

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS DE PRÉ-
CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE URÂNIO
EM AMOSTRAS AMBIENTAIS: Uma breve revisão**

CINTHIA CARMO LEITE

CRUZ DAS ALMAS, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS DE PRÉ-
CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE URÂNIO
EM AMOSTRAS AMBIENTAIS: Uma breve revisão**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia como parte
dos requisitos para obtenção do título de Engenheira
Sanitarista e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fábio de Souza Dias

CINTHIA CARMO LEITE

CRUZ DAS ALMAS, 2016

Ficha Catalográfica

Leite, Cinthia Carmo
Estratégias Analíticas de Pré-Concentração e
Determinação de Urânio em Amostras Ambientais:
Uma breve revisão / Cinthia Carmo Leite. – Cruz das
Almas, 2016.
32f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Fábio de Souza Dias, Centro de
Ciências Exatas e Tecnológicas.

1. Urânio. 2. Métodos Analíticos. 3. Técnicas
Espectrométricas. I. Título

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS DE PRÉ-
CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE URÂNIO
EM AMOSTRAS AMBIENTAIS: Uma breve revisão**

Aprovado em: ____/____/____

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Fábio de Souza Dias - UFRB _____

Prof. Dr. Sivanildo da Silva Borges – UFRB _____

Profa. Dra. Amalia Luz Costa Pereira – UNIME _____

CINTHIA CARMO LEITE

CRUZ DAS ALMAS, 2016

AGRADECIMENTOS

A minha família por me dar suporte e apoio em todos os momentos de minha vida.

Ao meu namorado por caminhar lado a lado comigo.

Ao meu orientador por tornar possível a realização deste projeto.

Aos professores que me deram apoio e estenderam a mão quando precisei.

Aos meus amigos e colegas que me incentivaram, me ofereceram um ombro e me apoiaram desde o início desta jornada.

ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS: Uma breve revisão

RESUMO

O urânio é um elemento que aparece bem distribuído e em baixas concentrações no meio ambiente, porém muitas vezes sua disponibilidade é intensificada pela ação antrópica. Isto se dá devido à sua importância em diversos ramos das indústrias modernas, que vai desde a geração de energia nuclear, dispositivos médicos até a fabricação de fertilizantes. Porém, por ser um elemento tóxico e radioativo, as atenções para pesquisas de monitoramento ambiental deste elemento tem aumentado. Vários métodos têm sido desenvolvidos com a finalidade de aumentar o fator de pré-concentração do urânio para que ele possa ser determinado por técnicas espectrométricas. Dessa forma, este trabalho pretende descrever os métodos de pré-concentração e extração de urânio em amostras ambientais. A metodologia utilizada foi revisão de literatura em base de dados, por meio de artigos científicos, dissertações e teses. Por meio desta revisão foi possível observar as técnicas aplicáveis à determinação de urânio e os métodos mais favoráveis para sua extração. Com vistas à eficiência, simplicidade, baixo custo e menor geração de impactos ao meio ambiente.

Palavras-chave: Revisão, Urânio, Métodos Analíticos, Extração, Pré-Concentração

**ANALYTICAL STRATEGIES OF PRE-CONCENTRATION AND
DETERMINATION OF URANIUM IN ENVIRONMENTAL SAMPLES: A brief
review**

ABSTRACT

Uranium is an element that appears well distributed and in low concentrations in the environment, but their availability is often intensified by human activities. This is due to its importance in various branches of modern industries, ranging from the generation of nuclear energy, medical devices to the manufacture of fertilizers. However, being a toxic and radioactive element, attention to environmental monitoring research of this element has increased. Several methods have been developed in order to increase the uranium preconcentration factor so that it can be determined by spectrometric techniques. Thus, this paper aims to describe preconcentration methods and extraction of uranium in environmental samples. The methodology used was literature review database, through scientific articles, dissertations and theses. Through this study we observed the techniques applicable to the determination of uranium and the most favorable methods for their extraction. With a view to efficiency, simplicity, low cost and generate less impact on the environment.

Keywords: Review, Uranium, Analytical Methods, Extraction, Preconcentration

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de partição do analito.....	20
Figura 2 - Etapas da Extração em Fase Sólida	25
Figura 3 - Processo de formação das micelas em Extração em Fase Sólida	27
Figura 4 – Etapas da Microextração Líquido Líquido Dispersiva.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Agentes complexantes utilizados para a extração do urânio por diferentes métodos.....	22
Tabela 2 - Tipos de Surfactantes	28
Tabela 3 - Tipos de Solventes Extratores e suas Densidades	31
Tabela 4 - Tipos de Solventes Dispesores	32

LISTA DE SIGLAS

- [Hbet][Tf₂N] – betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imida
- 8-HQ – 8 hidroxiquinolina
- ACH – 2-hidroxi-4-aminotriazine onto activate carbono
- Aerossol OT – Bis(2-ethylhexil) sulfossuccinato de sódio
- Br-PADAP – 2-(5-Bromo-2-Piridilazo)-5-(Dietilamino)-Fenol
- C₁₈ – Polimetiloctadecil
- C₄mimNTf₂ – 1-butyl-3-metilimidazolio bis((trifluorometil)sulfonil)amido
- CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CPC – Cloreto de cetilpiridínio
- CTAB – Brometo de cetiltrimetil amônio
- DAB – 4-(dodecildimetil amônio) butirato
- DEPA-TOPO – Di-ethylhexil ácido fosfórico e óxido trioctil fosfina
- DHF – Dihexadecil fosfato
- DMDOHEMA – N,N-dimetil-N,N-dioctil-2-(2-hexiloetil) manolamida
- DTAB – Brometo de dodeciltimetil amônio
- EDTA – Etilenodiamino tetra-acético
- EFS – Extração em Fase Sólida
- ELL – Extração Líquido-Líquido
- EPA – “*Environmental Protection Agency*” - Agência de Proteção Ambiental
- EPN – Extração em Ponto Nuvem
- FAAS – “*Flame Atomic Absorption Spectroscopy*” Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
- H₂DEH[MDP] – P,P di(2-ethylhexil) metanodifosfônico
- HDEHP – Di-(2-ethylhexil) ácido fosfórico

ICP-MS – “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*” - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-OES – “*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*” - Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

INB – Indústrias Nucleares do Brasil

K_D – Constante de Distribuição

MELLD – Microextração Líquido-Líquido Dispersiva

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MS – Ministério da Saúde

OMS – Organização Mundial da Saúde

PAR – 4-(2-Piridilazo) Resorcinol

SB-12 – 3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato

SCIELO – “*Scientific Electronic Library Online*” – Biblioteca Científica Eletônica Online

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio

FR – Fator de Recuperação

TAC – 2-(2-Tiazolilazo)-p-Cresol

TOPO – Tri-octilfosfine óxido

Triton X-100 – Polioxietileno (9-10) t-octil fenol

Triton X-114 – Octilfenoxipolietoxietano

U – Urânio

U(VI) – Urânio Hexa Valente

UV-vis – Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 URÂNIO NA NATUREZA	14
3 TOXICIDADE DO URÂNIO.....	15
4 AMOSTRAS AMBIENTAIS	16
5 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS	16
5.1 Espectrofotometria UV-vis	17
5.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS.....	17
5.3 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP OES	18
5.4 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP MS...18	
6 PRÉ-CONCENTRAÇÃO E EXTRAÇÃO DO ANALITO	19
6.1 Agente Complexante	21
7 MÉTODOS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E EXTRAÇÃO DO ANALITO	23
7.1 Extração Líquido-Líquido (ELL)	23
7.2 Extração em Fase Sólida (EFS)	24
7.3 Extração em Ponto Nuvem (EPN).....	27
7.4 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (MELLD)	29
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico, as indústrias passaram a produzir em maior escala, e isto levou a um ciclo de exploração que acarreta cada vez mais uma grande geração de resíduos tóxicos, como arsênio, cádmio, cobre, mercúrio, níquel, entre outros e um destes é o urânio. Pertencente à série dos actínídeos, o urânio é um elemento tóxico que está presente no meio ambiente em diversas formas, ligado a minerais como uranita, carnotita e pechblenda (SANTOS, 2011). Encontra-se naturalmente disponível no meio aquático, em solo e rochas, sendo esta disponibilidade potencializada por meio da ação antrópica (DADFARNIA et al., 2013; NIAZI, KHORSHIDI, GHAEMMAGHAMI, 2015). Atividades relacionadas à fabricação de vidros, ligas para revestimento de reatores, produção de energia nuclear, fábricas de pigmentação e uso de fertilizantes fosfatados, na agricultura, são exemplos da inserção dos resíduos deste elemento na natureza (LAGO, 2010; SANTOS, 2011).

