómodos e eficientes quando utilizada criteriosamente e por mãos experimentadas. Há actualmente um número elevado e crescente de laboratórios que recorre a esta técnica, pois que ela, além de resolver problemas analíticos difíceis de resolver por outros métodos, permite ainda abordar muitas outras questões de Electroquímica.

Dada a sua importância, determinou o Sr. Director do Laboratório de Electroquímica do I. S. T., Ex.mo Sr. Prof. Herculano de Carvalho, que se criasse também neste Laboratório uma secção de polarografia onde se pudesse vir a «formar» um especialista próprio, para o que foi adquirido um polarógrafo «Cambridge» (aparelho de delicada manipulação, dadas as inúmeras comodidades de registo automático que oferece).

Como assistente do mesmo Laboratório, cumpriu-me a mim dar os primeiros passos para aquela realização e, a fim de tratar do assunto com maior rapidez e segurança, procurei no Porto a pessoa do nosso País mais categorizada sobre estes problemas — o especialista português de Polarografia Ex.mo Sr. Doutor Humberto de Almeida que acedeu a receber-me e muito amàvelmente se prestou a dar-me todos os esclarecimentos que precisava sobre o funcionamento daquele aparelho.

Depois de se ter podido instalar o polarógrafo de modo a assegurar trabalho eficiente, a secção de polarografia ficou apta a funcionar e foi em seguida entregue aos cuidados da Sr.ª D. Maria Teresa Águas da Silva, a quem já anteriormente, como aluna do 6.º Ano e de colaboração com a sua colega Sr.ª D. Magda Cabrita, tinha sido confiada a tarefa ingrata do tratamento e enchimento do capilar do polarógrafo.

E já que me foi dado falar sobre este assunto, não posso deixar passar esta oportunidade sem agradecer pùblicamente quer na qualidade de assistente do I. S. T. quer pessoalmente, não só ao Ex.mo Sr. Doutor Humberto de Almeida as suas valiosas e leais explicações, a forma acolhedora e atenciosa como fui recebida nas breves tardes que passei no seu Laboratório do Instituto do Vinho do Porto, enfim o seu trato amabilíssimo, como à Ex.ª Direcção do mesmo Instituto pela forma lhana como permitiu que fosse posto à minha disposição tudo o que me interessava naqueles laboratórios onde o agradável ambiente de trabalho deixa ao visitante e a quem os frequenta, as melhores impressões.

As notas que se seguem correspondem aos primeiros ensaios realizados pela Sr.ª D. Maria Teresa Águas da Silva, que, num espaço de tempo relativamente pequeno, se soube desembaraçar de muitas das inúmeras dificuldades que a técnica experimental da polarografia comporta, trabalhando afincadamente com o maior cuidado e interesse, primeiro como «voluntária» e mais tarde como bolseira dos C.E.E.N.

Este seu primeiro trabalho intitula-se «Revisão de Métodos Polarográficos» e está integrado no plano geral de revisão de métodos de dosagem do Urânio, orientado pelo Ex.mo Sr. Prof. Herculano de Carvalho.

ENG.º ISABEL GAGO
Assistente do I.S.T.

Introdução

Estes ensaios foram realizados com o fim de estudar a técnica polarográfica e de procurar uma adaptação a este processo de trabalho, correspondendo à tentativa de esquematização de dosagens de urânio empregando o polarógrafo.

Não nos alongaremos sobre a parte teórica da questão, que se encontra detalhadamente tratada, por exemplo, no livro «Polarography», de Lingane e Kolthoff [8] e vulgarizada entre nós no excelente trabalho realizado pelo sr. Eng.º H. de Almeida na revista da Ordem dos Engenheiros nos anos de 1946-47. Existem também numerosos artigos sobre polarografia em revistas de química, alguns dos quais vêm citados na presente bibliografia, fundamentalmente aqueles que se referem ao urânio.

À medida que fomos estudando o assunto apareceu-nos bibliografia de grande interesse, que só a meio deste trabalho conseguimos consultar.

Encontrámos citações no «Analytical Chemistry of the Manhattan Project» [2] de uma tese da Universidade de Minnesota feita por W. E. Harris, que nos pareceu ser dos trabalhos mais completos sobre este assunto. Infelizmente até hoje ainda não nos foi possível adquiri-la.

Pelas características de estudo inicial para nós, deste assunto, e pelas dificuldades em encontrar determinados artigos, a questão do trabalho tornou-se por vezes melindrosa, quer na manipulação, quer na escolha das soluções a empregar.

A «polarografia» baseia-se na electrólise de substâncias electroredutíveis ou electrooxidáveis e utiliza a curva da intensidade de corrente em função da tensão aplicada. As curvas «intensidade de corrente-tensão» são obtidas por um aumento gradual da tensão aplicada ao sistema e os valores da intensidade são-nos indicados por um galvanómetro ou por processo análogo. Geralmente mede-se o valor do aumento da corrente durante a vida duma gota.

Não é qualquer curva de polarização que permite o ensaio polarográfico, antes é necessário provocar determinadas condições de electrólise das quais resulte uma curva cujo traçado seja susceptível de interpretação física simples. As condições óptimas são aquelas que correspondem a elevada polarização num dos eléctrodos.

A fim de estabelecer curvas simples de traçar — a mais normal é a da intensidade de corrente em função da tensão aplicada aos eléctrodos — procura-se um dispositivo constituído por dois eléctrodos de superfícies muito diferentes. Convém, evidentemente, ser muito menor a superfície do eléctrodo onde se vão descarregar as substâncias cujo estudo se pretende fazer. Deste modo o segundo eléctrodo pode considerar-se como apresentando potencial pràticamente constante, e portanto as variações de tensão far-se-ão sentir apenas sobre o eléctrodo de menor superfície.

Contudo é ainda necessário, além de outros factores, que a densidade de corrente seja relativamente elevada, de modo a estabelecer junto do eléctrodo acentuada queda de concentração do ião que se descarrega, donde resulta que a corrente passa a ser transportada principalmente por difusão e não por migração (desde que a concentração dos iões estranhos seja elevada), o que conduz ao estabelecimento duma corrente pràticamente constante (corrente limite) e que dentre certos valores é independente da tensão aplicada. Nestas condições, a curva de polarização considerada é constituída — no caso ideal — por dois troços sensìvelmente paralelos ao eixo das tensões, ligados por outro de declive mais ou menos acentuado, como se verifica nalguns dos gráficos aqui incluídos.

Assim iremos obter a polarização duma substância, que se traduz por uma curva em função da intensidade de corrente de difusão e da tensão aplicada. Curva que, no nosso caso, é registada automàticamente.

Uma solução a polarografar compõe-se sempre de uma parte dita «solução fundamental», formada por iões que geralmente não intervêm no processo e que serve de «suporte», e outra constituída pela substância a estudar e que irá provocar a corrente de difusão.

O aumento de intensidade provocado por

um ião que se reduziu ou oxidou, durante a electrólise, é-nos revelado por um salto na curva (subida brusca de intensidade).

É esta intensidade de corrente que vamos ver ser proporcional à concentração da substância polarografada. Há que notar que, com o aumento gradual da tensão, surge no electrólito, antes de se atingir o potencial de decomposição duma dada espécie, uma pequena corrente, dita corrente residual. E assim, para cada espécie iónica, obtém-se o valor absoluto da corrente i_d, descontando à corrente obtida o valor da corrente residual.

O cátodo empregado é o eléctrodo gotejante de mercúrio e o ânodo de potencial constante pode ser um E.S.C, um E.N.C., ou um eléctrodo de platina.

Inicialmente Ilkovic [8] deduziu a seguinte equação teórica da corrente de difusão com eléctrodo gotejante de mercúrio:

$$i_d = 607\, n\, D^{\frac{1}{2}}\, C\, m^{\frac{2}{3}}\, t^{\frac{1}{6}} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

em que são:

- i_d — a corrente média de difusão em micro-amperes, durante a vida de uma gota
- n — o número de electrões que intervêm no processo
- D — o coeficiente de difusão da substância oxidada ou reduzida ($cm^2\ s^{-1}$)
- m — a taxa do fluxo de mercúrio do eléctrodo gotejante ($mg\ s^{-1}$)
- t — o tempo de duração de uma gota.

Como Ilkovic na dedução desta equação desprezou a curvatura da superfície do eléctrodo, a equação (1) não é rigorosamente válida.

Hoje aceita-se a equação

$$i_d = 607\, n\, D^{\frac{1}{2}}\, C\, m^{\frac{2}{3}}\, t^{\frac{1}{6}} \left(1 + \frac{A\, D^{\frac{1}{2}}\, t^{\frac{1}{2}}}{m^{\frac{1}{3}}}\right) \ldots (2)$$

deduzida independentemente por Lingane e Loveridge [9] e Strehlow e Stackelberg [10], onde já se entra em conta com a curvatura do eléctrodo.

Segundo os primeiros, o valor teórico da constante A é 39, ao passo que os segundos admitem ser 17.

No entanto ambas as equações admitem uma relação linear entre a difusão da corrente e a concentração da substância polarografada, o que aliás se pode considerar o escôpo da polarografia prática e permite realizar dosagens. Outros factores há que influenciam a corrente de difusão, como sejam a temperatura de trabalho, o pH do electrólito, a altura do eléctrodo de mercúrio e a viscosidade da solução.

A partir da curva é ainda possível estudar as características fundamentais da reacção, como sejam o número de electrões que nela intervêm e, em certos casos, determinar uma grandeza a que se dá o nome de potencial de onda média $\left(E_{\frac{1}{2}}\right)$, que é característico do ião para dadas condições. O potencial de onda média é o potencial do eléctrodo gotejante de mercúrio, no ponto da curva intensidade de corrente-tensão, em que a intensidade da corrente i é igual a metade do valor i_d.

Este potencial de onda média que se determina sobre a curva (vide na fig. 8 a sua determinação), é considerado característico para cada ião, qualquer que seja a sua concentração mas depende ainda, para o mesmo ião, da concentração e espécie de substâncias de que é formada a solução fundamental.

Para estabelecer uma relação quantitativa entre o potencial do eléctrodo e a correspondente corrente em cada ponto da onda polarográfica, tem de se considerar separadamente o caso dos iões simples ou complexos.

Ainda dentro de cada um destes casos há várias considerações a fazer:

1.° — redução ao estado metálico dos iões metálicos que são solúveis no mercúrio, formando assim uma amálgama à superfície do eléctrodo gotejante;

2.° — redução ao estado metálico, sendo o metal insolúvel no mercúrio e portanto depositando-se no estado sólido no eléctrodo gotejante;

3.° — redução ou oxidação do ião de um estado de oxidação para outro;

4.° — combinação do 3.° caso com os casos 1.° ou 2.°.

O caso que estudamos é o 3.°, que corresponde à redução dum ião metálico simples

$$M^{n+} + a\,e \rightarrow M^{(n-a)+}$$

Neste caso o eléctrodo gotejante desempenhou o papel dum eléctrodo «nobre» e se a reacção anterior é rápida e reversível o seu potencial obedece à equação

$$E_{de} = E_o - \frac{R\,T}{a\,F\,y} \ln \frac{C^o_{red.} \cdot f_{red.}}{C^o_{ox.} \cdot f_{ox.}}$$

em que E_o é o potencial normal da reacção, C^o_{red} e C^o_{ox} são as concentrações dos iões metálicos reduzidos e oxidados à superfície do eléctrodo, e f_{red} e f_{ox} os respectivos coeficientes de actividade.

Substituindo [8] os valores de C pelos encontrados na equação de Ilkovic, e calculando também o valor $E_{\frac{1}{2}}$, chegar-se-á a

$$E_{de} = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0{,}0591}{a} \log \frac{i}{i_d - i}$$

em que i é a corrente aplicada, i_d a corrente de difusão, e $E_{\frac{1}{2}}$ o potencial de onda média.

O potencial de onda média $E_{\frac{1}{2}}$, como já se viu, é característico para cada substância, desde que se use a mesma solução fundamental, e não depende da concentração daquela.

Os potenciais de onda média servem, pois, para caracterizar a substância polarografada, enquanto que a corrente de difusão nos indica a concentração da substância presente.

Quando se usa o tipo clássico de vaso electrolítico, com um ânodo de mercúrio, o potencial de onda média estará sómente relacionado com a f. e. m. total aplicada. Além disso depende do potencial do ânodo de mercúrio e não é ùnicamente característico da secção do eléctrodo gotejante.

Para obter valores significativos do potencial do eléctrodo gotejante com este eléctrodo de mercúrio, deve o potencial deste ser determinado anteriormente em relação a um eléctrodo padrão de referência e o potencial obtido ser subtraído do potencial de onda média encontrado.

No entanto exprime-se geralmente o potencial de onda média em relação ao E. S. C. Por isso é mais cómodo empregar como ânodo aquele eléctrodo, visto se tratar dum eléctrodo de potencial constante.

Além disso, os valores observados para o potencial de onda média são geralmente maiores do que os valores reais, em virtude de valor $i \times R'$ da gota no vaso electrolítico.

No que respeita às dosagens por polarografia, um vez conhecida a curva de polarização, diferentes métodos se podem adoptar para determinar a concentração da substância polarografada. Há a considerar os métodos absoluto e comparativo.

No método absoluto faz-se a aplicação directa da equação (2), mas tem de se conhecer prèviamente os valores de n, D, m e t.

O valor $607\ n\ D^{\frac{1}{2}}$ é constante para cada substância, num determinado suporte electrolítico, a temperatura constante (geralmente 25° C), é independente da concentração e características do eléctrodo gotejante desde que a vida duma gota seja superior a 1,5 s. Pode ser determinado experimentalmente, empregando concentrações conhecidas e determinando os valores de m, t e i_d.

A determinação correcta do valor absoluto de i_d, tem de ser feita cuidadosamente, pois a existência no circuito dum sistema para amortecimento das oscilações da corrente vai alterar os valores desta. Logo, só com informações detalhadas do critério técnico construtivo do aparelho se poderá determinar a intensidade absoluta i_d.

Por outro lado, no caso do aparelho fotografar directamente a curva obtida, só se poderá fazer a leitura de i_d sobre este polarograma, tendo-se marcado prèviamente sobre o papel, por meio de índice luminoso, o zero do galvanómetro.

Dentre os métodos comparativos existem vários, como sejam:

1) *Método de comparação directa*

Polarografa-se uma solução de concentração conhecida e outra de

concentração desconhecida, mas ambas da mesma substância. Procura se, se possível for, que a solução de concentração conhecida seja próxima da desconhecida, e em seguida comparam-se as alturas dos saltos dos dois polarogramas

$$\frac{i_d}{i'_d} = \frac{c}{c'}$$

As soluções de concentração conhecida existem geralmente feitas em reserva no laboratório.

A composição do electrólito suporte, as características do eléctrodo gotejante, a temperatura e a concentração do supressor de máximos, têm de ser rigorosamente as mesmas.

Este processo é de simples execução e bastante cómodo, pois como as dosagens se realizam num determinado momento é fácil manter constantes todas estas características.

2) *Doseamento por meio de curvas-padrão*

Realizam-se prèviamente uma série de polarogramas de soluções de concentrações rigorosamente conhecidas e trabalhando sempre em idênticas condições. No caso da altura dos saltos para pequenas concentrações ser diminuta, pode empregar-se uma sensibilidade galvanométrica maior, tendo o cuidado de reduzir depois todas as alturas à mesma sensibilidade. Traça-se depois um gráfico marcando em abcissas as concentrações das substâncias a dosear (mg/l) e em ordenadas as alturas da onda em determinada escala. Dentro de certos limites, os pontos obtidos deverão ficar situados sobre uma linha recta ou próximos dela.

Por este processo, feito um determinado polarograma e calculada a altura da onda, podemos imediatamente determinar a concentração da substância, desde que se tenha trabalhado rigorosamente nas mesmas condições.

Este método é de grande interesse quando se tenham de realizar grande número de análises em série.

3) *Doseamento por adição*

É devido a Hohn e consiste no seguinte: polarografa-se a solução a dosear de modo que o polarograma não exceda metade do papel, empregando para isso, uma sensibilidade adequada. Em seguida adiciona-se à solução primitiva uma quantidade rigorosamente conhecida da substância a dosear. Realiza-se novo polarograma em idênticas condições. A altura do salto corresponderá à soma da quantidade de substância já existente e à adicionada. Determina-se assim a concentração da substância inicialmente polarografada.

A finalidade do presente trabalho está apenas limitada ao primeiro dos problemas enunciados — a determinação de concentrações de certas substâncias aplicado ao fim prático de dosagens em série. Por isso foi cómodo utilizar o método de doseamento de curvas-padrão. Partimos dos compostos solúveis de urânio mais correntes e estáveis — sulfato, cloreto, nitrato e acetato de uranilo.

Uma vez que o urânio apresenta vários estados de valência, as reduções catódicas obtidas polarogràficamente permitem pôr em evidência esses vários estados de redução, o que depende da natureza da solução fundamental.

Porém aqui não se toma em atenção este problema, se bem que o tivéssemos verificado, uma vez que a única preocupação consistia em dosear o urânio total.

Dentro dessa orientação, no nosso trabalho pretendeu-se sòmente realizar polarogramas de sais de urânio de modo a poder dosear este fàcilmente. Assim procurámos

obter curvas regulares e de fácil interpretação. Uma vez obtido um determinado polarograma, determinaremos pelo $E_{\frac{1}{2}}$ a substância de que se trata, e pela altura da onda a concentração da substância presente.

Aparelhagem

Polarógrafo com o respectivo estativo para o eléctrodo capilar — Aparelho de marca «Cambridge», patente Heyrosvsky (*), permitindo o registo automático das curvas por meio de impressão do índice luminoso do galvanómetro.

Instalação sobre mesa isenta de vibrações — Pedra mármore completamente isolada, assente sobre ferros em L encastrados na parede, tendo interpostas almofadas de «jointite» com 35 mm de espessura. (A fig. 1 mostra a instalação completa, bem como o purificador de azoto e hidrogénio).

Vasos de electrólise — De vários tipos, que acompanham o aparelho, e outros de vidro «Pirex», mandados construir, segundo as necessidades de trabalho.

Todo o material de vidro utilizado foi cuidadosamente desengordurado com vapores nitrosos, ou com a mistura cromo-sulfúrica aquecida. Em seguida foi mantido em água corrente durante 24 horas, depois passado por água destilada, e seco. O capilar é, de tempos a tempos, mergulhado em ácido azótico puro, para o limpar e desengordurar, e em seguida lavado com abundante quantidade de água destilada.

Eléctrodo saturado de calomelanos (E. S. C.) — Foi preparado com as precauções habituais. A forma do vaso é a do tipo comum dos de laboratório, com ligeiras modificações, de modo a poder ser utilizado no termostato. As ligações deste eléctrodo ao vaso de eléctrolise são feitas por meio de «pontes» contendo um gel de agar-agar impregnado de cloreto de potássio, que se ajustam por meio de tubos de borracha.

Potenciómetro de válvula «Cambridge» — Com eléctrodo de vidro, e aferido com soluções tampão rigorosas.

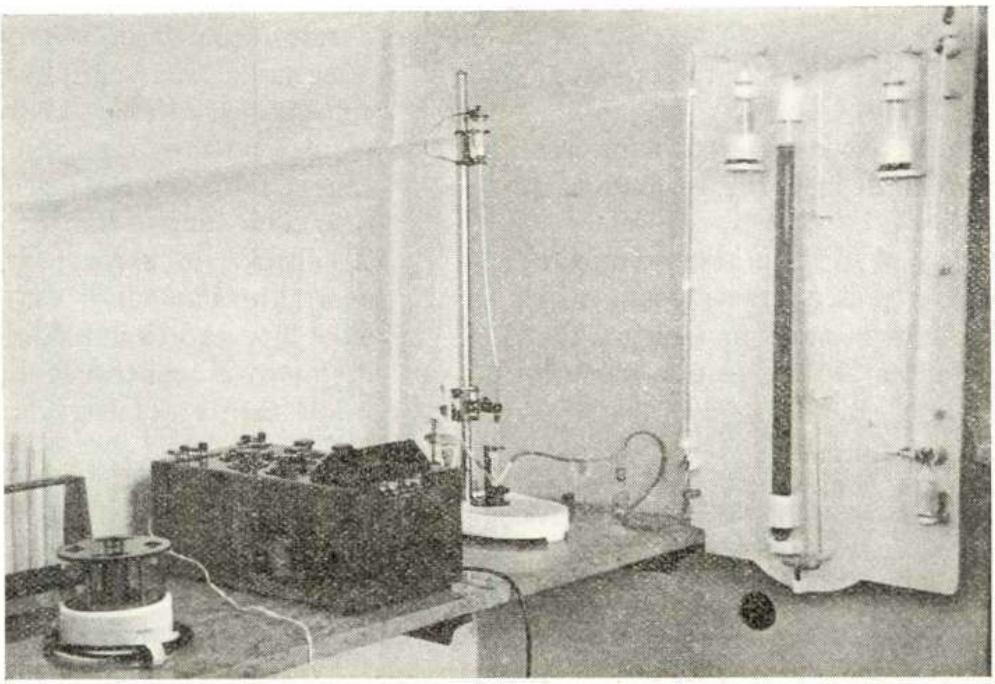


Fig. 1 — Polarógrafo Cambridge com o respectivo estativo, vendo-se à direita o purificador de azoto e hidrogénio

Reagentes

Agua destilada — Obtida no aparelho «Baracop» de aquecimento eléctrico, com reservatório de cobre estanhado interiormente e refrigerante de vidro neutro.