Quando ocorrem vazamentos de efluentes contendo urânio em corpos hídricos, ou ainda quando dispostos rejeitos de urânio de forma irregular no solo, as consequências são danosas à saúde. Este metal pode atingir diversas partes do corpo humano, sendo mais comum armazenar-se em ossos, rins, fígado e sangue, com poder cancerígeno (SANTOS, 2011). Dessa forma, existem entidades como a Organização Mundial da Saúde (OMS), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* – EPA) e os Ministérios da Saúde (MS) e Ministério do Meio Ambiente (MMA), que controlam os limites máximos permitidos para a disposição no meio ambiente de elementos que possam ser prejudiciais à saúde.

Existem várias técnicas para determinar elementos contidos em amostras ambientais tais como: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP MS) e Espectrofotometria UV-vis (UNSWORTH; COOK; HILL, 2001; FERREIRA et al., 2006; DADFARNIA et al., 2013; GAO, et al., 2013). Porém, para o urânio, algumas destas técnicas não são eficazes e outras dependem de uma etapa de tratamento da amostra para que seja possível alcançar a eficiência desejada (AYDIN; SOYLAK, 2007; FERREIRA et al., 2006; LABRECQUE et al., 2013; LAGO, 2010; SANTOS, 2011).

Por serem os limites permitidos tão baixos é que há a necessidade de avanços em estudos que visem aumentar a seletividade e detecção do urânio em amostras naturais. Várias

pesquisas estão sendo realizadas neste âmbito e servem para monitorar a emissão desse elemento no ambiente. Com a finalidade de cumprir os limites pré-estabelecidos para evitar riscos à saúde humana.

Diante de tudo isso, são importantes estudos que visam ampliar o conhecimento nesta área. Este trabalho tem como objetivo fazer uma descrição de métodos utilizados para pré-concentrar e extrair urânio em amostras ambientais como solo, águas superficiais, águas subterrâneas, peixes, água do mar, entre outras. Para isso, o método utilizado consistiu em revisão bibliográfica com base em dados da *Web of Science*, por meio de pesquisas de artigos científicos, dissertações e teses na base de dados dos sites: Scientific Electronic Library Online - SCIELO, Science Direct, Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e em sites, do MMA (Ministério do Meio Ambiente) e da Organização Mundial da Saúde (OMS) que regulamentam a disposição do urânio no meio ambiente.

2 URÂNIO NA NATUREZA

O meio ambiente é dotado de uma incrível diversidade. Um exemplo claro disso são os diversos elementos existentes na natureza, o urânio representa um destes elementos. Ele pertence à classe dos actinídeos da Tabela Periódica e possui como uma das características principais a radioatividade. Apresenta-se na natureza sob a forma de três isótopos, U^{238} (99,28%), U^{235} físsil (0,72%) e U^{234} (0,0055%), associados a vários minerais, tais como a uranita, carnotita e pechblenda (SANTOS, 2011; POPOV, 2012; BIELUSZKA et al., 2014). O urânio hexa valente, U(VI) é um dos cinco estágios de oxidação possíveis, caracterizando-se como o mais estável, normalmente ocorre em soluções aquosas na forma de íon uranila (UO_2^{2+}) (LAGO, 2010). Além disso, pode estar presente na água, no solo, no ar, em alimentos, sob influência natural da formação rochosa, pelo uso de fertilizantes ou ainda pela atuação de indústrias nucleares, a partir da queima de carvão e outros combustíveis fósseis (AYDIN; SOYLAK, 2007; LAGO, 2010; POPOV, 2012; SANTOS, 2011).

No Brasil, as usinas nucleares apresentam grande potencial e valor de destaque se comparada à situação mundial com jazidas espalhadas em vários pontos do território nacional. A exploração de U_3O_8 (octóxido de triurânio) acontece principalmente nos estados da Bahia, Minas Gerais, Ceará e no Paraná, com potencial para exploração de cerca de 300.000 toneladas de urânio nessas reservas (INB, 2015). Só na Bahia, no Distrito Uranífero de Lagoa

Real, localizado a 20 km da cidade de Caetité, cerca de 757 km da capital, Salvador, estima-se que a reserva possua em torno de 100.000 toneladas de urânio a ser minerado. A mineração do urânio nesta região ocorre desde o ano de 2000 pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB, 2015).

Deve-se atentar para os riscos ligados a essa atividade, pois a exploração de urânio gera impactos ambientais e danos à saúde. A atividade de extração e beneficiamento do urânio produz uma grande quantidade de resíduos tóxicos. Estes resíduos de mineração quando dispostos incorretamente no ambiente geram impactos que podem afetar o meio físico e biótico, muitas vezes causando à saúde humana (SANTOS, 2011). Outra preocupação é que o urânio é um elemento físsil e por conta dessa característica já ocorreram vários acidentes em usinas nucleares que ocasionaram mortes e danos físicos e psicológicos nas vítimas que sobreviveram (SODRÉ et al., 2008; XAVIER et al., 2007). Dessa forma é necessário reafirmar a importância do controle desse elemento no meio ambiente.

3 TOXICIDADE DO URÂNIO

A grande preocupação no controle do urânio no ambiente é que ele apresenta riscos à saúde (RODRÍGUEZ et al., 2015). Quando está em sua forma insolúvel, apresenta riscos ligados à sua radioatividade. Já quando aparece sob a forma de compostos solúveis ele é quimicamente tóxico, portanto deve ser evitado o contato e ingestão de águas ou alimentos contaminados com urânio (LABRECQUE et al., 2013; SANTOS, 2011). Os compostos deste elemento estão presentes no solo, rochas e água, dessa forma, são introduzidos na cadeia alimentar muito facilmente em locais onde há certa abundância desse elemento. Este fato pode levar à disseminação de doenças como câncer, lesão renal, inflamações nos pulmões e em casos mais graves levar à morte (AYDIN; SOYLAK, 2007; LABRECQUE et al., 2013; LAGO, 2010; RODRÍGUEZ et al., 2015).

De acordo com Santos (2011), o urânio é encontrado no solo em concentração média de $4,0 \mu\text{g g}^{-1}$, na água do mar em torno de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas doces superficiais (rios e lagos) $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, esta última dependendo da contaminação no corpo hídrico pode chegar até $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Essas informações são de grande importância, pois a emissão de urânio no ambiente tem um limite pré-estabelecido por órgãos competentes nesta área, a fim de evitar riscos à saúde. No Brasil, a Resolução CONAMA 357/05 estabelece que, para águas doces da Classes I, II e III, o limite de concentração máxima de urânio total é de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Já a

Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, estabelece um limite máximo da concentração de urânio em água potável de $30 \mu\text{g L}^{-1}$, pois acima disto, esse elemento representa riscos à saúde.