Mercúrio — Partiu-se do mercúrio comercial tratado de modo a obter purificação conveniente. Para isso foi passado duas vezes sob a forma de «chuveiro» em ácido clorídrico a 3:1 a fim de eliminar o estanho (impureza das mais habituais). Fez-se depois uma passagem em água, seguida de seis em ácido azótico 1:9, sempre sob a forma de «chuveiro». Foi em seguida destilado duas vezes sob pressão reduzida, em aparelho Pirex, em atmosfera oxidante, seguida de uma destilação feita em corrente de azoto.

Não se fez purificação electro-química (de todas, talvez, a mais perfeita), por se verificar ser suficiente a purificação realizada.

(*) A descrição pormenorizada deste tipo de aparelho, feita pelo Sr. Eng.º H. de Atmeida, encontra-se na «Revista da Ordem dos Engenheiros», nos anos de 1946-47.

Cloreto de potássio – Foi purificado por três cristalizações sucessivas, duas em água distilada, e a última em água bi-distilada.

Acetato e nitrato de uranilo — Partiu-se de embalagens pró-análise existentes no laboratório e de que foram feitas soluções «mães» (1 ml $<>$ 10 mg de U_3O_8), verificadas posteriormente pelo método volumétrico. Destas soluções foram feitas «tomas» de 10 ml e diluídas a 1000 ml.

Cloreto de uranilo — Obtido a partir da primitiva solução de nitrato de uranilo (1 ml $<>$ 10 mg U_3O_8) aferida. Partiu-se de 10 ml que se trataram com ácido clorídrico concentrado, levando-se à secura por três vezes. O produto obtido foi então dissolvido em água e perfez-se o volume de 1000 ml.

Sulfato de uranilo — Proveio das soluções «mães» quer de acetato, quer de nitrato. Em ambos os casos fizeram-se «tomas» de 10 ml às quais se juntou ácido sulfúrico (1:1) e se levou à secura por duas vezes. Os produtos obtidos dissolveram-se em água distilada, perfazendo o volume de 1000 ml.

As soluções de *ácidos sulfúrico* e *clorídrico* foram rigorosamente aferidas com OHNa.N.

O *nitrato de potássio*, o *acetato de sódio* e o *cloreto d potássio* provém de embalagens pró-análise existentes no laboratório.

O *azoto* e o *hidrogénio* empregados são de garrafas da Soc. «L'Air Liquide», munidas dos habituais redutores de pressão. Esses gases são purificados pela passagem através de uma coluna de vidro Pirex (100 $\times$ 3 cm), contendo uma solução de hidrosulfito de sódio a 12 % e hidróxido de sódio a 5 % à qual se junta sulfato de cobre a 0,15 % como catalisador. No entanto antes de os fazer borbulhar no soluto electrolítico, passam ainda através de um vaso com mercúrio para reter qualquer impureza que contenham.

Ensaios experimentais

Como já dissemos, optámos pelo segundo método comparativo por nos interessar realizar dosagens em série do urânio.

Utilizámos soluções fundamentais simples que nos dessem saltos nítidos da redução do urânio. Servimo-nos de soluções fundamentais já utilizadas por W. E. Harris e I. M. Kolthoff[6], e H. de Almeida[4] ou de outras, obtidas com ligeiras modificações daquelas, por nos terem dado melhores resultados experimentais.

Amortecemos as ondas polarográficas evitando o serrilhado, para o que trabalhámos com o «galvo-damping» sempre na posição 5. Não nos importámos que a modelação da onda fosse assim alterada pois, como trabalhámos sempre em idênticas condições e por um processo comparativo, não era afectado o resultado.

Convém eliminar os máximos provocados pelo oxigénio, o que conseguimos fazendo passar através do electrólito uma corrente de azoto ou hidrogénio durante dez ou quinze minutos.

Empregámos ainda como supressor de máximos o timol.

O problema do nitrato apresenta-se de difícil resolução, aliás como toda a bibliografia do assunto indica, dada a formação de sais complexos.

No caso do cloreto de uranilo conseguimos localizar a passagem de U^{VI} a U^{V} e em seguida a passagem de U^{V} a U^{III} passando pelo estado intermediário de U^{IV}. Não nos foi possível destrinçar a redução de U^{V} a U^{IV}, dado que os potenciais de onda média das reduções de U^{V} a U^{IV} e de U^{IV} a U^{III} se vão sobrepor.

No entanto, descontando a intensidade correspondente à corrente residual, é-nos fácil determinar que a segunda onda é o dobro da primeira, o que é lógico, pois a primeira onda será devida só ao ganho de um electrão, ao passo que a segunda corresponde a uma redução com dois electrões. Segundo Harris e Kolthoff [3) 4) 6)] e Heal [5)] a primeira onda será devida à reacção reversível

$$UO_2^{++} + e \rightleftarrows UO_2^{+}$$

ao passo que a redução de U^{V} a U^{IV} é irreversível. Harris e Kolthoff [3)] pensavam que a redução de U^{IV} a U^{III} também seria uma reacção irreversível, enquanto que Heal [5)] admitia que a reacção fosse reversível. Segundo Kritchevsky e Hindman[7], esta última reacção também deve ser considerada reversível e provàvelmente será representada por

$$UO^{++} + e \longrightarrow UO^{+}$$

ou

$$UOOH^{+} + e \longrightarrow UOOH$$

Trabalhámos sempre em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos. (E. S: C.)

Para facilitar os ensaios partimos sempre de 25 ml da solução, que fizemos de modo idêntico para cada um dos casos em estudo,

variando, para cada, as quantidades x e y de sais de uranilo utilizadas e de água.

As determinações feitas correspondem às concentrações de 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15 e 10 mg de U_3O_8 por litro, fazendo-se x igual respectivamente a 15; 13,75; 12,5; 11,25; 10; 8,75; 7,5; 6,25; 5; 3,75 e 2,5 ml da solução de sal de uranilo (1 ml $<>$ 0,1 mg de U_3O_8).

Empregámos diferentes sensibilidades e optámos pela que nos pareceu mais conveniente para o caso em estudo.

A fig. 4 mostra o polarograma da mesma solução mas com sensibilidades diferentes.

Os pH foram determinados com o potenciómetro de válvulas «Cambridge».

Dos 270 polarogramas realizados escolhemos aqueles que nos pareceram mais característicos, para exemplificar melhor.

I — Cloreto de uranilo

Para os primeiros ensaios empregou-se a seguinte solução fundamental: ClK 0,1N; ClH 0,1N

Trabalhou-se ao ar livre.

O salto correspondente à passagem de U^V a U^{III} apresenta $E_{\frac{1}{2}} = 0{,}91$ V

Como não se eliminou o oxigénio, não foi possível apanhar o salto correspondente à passagem de U_3^{VI} a U^V. As curvas obtidas são do tipo da fig. 2 e a solução fundamental corresponde à fig. 3. No entanto como as alturas dos saltos apresentavam uma certa regularidade foi traçado o gráfico respectivo.

Posteriormente fizeram-se novos polarogramas, onde se eliminou o oxigénio por meio de corrente de hidrogénio numa série de ensaios, e noutra série por meio de azoto. As curvas são semelhantes, correspondendo as das figs. juntas, à corrente de azoto.

A solução fundamental passou a ter a seguinte concentração:

ClK 0,1N; ClH 0,01N; timol 10^{-4} %. pH = 2,0; temp. = 26° C; tempo de gota = 3s; sensibilidade $\frac{1}{10}$ e $\frac{1}{15}$.

Utilizámos as seguintes quantidades:

2,5 ml de ClKN
1,0 6 ml de ClH 0,235 N
1 ml de timol (1 ml $<>$ 25 $\times 10^{-6}$)
x ml de Cl_2UO_2 (1 ml $<>$ 0,1 mg de U_3O_8)
y ml de OH_2 dest.
25,0 ml

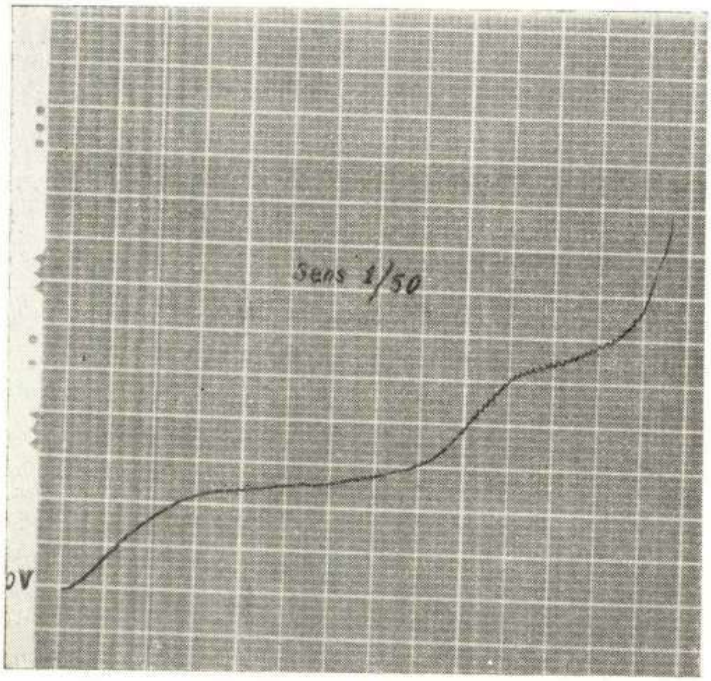


Fig. 2 — Polarograma duma solução de Cl_2UO_2 (40 mg de U_3O_8/l) empregando a seguinte solução fundamental: ClK 0,1N e ClH 0,1N

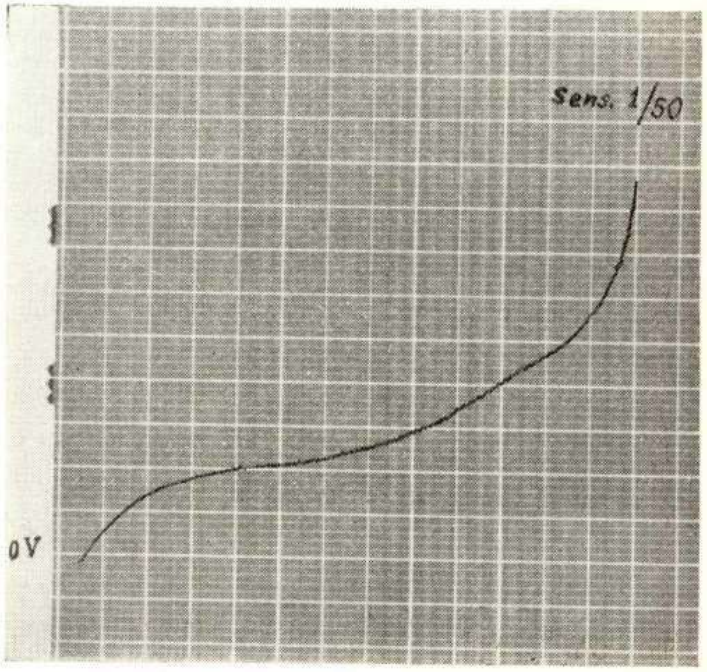


Fig. 3 — Curva da solução fundamental utilizada para o Cl_2UO_2 com a seguinte concentração: ClK 0,1N e ClH0,1N

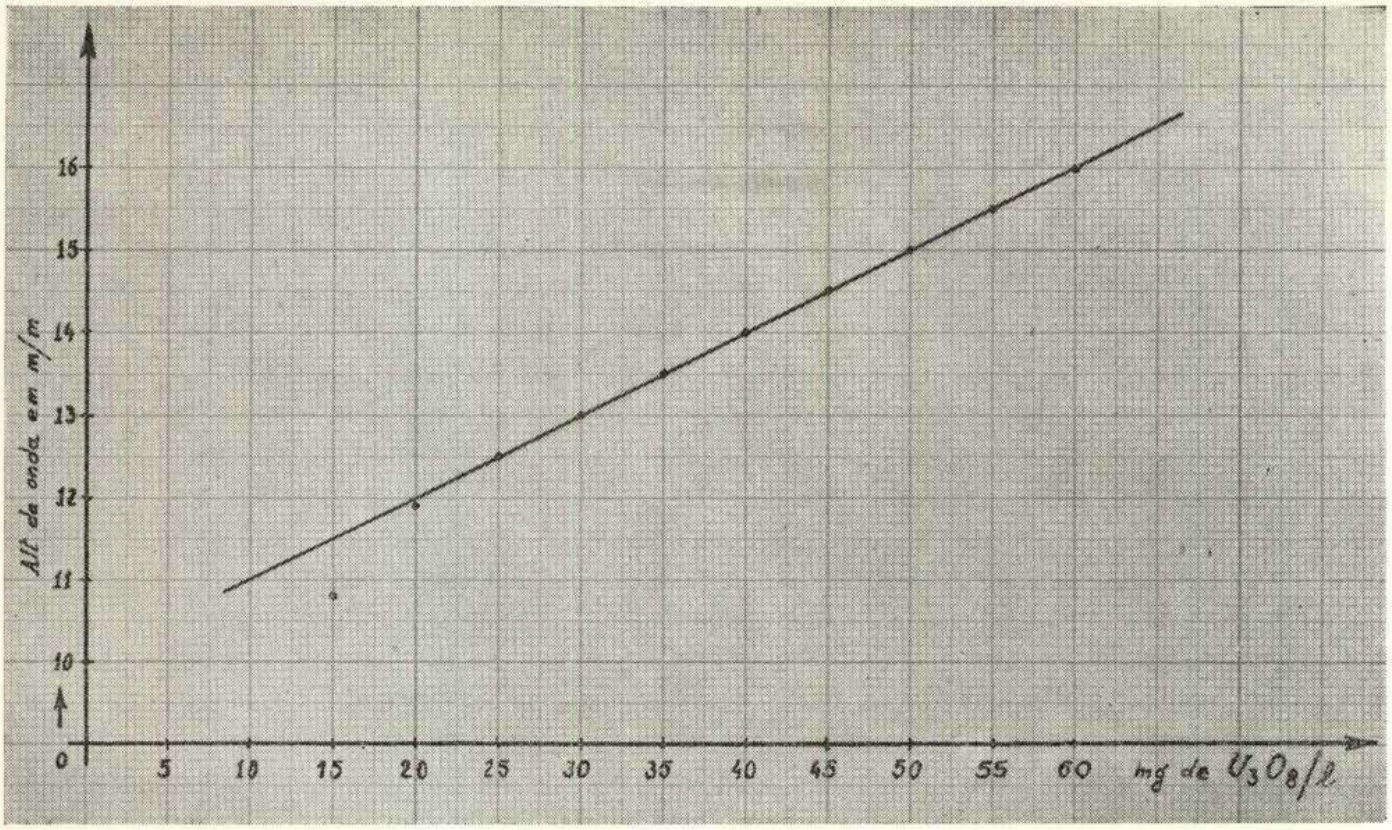


Gráfico 1 — Obtido a partir das curvas padrão do Cl_2UO_2, empregando uma solução fundamental com a seguinte concentração: ClH0,1N e ClK0,1N

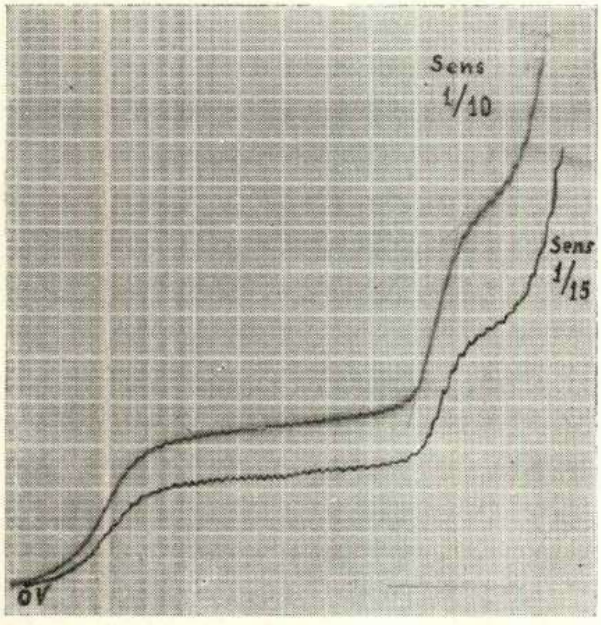


Fig. 4 — Polarograma duma solução de Cl_2UO_2, contendo 60 mg de U_3O_8/l, na seguinte solução fundamental: ClK0,1N; ClH0,01N e timol 10^{-4} % às sensibilidades de $\frac{1}{10}$ e $\frac{1}{15}$

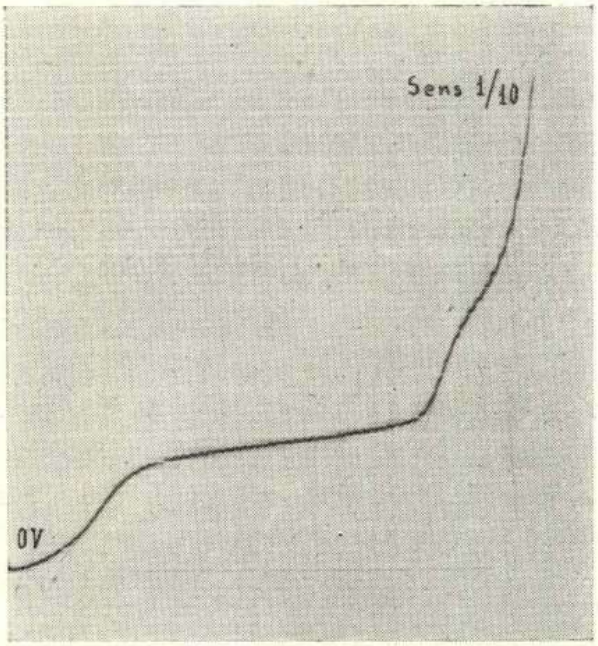
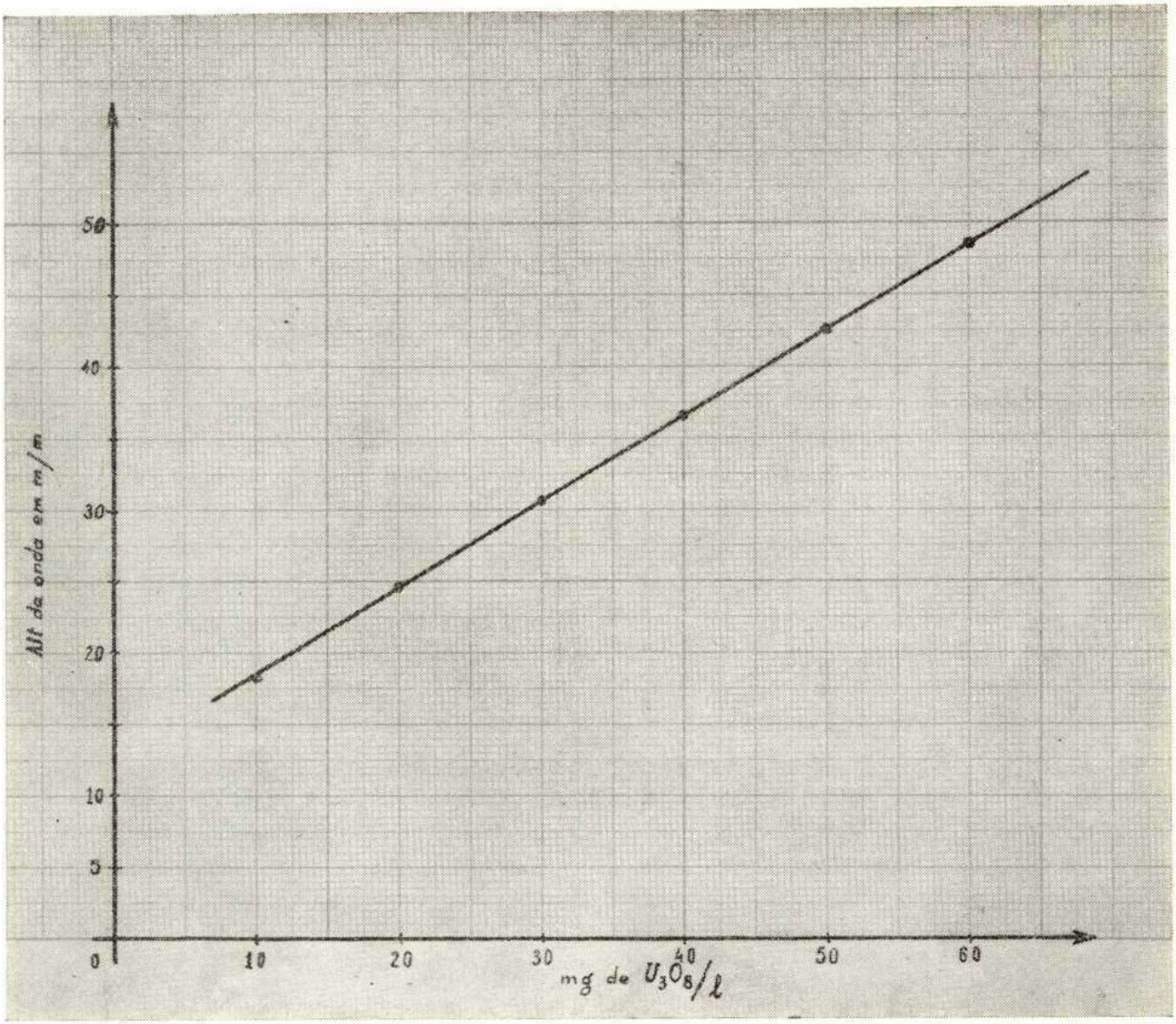


Fig. 5 — Polarograma duma solução de Cl_2UO_2, correspondente a 40 mg de U_3O_8/l, em ClK0,1N; ClH0,01N; timol 10^{-4} %

As curvas obtidas são de tipo diferente das anteriores, pois já é possível localizar as três reduções sofridas pelo urânio. Assim aparecem-nos as potenciais de onda média de 0,2V e 0,96V correspondendo respecti-



Gráf. 2 — Obteve-se a partir das curvas padrão do Cl_2UO_2, empregando a seguinte solução fundamental: ClK 0,1N; ClH 0,01N; timol 10 − 4 %. Trabalhou-se com o E. S. C., um tempo de gota de 3 s, um pH de 2,0, uma temperatura de 26° C e à sensibilidade de $\frac{1}{10}$.

vamente às passagens de U^{VI} a U^{V} e de U^{V} a U^{III}.