Em outros países, os limites máximos permitidos em água potável são diferentes. A OMS, em âmbito mundial estabelece $15 \mu\text{g L}^{-1}$, a Austrália e o Canadá, por sua vez, compartilham o mesmo valor de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA determina $30 \mu\text{g L}^{-1}$, assim como o Brasil (SANTOS, 2011; DADFARNIA *et al.*, 2013).

4 AMOSTRAS AMBIENTAIS

O urânio é um elemento que faz parte da constituição de muitas rochas e está presente em diversas partes do planeta. Nos últimos anos a preocupação acerca da exploração e disposição indevida desse elemento tem aumentado. Isto porque tem sido cada vez mais frequente a geração de resíduos provenientes da exploração do urânio (SANTOS, 2011). Com isso vários estudos são desenvolvidos no intuito de investigar como este elemento encontra-se distribuído na natureza e como essa distribuição está sendo potencializada pela ação humana, a fim de minimizar os riscos à saúde pública devido à sua toxicidade.

É muito frequente, portanto, a utilização de amostras ambientais para o desenvolvimento de pesquisas que envolvem o urânio. Neste sentido, Unsworth e colaboradores (2001) desenvolveram um método para determinar urânio em água do mar, águas subterrâneas. Ferreira e outros autores (2006) investigaram o urânio presente em águas superficiais. Já Starvin e Rao (2015), analisaram o urânio presente em solos e sedimentos e Orabi (2013) em rochas. Outro trabalho desenvolvido utilizou amostras de água potável e água residuária para detecção do mesmo elemento (LABRECQUE *et al.*, 2013).

5 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Existem várias técnicas para determinação de analitos inorgânicos, entre elas estão a Espectrofotometria (DADFARNIA *et al.*, 2013; NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015; ORABI, 2013; WEN *et al.*, 2011), Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente

Acoplado (ICP-MS) (AYDIN; SOYLAK, 2007; BEZERRA, 2006; FERREIRA, 2006; LABRECQUE et al., 2013; MAYYAS et al., 2014; UNSWORTH; COOK; HILL, 2001), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) (BEZERRA, 2006; FERREIRA, 2006) e Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) (BEZERRA, 2006; DIAS et al., 2013; FERREIRA, 2006; SHAH et al., 2012). Estas técnicas não conseguem determinar o urânio oriundo de amostras ambientais sem que haja uma etapa de pré-concentração. Isto se deve às concentrações muito baixas do analito, e ainda pela ausência de sensibilidade adequada para algumas destas técnicas analíticas e/ou efeito de matriz da amostra (FERREIRA et al, 2006; LAGO, 2010; SANTOS, 2011; UNSWORTH et al, 2001).

5.1 Espectrofotometria UV-vis

A espectrofotometria UV-vis é um método eficiente em termos de simplicidade e baixo custo, porém sua sensibilidade é reduzida, necessitando de uma etapa de pré-concentração do analito antes da determinação de elementos traço. Mesmo assim, esta técnica é ainda uma das mais utilizadas para determinar urânio total, não sendo possível medir seus isótopos (DADFARNIA et al., 2013; FERREIRA et al., 2006; NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015; POPOV, 2012; SANTOS, 2011; WEN et al., 2011). Normalmente, utiliza-se reagentes colorimétricos que convertam o analito para uma espécie de interesse de forma que a leitura no espectrofotômetro seja possível (LAGO, 2010). Os reagentes mais utilizados para conferir coloração à amostra contendo urânio e que tem obtido bons resultados para determinação por espectrofotometria tem sido os azo-corantes, em especial o 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis (azo-2) fenilarsônico, Arsenazo III, por apresentar maior coeficiente de absorvidade molar e formação de um complexo estável. Outros reagentes utilizados são o 4-(2-Piridilazo) Resorcinol (PAR), 2-(2-Tiazolilazo)-p-Cresol (TAC), 2-(5-Bromo-2-Piridilazo)-5-(dietilamino)-fenol (Br-PADAP) (LAGO, 2010; RODRÍGUEZ et al., 2015; SANTOS, 2011).

Existem alguns fatores que interferem na sensibilidade desta técnica, tais como a formação de complexos de outros metais com o reagente utilizado para complexar o urânio e o comprimento de onda que pode ser comum a mais de um elemento (SANTOS, 2011).

5.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS

A FAAS apresenta-se como uma técnica de baixo custo e boa sensibilidade, além de proporcionar a determinação de um grande número de elementos em diversas matrizes. Porém, para o urânio ela não é eficiente, pelo fato da chama não conseguir dissociar

totalmente seus complexos e como consequência apresentar baixa sensibilidade para este elemento. O urânio forma óxidos de difícil dissociação em chama. Dessa forma, para que seja possível a sua determinação usando FAAS é necessário aumentar muito a temperatura da chama, de forma a desestabilizar os complexos de urânio. Para isso, utiliza-se acetileno-óxido nitroso, e ainda assim a sensibilidade para a determinação deste analito é reduzida, em torno de 50 mg L^{-1} , tornando esta técnica pouco eficiente (FERREIRA et al., 2006; LAGO, 2010; SANTOS, 2011).

5.3 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP OES

Esta técnica consiste na introdução de uma amostra em um sistema de nebulização. A amostra passará do estado líquido para aerossol que será atomizado e ionizado no plasma, devido à alta temperatura. Esse processo irá gerar espectros que serão absorvidos por um detector sensível. Quando se deseja determinar um número maior de elementos é bastante recomendada, pois esta é uma técnica multielementar com alta sensibilidade para diversos elementos. Apresenta como desvantagem o alto custo (DEPOI, 2012; SANTOS et al., 2010; SKOOG et al., 2006).

Para a detecção do urânio, a ICP OES possui pouca sensibilidade. Isto se dá por apresentar interferências relacionadas às concentrações de sais nas amostras. Estas causam entupimento do nebulizador e conseqüentemente ausência de sinal. Outro fator que afeta a eficiência desta técnica é a interferência espectral causada por outros elementos e ainda por adição de solventes orgânicos que causam problemas com o desempenho do plasma (AYDIN; SOYLAK, 2007; FERREIRA et al., 2006; SANTOS, 2011).

5.4 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP MS

ICP-MS é uma técnica multielementar bastante recomendada para determinação de urânio em amostras ambientais, isto se dá devido à sua alta sensibilidade, alta precisão, alto grau de seletividade, requerer pouco tempo para a determinação do urânio em baixas concentrações e como resposta, apresenta baixo limite de detecção (DADFARNIA et al., 2013; FERREIRA et al., 2006; LI et al., 2015; NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015; SANTOS, 2011; WEN et al., 2011; ZHANG et al., 2013). Outra vantagem é a possibilidade de quantificação da composição isotópica do urânio, sendo o ^{238}U o isótopo medido mais facilmente devido a sua maior disponibilidade (SANTOS, 2011). Porém, como

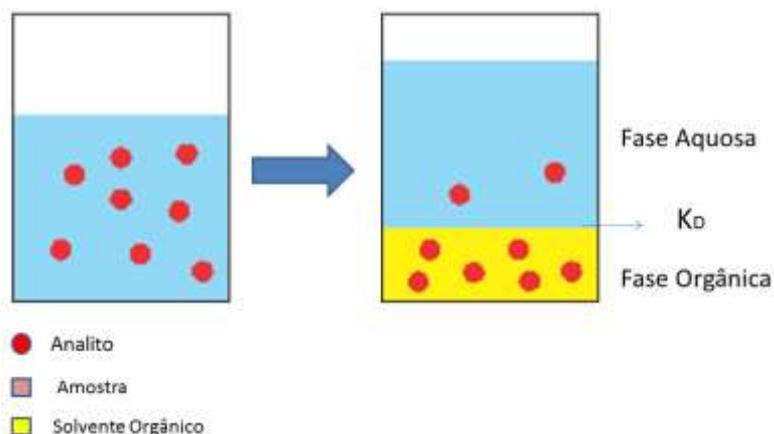
desvantagem, além de ser uma técnica muito cara, há muitas interferências durante a análise causadas por moléculas isobáricas, pela recombinação de átomos e formação de hidretos de urânio e, ainda, o alto teor de sais em amostras inibe a ionização do analito e interferem em sua determinação (ASAI; LIMBECK, 2015; BEZERRA, 2006; DADFARNIA et al., 2013; FERREIRA, 2006; HELLÉ; MARIET; COTE.; 2015; LABRECQUE et al., 2013; SANTOS, 2011; UNSWORTH; COOK; HILL, 2001).