Estas curvas estão representadas nas figs. 4 e 5 correspondendo a fig. 6 à respectiva solução fundamental.

Foi traçado o gráfico (2) respectivo, marcando em abscissas as concentrações e em ordenadas a altura correspondente às duas ondas, pois só nos interessava dosear o urânio total.

II — Sulfato de uranilo

Todos os trabalhos que encontrámos em bibliografia sobre o sulfato de uranilo, eram feitos em meio clorídrico. Porém havia interesse em trabalhar em meio sulfúrico. Baseando-nos na tabela 25.4 do «Analytical Chemistry of the Manhattan Project», que apresentava uma comparação entre os valores da corrente de difusão e a concentração do ácido sulfúrico, fomos trabalhar para uma concentração de SO_4H_2 1,5 N. Apresentava esta solução fundamental o inconveniente do meio ser de pH muito baixo (0,6), mas tinha a vantagem dos saltos da onda serem maiores. Seria talvez de tentar a concentração de SO_4H_2 0,1 N, que já não nos foi possível realizar.

Ainda dentro do critério de procurar

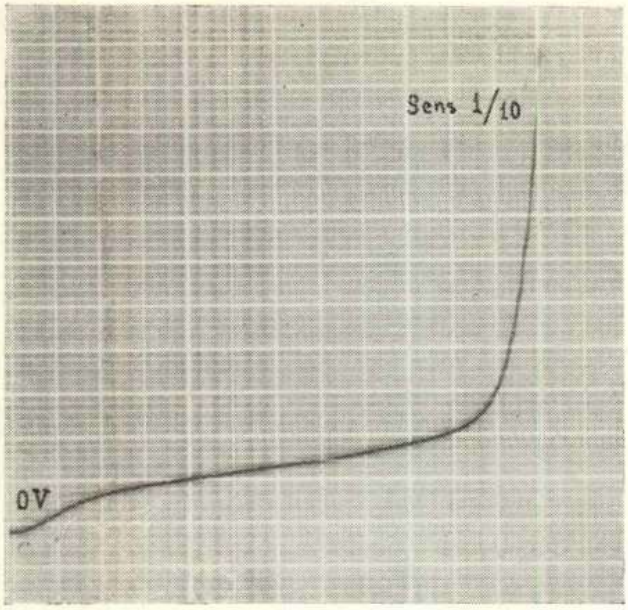


Fig. 6 — Curva da solução fundamental empregada para o $Cl_2 UO_2$, com a seguinte concentração: ClK 0,1N; ClH 0,01N e timol 10^{-4} %

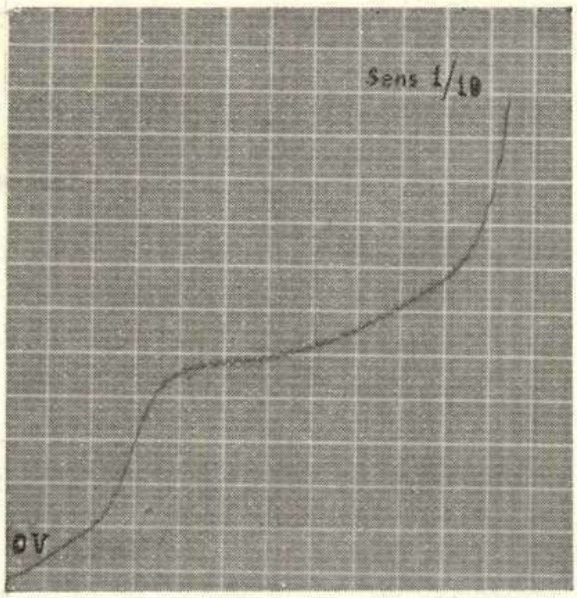


Fig. 7 — Polarograma duma solução contendo 60 mg de $U_3 O_8$/l. O urânio está na forma de $SO_4 UO_2$ e numa solução de $SO_4 H_2$ 1,5N e timol 10^{-3} %

soluções fundamentais simples, só lhe adicionámos, como supressor de máximos, timol a 0,001 %.

Foram realizados ensaios com $SO_4 UO_2$ proveniente de origens diferentes (ver «Reagentes») com resultados idênticos.

Eliminou-se o oxigénio com corrente de hidrogénio durante 15 minutos.

pH = 0,6; temp. = 28° C; tempo de gota = 3 s; sensibilidade de $\frac{1}{10}$ e $\frac{1}{5}$.

Utilizamos:

3,75 ml de $SO_4 H_2$ 10 N
1 ml de timol (1 ml $<>$ $10^{-5} \times 25$)
x ml de $SO_4 UO_2$ (1 ml $<>$ 0,1 mg de $U_3 O_8$)
y ml de OH_2 dest.
25,0 ml

Só nos foi possível localizar um salto, ao qual corresponde $E_{\frac{1}{2}}$ = 0,24 V.

As curvas obtidas são as das figs. 7 e 8 que correspondem respectivamente a 60 e 40 mg de $U_3 O_8$/l, sendo a curva da fig. 9 da solução fundamental.

Fomos depois traçar o respectivo gráfico (3), por haver proporcionalidade entre as alturas das ondas e as respectivas concentrações.

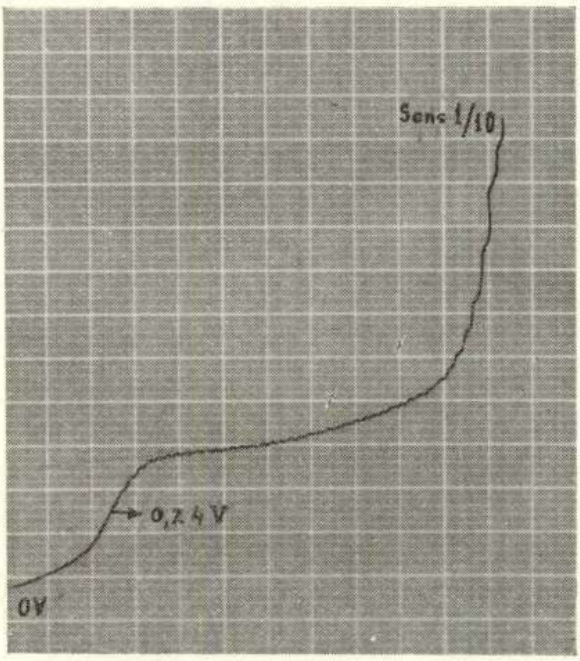


Fig. 8 — Polarograma do $SO_4 UO_2$ (40 mg de $U_3 O_8$/l) empregando a seguinte solução fundamental $SO_4 H_2$ 1,5N; timol 10^{-3} %

III — Acetato de uranilo

Os primeiros ensaios feitos com acetato de uranilo foram realizados com uma solução fundamental indicada pelo Eng.° H. de Almeida, que pretendia fazer o estudo dos fosfatos.

Como o fim que tínhamos em vista era diferente, pois pretendíamos determinar o

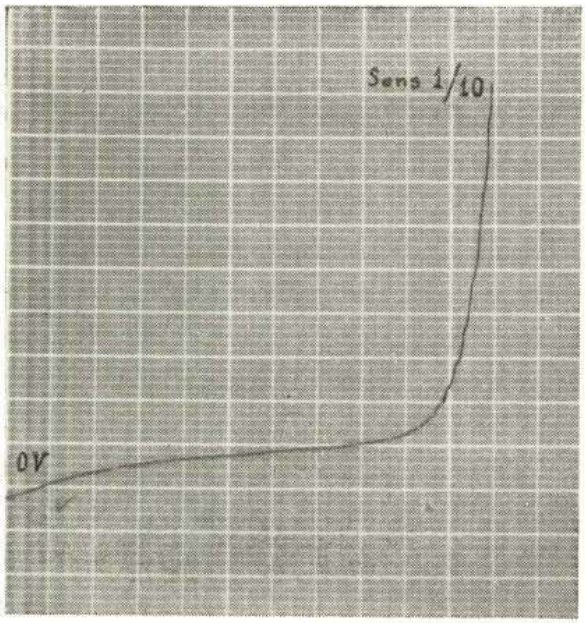


Fig. 9 — Curva obtida com a solução fundamental utilizada para o $SO_4\ UO_2$ com a seguinte concentração: $SO_4\ H_2$ 1,5N e timol 10^{-3} %

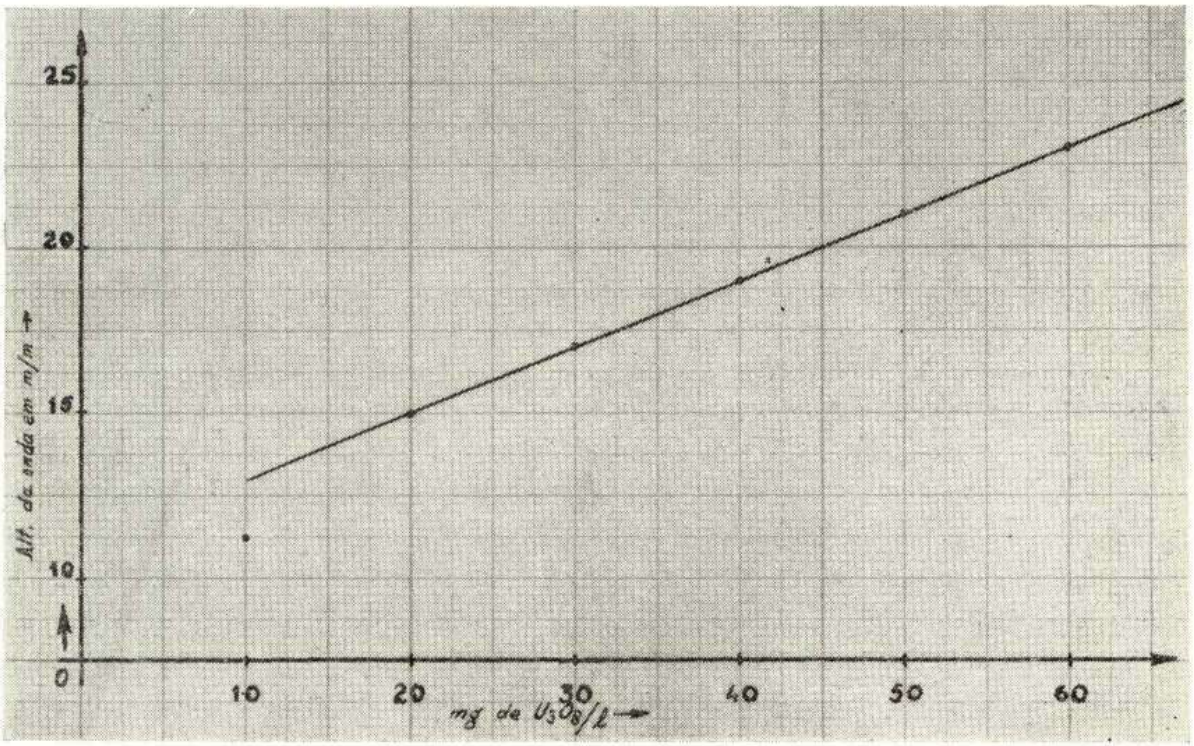
A eliminação do oxigénio fez-se com corrente de azoto.

pH = 4,7; temp. = 26° C; tempo de vida duma gota = 3,3 s; sensibilidades de $\frac{1}{20}$ e $\frac{1}{10}$.

Empregámos

10 ml de $CH_3\ COO\ Na$ 0,2 N
0,25 ml de $CH_3\ COO\ H$
x ml de $(CH_3\ COO)_2\ UO_2$ (1 ml < > 0,1 mg de $U_3\ O_8$)
y ml de OH_2 dest.
25,0 ml

Obtivemos curvas como as das figs. 10 e 11 em que se notam os dois saltos de redução do urânio. A fig. 12 representa a curva obtida com a solução fundamental.



Gráf. 3 — Foi obtido a partir das curvas padrão do $SO_4\ H_2$, empregando-se a seguinte solução fundamental: $SO_4\ H_2$ 1,5 N; timol 10^{-3} %. Trabalhou-se com E. S. C., à temperatura de 28° C, ao pH de 0,6, à sensibilidade de $\frac{1}{10}$ e com um tempo de gota de 3 s.

urânio presente, fomos empregar concentrações de acetato de uranilo diferentes, mantendo a solução fundamental com a seguinte concentração: $CH_3 COO\ Na$ 0,08N; $CH_3\ COO\ H$ 0,175 N.

Os potenciais de onda média são, respectivamente de 0,4 V e 1,3 V.

Fomos traçar o respectivo gráfico (4) mas como o fim em vista é o doseamento

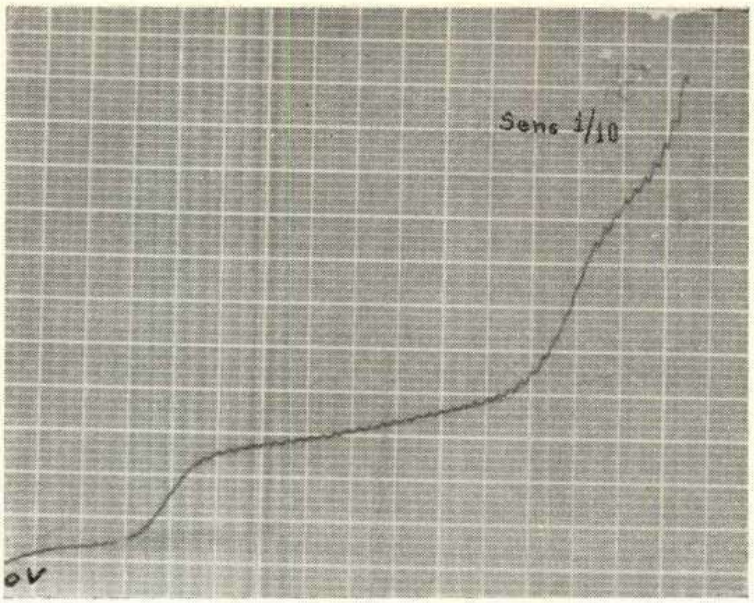


Fig. 10 — Polarograma duma solução de $(CH_3\ COO)_2\ UO_2$, contendo 40 mg de $U_3\ O_8$/l, na seguinte solução fundamental: $CH_3\ COO\ Na$ 0,08N e $CH_3\ COOH$ 0,175N

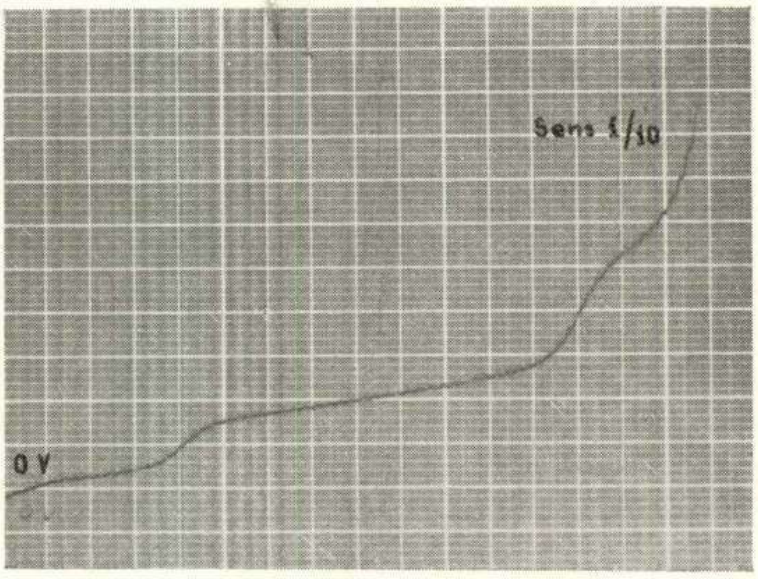


Fig. 11 — Polarograma duma solução de $(CH_3\ COO)_2\ UO_2$, contendo 20 mg de $U_3\ O_8$/l na seguinte solução fundamental: $CH_3\ COO\ Na$ 0,08N e $CH_3\ COOH$ 0,175N

do urânio presente, fizemos o gráfico atendendo à altura total do salto.

IV — Nitrato de uranilo

Neste caso, devido à formação de sais complexos, não se encontrou de início regularidade de curvas, pois os saltos não apresentavam proporcionalidade às diferentes concentrações. No entanto este problema tinha interesse, pois seria conveniente poder analisar o urânio na forma de nitrato de uranilo, visto que, segundo Harris e Kolthoff [5], ténues vestígios de urânio tornam-se polarogràficamente sensíveis quando na forma de nitrato. Assim, seguindo este critério, fomos aproveitar para determinação polarográfica, a distorsão e um leve patamar que o urânio vai provocar na curva do nitrato.

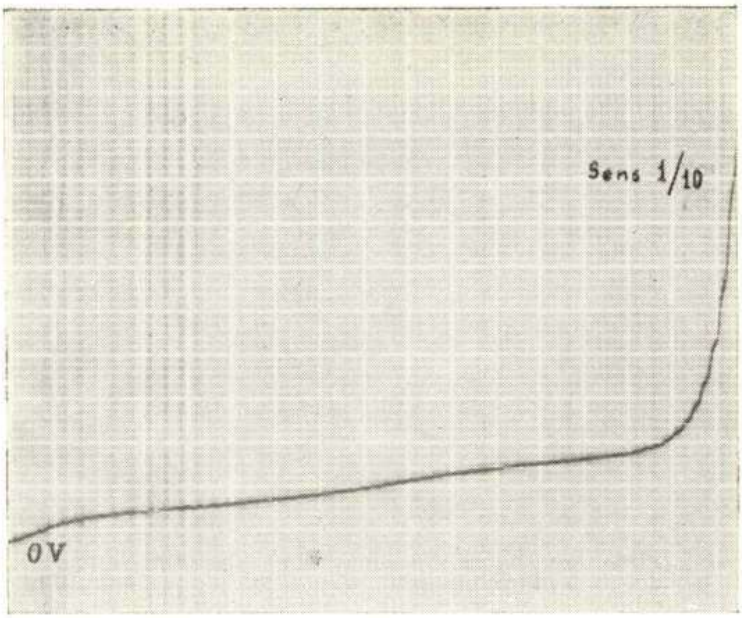
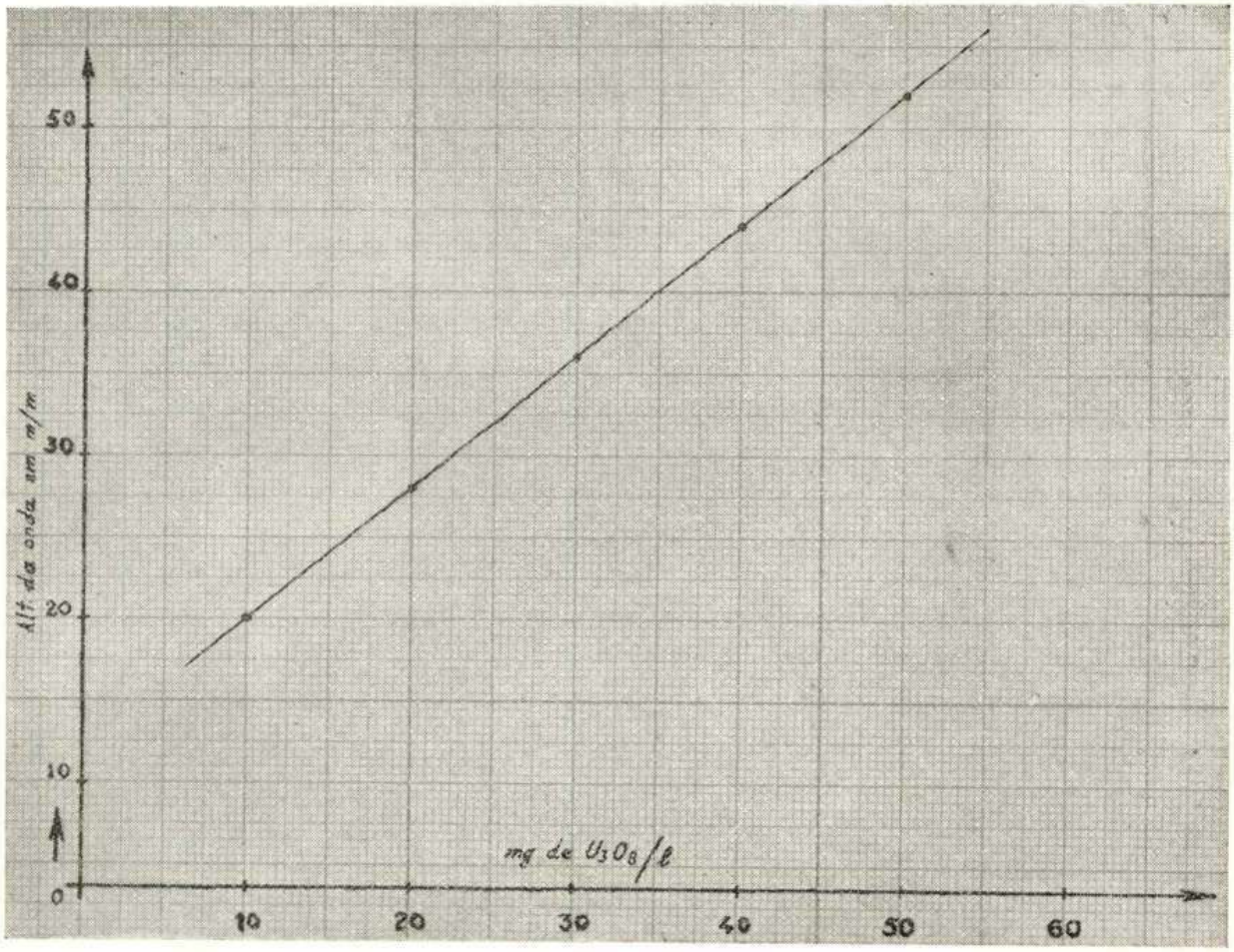


Fig. 12 — Curva obtida para a solução fundamental: CH_3 COO Na 0,08N; CH_3 COOH 0,175N, que foi utilizada com o $(CH_3\ COO)_2\ UO_2$



Gráf. 4 — Foi obtido com as curvas padrão do $(CH_3\ COO)_2\ UO_2$, utilizando a seguinte solução fundamental CH_3 COONa 0,08 N; CH_3 COOH 0,175 N. Mediu-se a altura total correspondente aos dois saltos para a sensibilidade de $\frac{1}{10}$. Trabalhou-se com E. S. C., à temperatura de 26° C com um pH 4,7 e sendo o tempo de gota de 3,3 s.