6 PRÉ-CONCENTRAÇÃO E EXTRAÇÃO DO ANALITO

Análises químicas de amostras ambientais para determinação de analitos em traço, normalmente, necessitam passar por uma etapa de tratamento da amostra, que aumente a sensibilidade, seletividade e precisão na hora da detecção do elemento. Isto porque, elementos em concentrações muito baixas não são facilmente detectados por técnicas espectrométricas (DADFARNIA et al., 2013; HELLÉ; MARIET; COTE, 2015; NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015; WEN et al., 2011; UNSWORTH; COOK; HILL, 2001).

A fundamentação dos métodos de extração para elementos traços tais como extração líquido-líquido, baseia-se na Lei de Distribuição em que acontece a partição do analito entre duas fases líquidas imiscíveis, sendo uma aquosa e a outra orgânica (Figura 1). Assim, o analito é extraído da fase aquosa e concentrado na fase orgânica, e a constante de distribuição (K_D) é que irá governar a proporção dessa distribuição (MARTINS et al., 2012; SKOOG et al., 2006). Dessa forma, é feita a utilização de agentes quelantes que são solúveis na fração orgânica (composta pelos solventes orgânicos) e insolúveis na fração aquosa. Para isso, vários tipos de tratamentos podem ser administrados usando a mesma fundamentação da extração líquido-líquido tais como a microextração líquido-líquido dispersiva, a extração em ponto nuvem e extração em fase sólida. Só que nesta última, o analito ficará retido na fração sólida impregnada por um solvente orgânico quelante ou resina específica para extração (HELLÉ; MARIET; COTE, 2015; LABRECQUE et al., 2013; MARTINS et al., 2012; SKOOG et al., 2006).

Figura 1 - Processo de partição do analito



Fonte: Próprio Autor

O pH é um fator muito importante a ser estudado para extração, pois ele pode influenciar no processo de formação das espécies de urânio. Sendo assim, é necessário um estudo com uma faixa ampla, para que os valores otimizados possam ser adequados aos reagentes utilizados no processo e ao tipo de extração aplicada (DADFARNIA et al., 2013; GREENE et al., 2005; LABRECQUE et al., 2013; ORABI, 2013).

Outro ponto importante a ser analisado são os íons interferentes no processo de extração, para avaliar a seletividade do método e evitar falsos resultados com relação ao analito. Esses íons muitas vezes fazem parte da própria matriz da amostra, dessa forma, adição de concentrações conhecidas de diferentes íons são implementados na solução a fim de serem analisados seus efeitos (AYDIN; SOYLAK, 2007; DADFARNIA et al., 2013; ZHAO et al., 2010).

Essas interferências podem ser suprimidas por meio da utilização de soluções mascarantes ou ainda, em alguns casos, seleção de pH adequado que favoreça apenas a reação do analito. A solução mascarante mais utilizada para a extração de urânio é a de etilenodiamino tetra-acético (EDTA) (GREENE et al., 2005; ORABI, 2013; RODRÍGUEZ et al., 2015).

A aplicação de métodos para extrair e pré-concentrar os analitos apresentam algumas vantagens tais como a redução de interferências decorrentes da matriz da amostra e de possíveis contaminantes, minimização das quantidades de resíduos gerados decorrentes do processo de determinação e redução do limite de detecção quando o método de separação/pré-concentração está aliado a técnicas de detecção de maior sensibilidade (DIAS et al., 2013; HELLÉ; MARIET; COTE, 2015; PYTLAKOWSKA; KOZIK; DABIOCH, 2013).

6.1 Agente Complexante

O processamento das amostras ambientais leva em consideração vários fatores que influenciarão na extração do analito. Um desses fatores é a escolha do agente complexante que é fundamental para a eficiência da extração, pois a partir dele há aumento da seletividade do método e formação de uma determinada coloração responsável pela absorbância do complexo (SKOOG et al., 2006). A escolha do agente complexante irá variar de acordo com o analito a ser extraído. A Tabela 1 apresenta uma grande diversidade de ligantes orgânicos utilizados em diferentes técnicas para complexão do urânio.

Tabela 1 - Agentes complexantes utilizados para a extração do urânio por diferentes métodos

AGENTE COMPLEXANTE	MÉTODO DE TRATAMENTO	TÉCNICA DE DETECÇÃO	REFERÊNCIAS
Verde de malaquita	EFS-MELLD	Espectrofotometria	DADFARNIA et al., 2013
Br-PADAP ¹	EPN	Espectrofotometria	FERREIRA et al., 2006;
H ₂ DEH[MDP] ²	EPN	ICP-MS	LABRECQUE et al., 2013
8-HQ ³	EPN	ICP-OES	PYTLAKOWSKA; KOZICH; DABIOCH, 2013
Dibenzoilmetano	EPN	Espectrofotometria	PYTLAKOWSKA; KOZICH; DABIOCH, 2013
Violeta de Pirocatecol	EPN	Espectrofotometria	PYTLAKOWSKA; KOZICH; DABIOCH, 2013
Cromotrope 2R	EPN	Espectrofotometria	PYTLAKOWSKA; KOZICH; DABIOCH, 2013
PAR ⁴	MELLD	Espectrofotometria	NIAZI et al., 2015
Arsenazo III ⁵	ELL	Espectrofotometria	ORABI, 2013
Arsenazo III	MELL	Espectrofotometria	RODRÍGUEZ, 2015
[Hbet][Tf ₂ N] ⁶	ELL	Espectrofotometria	MORI et al., 2015
ACH ⁷	EFS	ICP-MS	MAYYAS et al., 2014
Aliquat 336 ⁸	ELL	ICP-MS	HELLÉ et al., 2015

¹ 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)-fenol

² P,P di(2-ethylhexil) ácido metanodifosfônico

³ 8 hydroxiquinolina

⁴ 4-(2-piridilazo) resorcinol

⁵ 1,8 dihidroxoxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis (azo-2) fenilarsônico

⁶ betainium bis(trifluorometilsulfonil)imida

⁷ 2-hidroxi-4-aminotriazine para carvão ativado

⁸ n-Metil-N,N,N-trioctiloctano-1-cloreto de amônia

7 MÉTODOS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E EXTRAÇÃO DO ANALITO

7.1 Extração Líquido-Líquido (ELL)

A extração líquido-líquido foi um dos primeiros métodos utilizados para a extração de urânio em amostras ambientais e ainda é bastante utilizado por pesquisadores (HELLÉ; MARIET; COTE, 2015; RODRÍGUEZ et al., 2015). Este método baseia-se no equilíbrio de partição de um soluto entre duas fases imiscíveis, uma orgânica e outra aquosa. A solubilização do analito é governada pela polaridade do sistema, em geral, o analito é levado a uma forma apolar, portanto com maior afinidade com o solvente orgânico, que também é apolar. Dessa forma, o elemento disperso na amostra será concentrado em certa quantidade de solventes orgânicos (HELLÉ; MARIET; COTE, 2015).