Empregámos uma solução com a seguinte concentração: NO_3K 0,005N ; ClK0,5N ; ClH0,05N. Saturámos o soluto com uma corrente de hidrogénio durante 15 min.

temp. = 25° C

tempo de gota = 3 s.

Conseguimos obter curvas que nos indicavam a presença de urânio, mas não nos permitiram fazer dosagens, por apresentarem anomalias. Julgámos que estas irregularidades seriam devidas à formação de sais complexos.

Assim passámos a empregar a seguinte solução:

NO_3K0,001N ; ClK0,1N ; ClH0,01N

Eliminámos o excesso de oxigénio fazendo passar uma corrente de azoto durante 15 min.

pH = 2,2 ; temp. = 26° C; tempo de vida duma gota = 3,3 s, sensibilidades de $\frac{1}{500}$; $\frac{1}{200}$; $\frac{1}{10}$

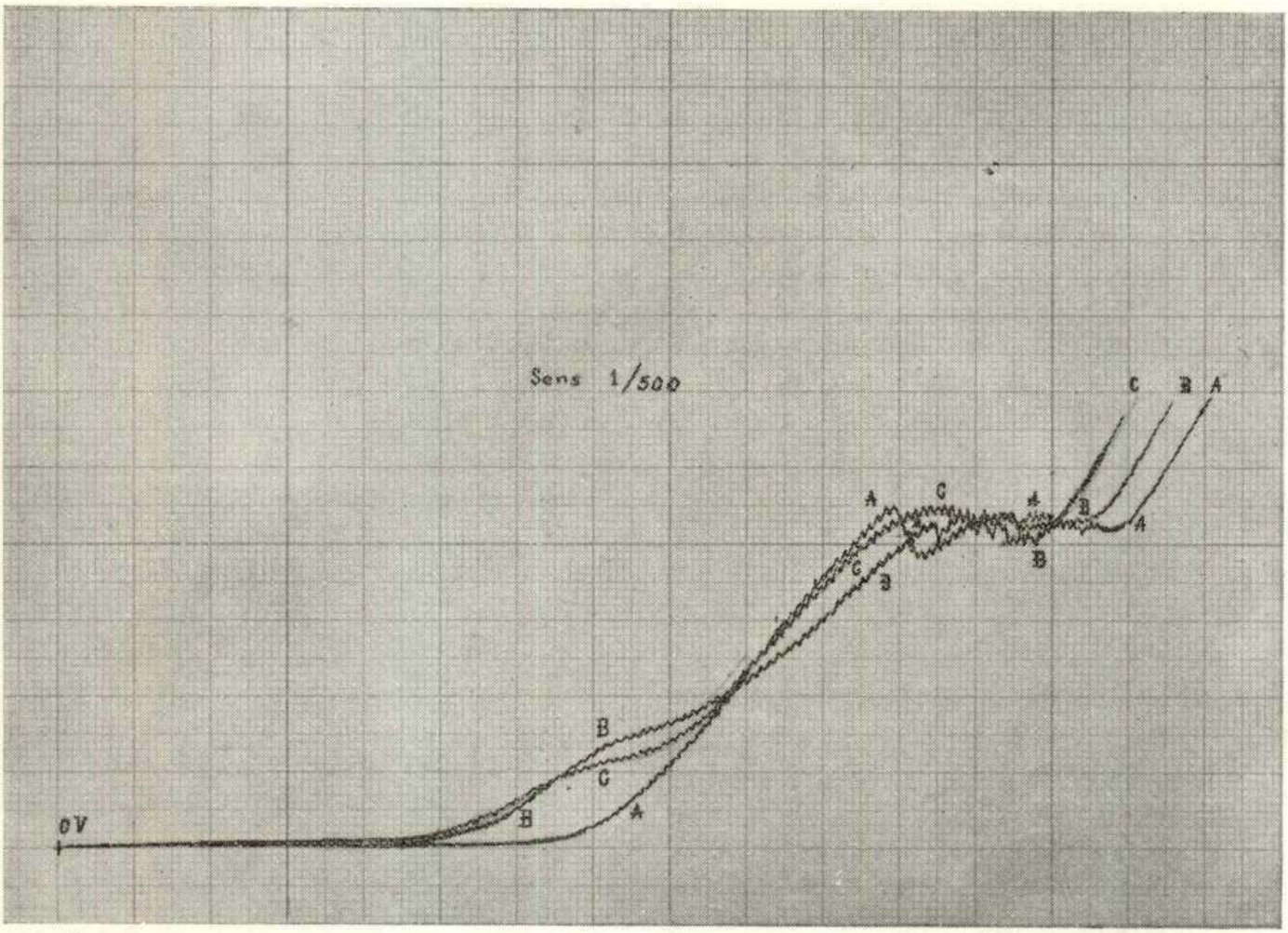


Fig. 13 — Estas curvas foram obtidas à sensibilidade de $\frac{1}{500}$ com o $(NO_3)_2 UO_2$ empregando a seguinte solução fundamental: NO_3K0,001N; ClK0,1N e ClH0,01N. As curvas B e C que correspondem a 60 e 30 mg de $U_3 O_8$/l já apresentam um ponto de inflexão, ao passo que a curva A, da solução fundamental não apresenta

Posteriormente fomos empregar uma solução de concentração diferente que segundo o «Analytical Chemisty of the Manhattan Project» teria sido utilizada por Harris.

Empregámos

0,4 ml de NO_3 K 0,0 625 N
2,5 ml de Cl K N

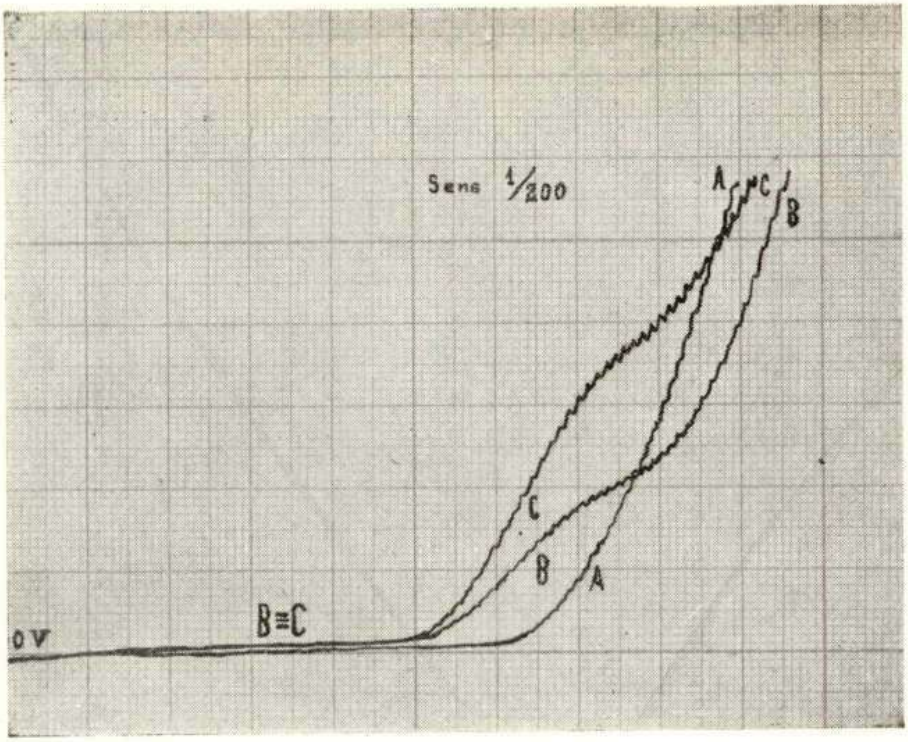


Fig. 14 — Curvas obtidas com o $(NO_3)_2\ UO_2$ à sensibilidade de $\frac{1}{200}$. A curva A corresponde à respectiva solução fundamental: NO_3 K0,001N, ClK 0,1N; ClH0,01N. As curvas B e C, onde se nota a onda provocada pelo urânio, são devidas respectivamente a soluções com 20 a 60 mg de U_3O_8/l

1,06 ml de Cl H 0,235 N
x ml de $(NO_3)_2$ U O_2 (1 ml < > 0,1 mg de U_3O_8)
y ml de O H_2 dest.
25,0 ml

Utilizando a sensibilidade de $\frac{1}{500}$, encontrámos uma onda que é igual para todas as concentrações de urânio e para a solução fundamental (fig. 13). No entanto nota-se uma ligeira onda a 0,22 V. e outra a 1,2 V.

Por isso fomos empregar uma sensibilidade maior $\left(\frac{1}{200}\right)$ para tentarmos dosear o urânio por meio desta onda. Verificámos que a altura da onda diminuia com a concentração (fig. 14), mas não conseguimos encontrar proporcionalidade nos saltos das diversas concentrações de urânio.

Só nos restava agora tentar com o salto que tinha um potencial de onda média de 0,22 V.