Este tipo de extração caracteriza-se como um dos métodos mais simples para a determinação de elementos traços. Porém, apresenta como desvantagem a utilização de uma grande quantidade de solventes orgânicos, o que acarreta a geração de resíduos que, em alguns casos, são tóxicos. Além disso, o grande número de passos para execução deste método pode incorrer maiores chances de erros e contaminação da amostra (HELLÉ; MARIET; COTE, 2015; MARTINS et al., 2012; MORI et al., 2015; POPOV, 2012; RODRÍGUEZ et al., 2015; SKOOG et al., 2006).

O pH é um fator importante para a extração líquido-líquido pois influenciará na formação de compostos de urânio. A extração de U(VI) sob o efeito do pH foi estudado por Orabi (2013), na faixa de 0,25 a 5,0. O valor de maior eficiência foi encontrado na faixa de pH entre 2-2,5 em que um complexo formado em meio a nitrato foi favorável para a extração. Para os demais valores a extração é reduzida, ou por influência de outras espécies ou pela possibilidade da ocorrência de hidrólise. Rodríguez et al. (2015), também relataram que a melhor condição reacional entre urânio e Arsenazo III se dá em pH próximo de 2,0.

No trabalho desenvolvido por Hellé e colaboradores (2015), a extração líquido-líquido de urânio em meio de HCl por Aliquats 336 (n-Metil-N,N,N-trioctiloctano-1-cloreto de amônia) foi realizada em microssistema para demonstrar o potencial de miniaturização do método e obteve-se como resultado um rendimento de extração de 26%. Já Popov (2012), que utilizou Triisooctilamino/xileno em meio a HCl para pré-concentrar e extrair isótopos de urânio em amostras ambientais, obteve de 85 a 95% de recuperação do analito. Orabi (2013), propôs um procedimento de extração líquido-líquido de urânio em meio de ácido nítrico com fosfato de tributilo (TBP)/querosene, sendo a amostra coletada de rochas e utilizou Arsenazo

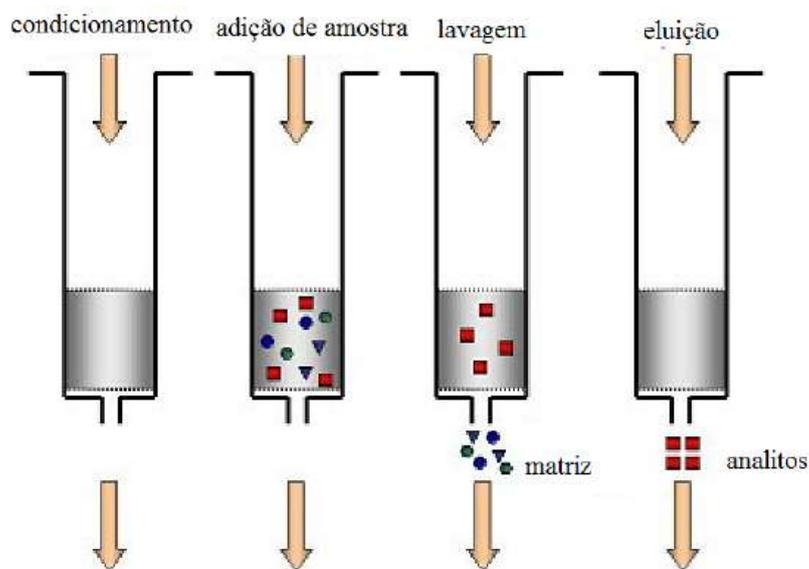
III para a determinação. Os resultados obtidos para este último trabalho foi de recuperação em torno de 96% e desvio padrão relativo abaixo de 0,8%.

Ainda como exemplificação da aplicabilidade da extração líquido-líquido temos o trabalho executado por Rout et al. (2012), em que foi investigado o comportamento da solução de N,N-dimetil-N,N-dioctil-2-(2-hexiloetil)manolamida (DMDOHEMA) com 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometanosulfonil)imida ($C_4mimNTf_2$) em meio de ácido nítrico e confirmou ser excelente para extração e seletividade do U(VI). Mori et al (2015), estudou o comportamento da extração de U(VI) a partir de soluções aquosas de HNO_3 com betanio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([Hbet][Tf_2N]) por meio da extração líquido-líquido homogênea e obteve eficiência de extração de 65%, além disso testou [Hbet][Tf_2N] com H_2O_2 por meio de precipitação e obteve recuperação de 95% para U(VI). Rodrigues et al. (2015), testou um método miniaturizado e automatizado da extração líquido-líquido, em que os reagentes básicos utilizados para o processo foram o extrator bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfínico (Cyanex-272) em dodecano, ácido clorídrico e Arsenazo III como agente colorimétrico. Os resultados obtidos para limite de detecção e desvio relativo padrão foram de $3,2\mu g L^{-1}$ e 3,3%, respectivamente. A recuperação foi aproximadamente 100% para diversas matrizes ambientais.

7.2 Extração em Fase Sólida (EFS)

A extração em fase sólida ocorre por meio do emprego de pequenos cartuchos contendo materiais inertes impregnados por sorventes, resinas específicas para retenção de determinados analitos, ou ainda, pequenas membranas e discos de extração. O analito ao passar pelo cartucho é separado da matriz por meio da extração pelas moléculas orgânicas (hidrofóbicas), sem que haja redução em sua concentração, sendo fixado na fase sólida. A sua retirada do substrato sólido é feita por meio de lixiviação do analito por um eluente orgânico (SKOOG et al. 2006; UNSWORTH; COOK; HILL, 2001). Dessa forma, o material utilizado como substrato deve possuir características como elevada área superficial, resistência química e elevada capacidade adsortiva (LAGO, 2010). Todo esse processo é representado em 4 etapas demonstradas na Figura 2. Em que a Etapa 1 é o condicionamento, ou seja, fase de preparação do substrato e adição do complexante, caso necessário. A Etapa 2 é a passagem da amostra pela coluna sólida, a Etapa 3 é a etapa de remoção dos interferentes e por fim a Etapa 4 é a de eluição do analito, ou seja, a retirada do analito que está contido no substrato (SILVA, 2012).

Figura 2 - Etapas da Extração em Fase Sólida



Fonte: SILVA, 2012

Entre os substratos mais utilizados estão a sílica modificada C_{18} , polímeros como Amberlite IRA-904, carvão ativado, espuma de poliuretano, resinas poliméricas e a utilização de nano tubos de carbono (DUTTA et al., 2007; LAGO, 2010; STARVIN; RAO, 2004; ZHAO et al. 2010). Os discos de extração são bastante recomendados por apresentarem maior capacidade para o analito, maior vazão, ausência de caminhos preferenciais, menor tamanho das partículas, o que ocasiona transferência mais rápida, leito mais homogêneo, entre outros fatores (SILVA, 2012).

Esse processo é largamente utilizado para extração de urânio em amostras ambientais e têm sido aplicados pelas indústrias por meio de resinas de extração, ou ainda outros tipos de materiais à base de carbono que servem para fixar o analito. Dessa forma, pode ser utilizado um sistema em fluxo que automatize o processo aliado ao uso de pequenas membranas que reduzem o tempo de extração e a quantidade de solventes utilizados ou ainda, pela adição do substrato à amostra que, por meio de agitação, irá extrair o analito (AYDIN; SOYLAK, 2007; MAYYAS et al., 2014; SKOOG et al., 2006; Sousa, 2009; UNSWORTH; COOK; HILL, 2001).