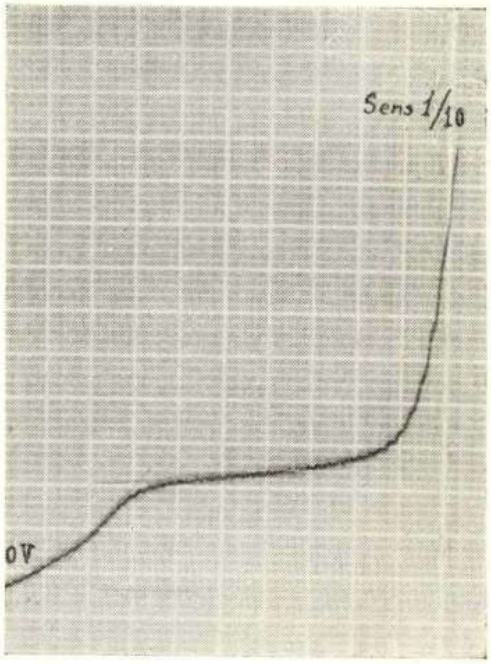


Fig. 15 — Polarograma duma solução de de $(NO_3)_2\ UO_2$ contendo 30 mg de U_3O_8/l, e usando a seguinte solução fundamental: NO_3 K0,001N ; ClK0,1N e ClH0,01N

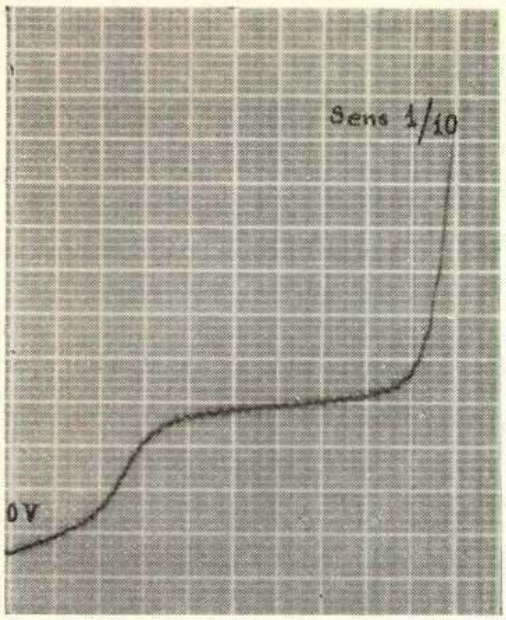


Fig. 16 – Polarograma de 60 mg de U_3O_8/l, encontrando-se o urânio na forma de $(NO_3)_2$ UO_2 e utilizando a seguinte solução fundamental: NO_3 K0,001N; ClK0,1N e ClH0,01N

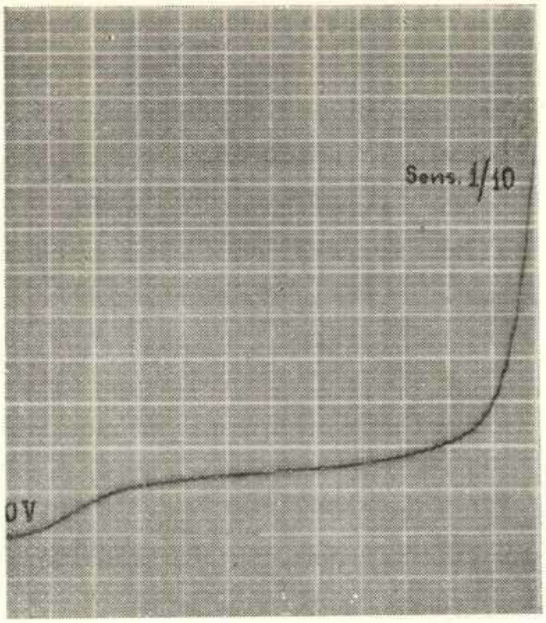
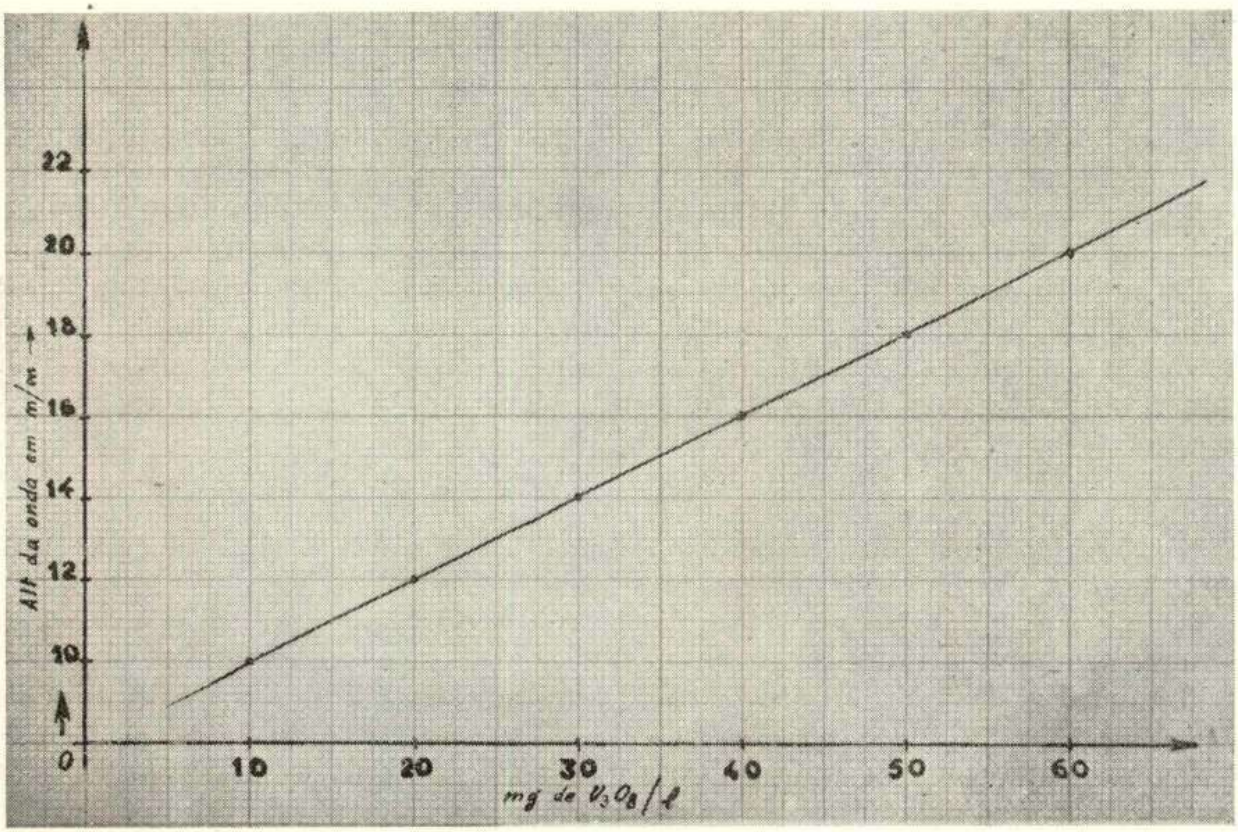


Fig. 17 — Curva obtida com a solução fundamental: NO_3 K0,001N; ClK0,1N e ClH0,01N, que foi empregada para o $(NO_3)_2$ UO_2



Graf. 5 — Obtida a partir das curvas padrão do $(NO_3)_2$ UO_2, empregando como solução fundamental NO_3 K0,001N; ClK 0,1N; ClH 0,01N. Trabalhou-se com E. S. C., à temperatura de 26° C, ao pH de 2,2, a um tempo de gota de 3,3; e a uma sensibilidade de $\frac{1}{10}$

Usámos sensibilidade de $\frac{1}{10}$ e já nos foi possível localizar nìtidamente o referido salto.

Empregámos, pois, esta onda para o doseamento do urânio na forma de nitrato, visto que há uma proporcionalidade entre as alturas encontradas e as concentrações. As figs. 15, 16 referem-se a soluções com 30 e 60 mg de U_3O_8 l e a fig. 17 à solução fundamental

Uma vez que conseguimos o nosso objectivo, traçámos o respectivo gráfico

No entanto o problema do nitrato mantém-se ainda em suspenso, e devem tentar de novo resolvê-lo de modo mais completo e satisfatório.

Conclusão

Conseguimos estabelecer curvas que nos permitem, em qualquer momento e com relativa facilidade, realizar dosagens do urânio na forma do cloreto, sulfato, acetato ou nitrato de uranilo.

Para o caso do Cl_2UO_2 conseguimos localizar as ondas correspondentes às reduções do U^{VI} a U^{V} e do U^{V} a U^{III}.

Verificámos ser necessário remover o oxigénio livre no electrólito, por meio de hidrogénio ou azoto, pois nos primeiros ensaios com o Cl_2UO_2, em que não o fizemos, não nos foi possível notar todas as reduções sofridas pelo urânio.

Encontrámos o modo de dosear SO_4UO_2 em meio sulfúrico, mas ignoramos qual o grau de redução sofrido pelo urânio e que provocou a referida onda. Seria de tentar fazer a determinação do número de electrões que intervêm no processo, partindo do conhecimento da concentração da substânciareduzida, e medindo o valor absoluto da corrente de difusão.

Também para $(CH_3\ COO)_2\ UO_2$, não temos a certeza do grau de redução sofrida pelo urânio nas duas ondas. Porque a altura da segunda onda é o dobro da primeira, seremos levadas a conclusão idêntica à do cloreto de uranilo, mas como se formam sais complexos, a questão complica-se e nada podemos afirmar. No entanto, aqui, as ondas são bem nítidas, e no gráfico em função das concentrações e das alturas da onda não surgem pontos afastados da recta traçada.

Para $(NO_3)_2\ UO_2$ tivemos bastante dificuldade em estabelecer as curvas padrão, pois só a onda com $E_{\frac{1}{2}} = 0{,}22$ V apresentava proporcionalidade entre a altura do salto e a correspondente concentração. Devemos procurar resolver de novo a questão do nitrato, pois apesar do problema das dosagens ter ficado resolvido, é possível que possamos encontrar uma solução muito mais satisfatória. Tem muito interesse a questão do $(NO_3)_2\ UO_2$ pois por meio dele podemos dosear vestígios de urânio, o que não acontecia com $Cl_2\ UO_2$ e $SO_4\ UO_2$.

Laboratório de Electroquímica do I. S. T.
Agosto de 1953.

BIBLIOGRAFIA

1) — Almeida, H. de — «Revista da Ordem dos Engenheiros» — (1946-47).
2) — «Analytical Chemistry of the Manhattan Project» — vol. 1-VII, pág. 586 — (1950).
3) — Harris W. E. e Kolthoff I. M. — «Journal Am. Chem. Soc.» — 67, 1484 — (1945).
4) — Harris W. E. e Kolthoff I. M. — «Journal Am. Chem. Soc.» — 69, 446 — (1947).
5) — Heal H. G. — «Nature» — 157, 225 — (1946).
6) — Kolthoff I. M. e Harris W. E. — «Journal Am. Chem. Soc.» — 68, 1175 — (1946).
7) — Kritchevsky E. S. e Hindman J. C. — «J. Am. Chem. Soc.» — 71, 2096 — (1949).
8) — Lingane J. J. e Kolthoff I. M. — «Polarography» — (ed. 1952).
9) — Lingane J. J. e Loveridge B. A. — «Journal Am Chem. Soc.» — 72, 438 — (1950).
10) — Strehlaw H. e Stackelberg M. von — «Z. f. Electrochem.» — 54, 51 — (1950).