No estudo de Greene *et al.* (2005) o pH foi avaliado para complexação do urânio por Arsenazo III com uma preocupação em relação à interferência do cálcio que também pode ser complexado com este reagente. Dessa forma o pH foi determinante para a eficiência da extração, pois o cálcio e urânio se sobrepõe na extração a partir do pH 4,0. Porém, abaixo

desse valor há uma redução na complexação do cálcio, sendo assim, o pH 2,2 foi escolhido como o melhor valor pois permite uma forte ligação do urânio com Arsenazo III.

Praveen et al. (2005), Aydin e Soylak (2007) também estudaram o pH para EFS de urânio, entre 2,0 e 10,0 e obtiveram como resultado de melhor eficiência a faixa de 5,0 a 6,0. Já Zhao et al. (2010), estudaram o pH somente na faixa de 1,0-5,0, e observaram que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do pH, sendo assim, a fim de obter a melhor eficiência de extração o pH 5,0 foi tomado como valor ótimo.

Dadfarnia et al. (2013), também constaram que há um aumento na eficiência da extração quando o pH é aumentado, sendo que a partir de pH 7,5 a retenção do analito é máxima tornando-se constante após esse valor.

As principais vantagens deste método são simplicidade, baixo custo, seletividade, uso limitado de solventes, diversidade na variação do substrato sólido, reutilização do substrato em outras extrações e possibilidade de fácil automatização (AYDIN; SOYLAK, 2007; DUTTA et al, 2008; GREENE et al., 2005; STARVIN; RAO, 2004).

O maior número de trabalhos relacionados à extração de urânio foi executado utilizando EFS para diferentes tipos de amostras e uma variação nos reagentes e substratos utilizados. Um dos trabalhos que utilizou SPE para extração de urânio foi o de Aydin e Soylak (2007), que utilizaram o 9-fenil-3-fluorono como quelante e obtiveram como resultados $6,3 \text{ ng L}^{-1}$ de limite de detecção e um desvio padrão relativo de 2,3%. Unsworth e colaboradores (2001) determinaram urânio de águas naturais por meio de EFS utilizando uma resina específica para actínídeos (TRU-spec) e solução eluente de hidrogenoxalato de amônio com recuperação de urânio em 108%, desvio padrão relativo de 4,3%, coeficiente de correlação 0,9984 e limite de detecção de $0,015 \text{ ng mL}^{-1}$. Starvin e Rao (2004) executaram um processo de extração em fase sólida para pré-concentrar U(VI), em amostras de solos e sedimentos, por meio de diarilazobisfenol modificado com carbono ativado, utilizando como eluente HCl e Arsenazo III como agente cromatogênico. As figuras de mérito deste trabalho foram desvio padrão relativo de 2,52% e limite de detecção de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Greene e colaboradores (2005), desenvolveram a EFS para detectar U(VI) em materiais de construção por meio de complexação por Arsenazo III. A coluna de extração composta por gel de sílica C-18 modificado obteve eficiência na extração de 93%, e os limites de detecção para os diferentes materiais foram em torno de 40 ng L^{-1} , o coeficiente de correlação variou de 0,979 até 0,998 para os diferentes materiais.

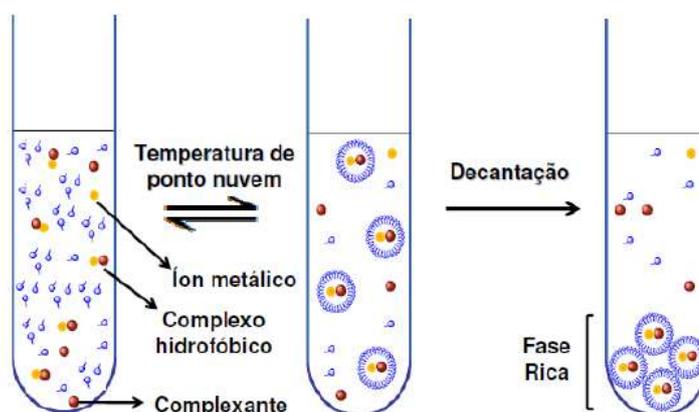
Praveen et al. (2005), também investigaram a utilização de EFS para U(VI), com uso de uma resina clorometilada de Merrified ancorada com quinolina-8-ol (HQ), como eluente foi utilizado o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e Arsenazo III para a determinação. A eficiência de extração foi em torno de 99%, o coeficiente de correlação foi de 0,9984, o desvio padrão relativo de 3,22 a 3,54% e o limite de detecção foi de $2,85 \mu\text{g L}^{-1}$. Dutta et al. (2008) desenvolveu um procedimento para pré-concentrar urânio por meio da utilização de uma resina Tulsion-90, Arsenazo III como agente cromogênico e Na_2CO_3 como eluente do urânio. Como resultado, obteve uma recuperação de até 98,6%.

7.3 Extração em Ponto Nuvem (EPN)

A extração em ponto nuvem toma por base a extração líquido-líquido em que o analito é separado da fase aquosa para a fase orgânica, só que neste caso a fase orgânica é dispersa em micelas por meio da ação de surfactantes (Figura 3). Estes ajudam na interação entre as fases (orgânica e aquosa). Assim, a eficiência da extração é melhorada. Essa separação de fases caracteriza o equilíbrio de partição em que uma porção de pequeno volume contém o analito e outra de maior volume, solução aquosa, deve ser descartada. A separação de fases ocorre por meio da adição de uma substância específica que mude as propriedades do meio, como por exemplo, temperatura e pressão (BEZERRA et al., 2006; FERREIRA et al., 2006; LABRECQUE et al., 2013).

As micelas são estruturas coloidais formadas por surfactantes que se agregam a partir de condições ideais de temperatura. Abaixo da temperatura ideal o surfactante está na forma de monômeros separados. Já quando excede a temperatura ideal, chamada ponto nuvem, as micelas tomam formas mais estáveis, podendo ser destruídas com mudanças nas condições de temperatura e concentração do surfactante (COSTA, 2013).

Figura 3 - Processo de formação das micelas em Extração em Fase Sólida



Fonte: COSTA, 2013

Surfactantes ou tensoativos são responsáveis pela formação de micelas no processo de extração. Estas são compostas por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica que aumentam a interação entre o agente complexante e a fase aquosa contendo o analito. Dessa forma, a eficiência de extração é aumentada. Quanto maior a densidade da fase rica em surfactante maior será a eficiência da extração. As micelas são formadas na solução por meio de aquecimento de surfactantes a uma temperatura ideal chamada ponto nuvem, e podem ser melhoradas por meio da adição de sais ou solventes orgânicos (FERREIRA et al., 2006; LABRECQUE et al., 2013; REZENDE, 2010). Os surfactantes podem pertencer a quatro classes diferentes que serão descritas na tabela abaixo.

Tabela 2 - Tipos de Surfactantes

CLASSES	SURFACTANTES	REFERÊNCIAS
Não Iônicos	Triton X-114 ⁹ Triton X-100 ¹⁰	COSTA, 2013; FERREIRA et al., 2006; LABRECQUE et al., 2013; FRIZZARIN, 2014
Catiônicos	CTAB ¹¹ DTAB ¹² CPC ¹³	COSTA, 2013; LABRECQUE et al., 2013; FRIZZARIN, 2014
Aniônicos	SDS ¹⁴ Aerossol OT ¹⁵ DHF ¹⁶	COSTA, 2013; FRIZZARIN, 2014
Anfóteros	DAB ¹⁷ SB-12 ¹⁸	COSTA, 2013; FRIZZARIN, 2014

Para extração de urânio, Ferreira et al. (2006), utilizaram como surfactante Octilfenoxipolietoxietano (Triton X-114) e ligante orgânico 2-(5-bromo-2-piradilazo)-5-

⁹ Octilfenoxipolietoxietano

¹⁰ Polioxietileno (9-10) t-octil fenol

¹¹ Brometo de cetiltrimetil amônio

¹² Brometo de dodeciltimetil amônio

¹³ Cloreto de cetilpiridínio

¹⁴ Dodecil Sulfato de Sódio

¹⁵ Bis(2-etilhexil) sulfossuccinato de sódio

¹⁶ Dihexadecil fosfato

¹⁷ 4-(dodecildimetil amônio) butirato

¹⁸ 3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato

(dietilamino)-fenol (Br-PADAP). O trabalho elaborado por Labrecque et al. (2013) foi o desenvolvimento de um procedimento de extração em ponto nuvem em condições ácidas para pré-concentrar urânio. Eles selecionaram um agente de extração ácido por ter maior afinidade com actinídeos, P,P di(2-ethylhexil) ácido metanodifosfônico ($H_2DEH[MDP]$). Este extrator foi dissolvido no surfactante Triton X-114 juntamente com brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) para complexação do urânio.

Esse método tem se mostrado bastante favorável por apresentar vantagens tais como baixa inflamabilidade de surfactantes, baixa toxicidade dos reagentes utilizados, seletividade, alta eficiência e baixo custo. Pode ser utilizado tanto para extração e pré-concentração de compostos orgânicos quanto para inorgânicos, diferindo apenas dos reagentes que serão utilizados (BEZERRA et al., 2006; FERREIRA et al., 2006; GAO et al., 2013; LABRECQUE et al., 2013).

Segundo Labrecque et al. (2013), o pH é um fator importante para a formação de micelas, conseqüentemente para a eficiência da EPN. Utilizando $H_2DEH[MDP]$ como complexante, o urânio é melhor extraído em valores de pH entre 3,5 a 7,0. Sendo assim, foi fixado o valor de 3,5.

Gao et al. (2013) atestam esses valores tanto para extração com HDEHP, como para 8-HQ, pois para esses complexantes quanto mais próximo do valor neutro de pH, melhor a eficiência da extração para urânio. Já com a utilização de tri-octilfosfine óxido (TOPO), o efeito é contrário, quanto mais ácido o meio, melhor a eficiência na extração. E ainda, se adicionado $C_4mimNTf_2$, independente do pH, a eficiência da extração se mantém elevada.

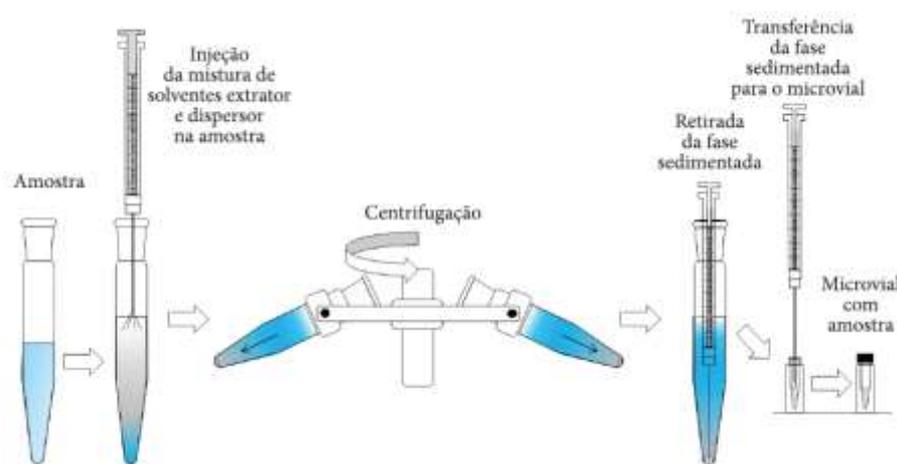
Dois trabalhos foram publicados utilizando EPN para extrair urânio. O de Ferreira et al. (2006), que usaram Br-PADAP como agente complexante para extrair o urânio e Labrecque et al. (2013) que usaram P,P di(2-ethylhexil) ácido metanodifosfônico ($H_2DEH[MDP]$). Os resultados do primeiro e do segundo trabalho foram, respectivamente: limite de detecção de $0,15 \mu g L^{-1}$ e $3 ng L^{-1}$; limite de quantificação de $0,50 \mu g L^{-1}$ e $10 ng L^{-1}$. Por fim, a recuperação foi variável entre 98 e 105% para o trabalho de Ferreira et al. (2006), e 95% no trabalho de Labrecque et al. (2013).

7.4 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (MELLD)

A microextração líquido-líquido dispersiva é uma miniaturização da ELL, pois se utiliza apenas microlitros de solventes para pré-concentrar e extrair substâncias orgânicas e inorgânicas de uma determinada amostra (MARTINS et al., 2012). Dessa forma, parte-se do mesmo princípio de partição em que o soluto é complexado e extraído para uma gota

orgânica. A extração se dá por meio da injeção de uma mistura ternária de solventes orgânicos que, após passar por processo de centrifugação, irá complexar e sedimentar o analito separando-o da fase aquosa (Figura 4). Este método atende aos requisitos de fácil operação, uso de pequenas quantidades de amostra e solventes orgânicos, recuperações de baixo custo e alto fator de enriquecimento (AL-SAIDI; EMARA, 2014; BALIZA, 2009; SKOOG et al., 2006; WEN et al. 2011).

Figura 4 – Etapas da Microextração Líquido Líquido Dispersiva



Fonte: MARTINS, 2012

Em MELLD, o analito é extraído no interior de uma gota sedimentada no fundo cônico de um tubo, após a injeção de uma mistura ternária de solventes contendo quantidades apropriadas. O efeito da mistura ternária sobre a amostra se dá em virtude de um dos solventes (solvente dispersor) ser miscível tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica (solvente extrator). Assim, promoverá a dispersão desta última na forma de micro gotas, vista como uma solução turva que faz com que haja aumento da superfície de contato entre o analito, o solvente extrator e o agente complexante. Estes, por sua vez, captam o analito e após processo de centrifugação é sedimentado no fundo cônico do recipiente. Para que o método desenvolva bons resultados é necessário que alguns parâmetros sejam avaliados por um processo de otimização para que dessa forma a interferência no volume da fase sedimentada e na eficiência da extração seja positiva (BALIZA et al., 2009; DADFARNIA et al., 2013; MARTINS et al., 2012; NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015; WEN et al., 2011). O processo de otimização pode ser univariada, porém requer maior tempo e ausência de interações entre fatores que podem afetar o sistema ou pode ser escolhida a

otimização multivariada que apresenta maior rapidez de resposta com menor número de experimentos (LAGO, 2010).

A escolha do tipo de solvente extrator e o volume a ser utilizado são importantíssimos para a extração, pois interferem no fator de pré-concentração do analito. Para que haja eficiência do método o solvente extrator deve possuir maior densidade que a da água, ser apolar e, portanto, insolúvel ou pouco solúvel na fase aquosa. Além disso, deve ter uma boa capacidade de extração do urânio. Outro ponto importante é o volume do solvente que ao ser aumentado pode aumentar o fator de pré-concentração, até certo ponto, aumentando assim a eficiência da extração. Em contrapartida, quando o volume do extrator extrapola o ponto ótimo, o volume da fase sedimentada é aumentado, porém o fator de pré-concentração é reduzido, conseqüentemente a eficiência também (DADFARNIA et al., 2013; MARTINS et al., 2012; NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015).

A Tabela 3 apresenta alguns dos solventes extratores mais utilizados para o processo de otimização da extração de urânio e suas respectivas densidades:

Tabela 3 - Tipos de Solventes Extratores e suas Densidades

SOLVENTE EXTRATOR	DENSIDADE	REFERÊNCIA
Clorofórmio	1,49 g cm ⁻³	DADFARNIA et al., 2013; NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015
Clorobenzeno	1,11 g cm ⁻³	NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015
Tetracloroeto de Carbono	1,59 g cm ⁻³	NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015
Diclorometano	1,33 g cm ⁻³	NIAZI; KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015

O solvente dispersor é responsável pela formação de microgotas que influenciam na superfície de contato entre o extrator e o analito, afetando assim a eficiência da extração. Deve ser miscível tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica e o seu volume também deve ser controlado, pois, em excesso, pode aumentar a solubilidade do analito na fase aquosa, reduzindo a eficiência da extração (DADFARNIA et al., 2013; MARTINS et al., 2012; NIAZI

KHORSHIDI; GHAEMMAGHAMI, 2015). Alguns solventes dispersores estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 4 - Tipos de Solventes Dispersores

Solvente Dispersor	Densidade (g cm⁻³)	Solubilidade	Referências
Etanol	0,789	Solúvel em água e no solvente orgânico	MARTINS et al., 2012; DADFÁRNIA et al., 2013; NIAZI et al., 2015
Metanol	0,792		
Acetona	0,791		
Acetonitrila	0,786		

Dadfarnia e seus colaboradores (2013), estudaram a influência do pH da extração de urânio com ácido nítrico e amoníaco. Dessa forma, observaram que o pH 5,5 possui eficiência 10 vezes maior que o pH 4,5. Isso se deve à formação de benzoato de urânio que aumenta a sensibilidade na detecção. Para pH maior que 7,5 a eficiência foi reduzida. Este fato foi relacionado à hidrólise de urânio. Em contrapartida, o trabalho elaborado por Niazi e outros autores (2015) encontrou como valor ótimo o pH 8,0, não sendo justificado este resultado. Em ambos os trabalhos, Dadfarnia et al. (2013) e Niazi et al. (2015), o solvente escolhido foi o clorofórmio e o seu volume foi fixado em 200 µL e 150 µL, respectivamente.

A aplicação deste método para determinação de urânio foi executada em apenas dois trabalhos, um deles foi o de Niazi et al. (2015), que utilizou 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR) como complexante do urânio, etanol como solvente dispersor e clorofórmio como extrator e obteve como resultados as seguintes figuras de mérito: 6,7 ng mL⁻¹ para limite de detecção, 22,11 ng mL⁻¹ para o limite de quantificação e desvio padrão relativo de 1,64%. Outro trabalho elaborado com este método para extração do urânio baseou-se na combinação EFS-MELLD por Dadfarnia et al. (2013), em que o processo foi iniciado com a passagem da amostra por uma coluna de lã de vidro com alumina básica, seguido por eluição do urânio com ácido nítrico. Após esse procedimento, foi aplicado a MELLD com a injeção da seguinte mistura ternária na amostra: verde de malaquita (agente complexante), etanol (solvente dispersor) e clorofórmio (solvente extrator). Para esta aplicação foi obtido os seguintes valores para as figuras de mérito, sendo analisados dois volumes distintos da amostra: Coeficiente de correlação: 100 mL – 0,9977 e de 500 mL – 0,9990; Limite de detecção: 100

mL – 165 ng L⁻¹ e de 500 mL – 40 ng L⁻¹; Desvio Padrão Relativo: 500 mL, n=6, 400 µg L⁻¹ foi de 4,1%.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas descrições acima, pode se entender que:

- As técnicas mais recomendadas para determinação de urânio em amostras ambientais são a Espectrofotometria UV-vis e a ICP MS;
- A ICP MS apesar de ter como vantagens determinação multielementar e de isótopos, tem como desvantagem o alto custo. Já a Espectrofotometria é uma técnica de baixo custo que se mostra favorável à determinação do urânio, por isso uma das mais usadas;
- Dentre os métodos apresentados a ELL convencional é a menos favorável, no sentido de utilizar maiores volumes de reagentes orgânicos, ocasionando maiores impactos na geração de resíduos;
- A EFS é um dos métodos mais utilizados e bastante vantajosos devido ao baixo custo, diversidade de substratos que podem ser utilizados no processo de pré-concentração do analito, também pela possibilidade de reutilização desses substratos para novas extrações, o que leva a menor geração de resíduos;
- A EPN e a MELLD são ainda pouco aplicadas para pré-concentrar o urânio, porém os trabalhos publicados obtiveram bons resultados, tais como seletividade, elevado fator de pré-concentração, aliado ao uso de baixo volume de solventes, e por ser métodos baratos;
- O trabalho que apresentou melhor eficiência em termos de menor limite de detecção, baixa quantidade de solventes, conseqüentemente menor geração de resíduos.

REFERÊNCIAS

- AL-SAIDI, H. M.; EMARA, A. A. The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, p. 745-761, 2014.
- ASAI, S.; LIMBECK, A. LA-ICP-MS of rare earth elements concentrated in cation-exchange resin particles for origin attribution of uranium ore concentrate. **Talanta**, v. 135, p. 41-49, 2015.
- AYDIN, F. A.; SOYLAK, M. Solid phase extraction and preconcentration of uranium (VI) and thorium (IV) on Doulite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination. **Talanta**, v. 72, p. 187-192, 2007.
- BALIZA, P. X., TEIXEIRA, L. S. G.; LEMOS, V. A. A procedure for determination of cobalto in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction. **Microchemical Journal**, v. 93, p. 220-224, 2009.
- BARROS, D. F. A indústria do urânio: um estudo comparativo da evolução da legislação internacional e brasileira. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual Paulista, 2008.
- BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. **Extração em ponto nuvem: princípios e aplicações em química analítica**. Vitória da Conquista: Edições UESB, 2006.
- BIELUSZKA, P. et al. Liquid-liquid extraction of uranium (VI) in the system with a membrane contactor. **J. Radional Nucl Chem**, v. 299, p. 611-619, 2014.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria Nº 2.914**, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html Acessado em: 15/03/2015.
- BRASIL. **Ministério da Saúde**. Disponível em: www.portalsaude.saude.gov.br Acessado em: 15/03/2015.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Disponível em: www.mma.gov.br Acessado em: 15/03/2015.
- CONAMA. RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acessado em: 15/03/2015.
- COSTA, B. E. S. Extração Seletiva por Ponto Nuvem para Pré-Concentração e Especificação de Arsênio Inorgânico em Matriz Alimentícia empregando Espectrometria de Absorção Atômica Eletrotérmica em Forno de Grafite. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Goiás, 2013.
- DADFARNIA, S. et al. Combination of solid phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction for separation/preconcentration of ultra trace amounts of uranium prior to its fiber optic-linear array spectrophotometry determination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 670-676, 2013.
- DEPOI, F. S. Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de metais e metalóides utilizando pré-concentração no ponto nuvem e ICP OES. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- DIAS, F. S. et al. Development and optimization of analytical method for the determination of cadmium from mineral water samples by off-line solid phase extraction system using sisal fiber loaded TAR by FAAS. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 363-367, 2013.

DUTTA, S. et al. Solid phase extraction of europium and uranium using Tulsion CH-90 resin. **Desalination**, v. 232, p. 216-224, 2008.

FERREIRA, H. S.; BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. R. C. A Pre-Concentration Procedure Using Cloud Point Extraction for the Determination of Uranium in Natural Water. **Microchimica Acta**, v. 154, p. 163-167, 2006.

FRIZZARIN, R. M. Desenvolvimento de procedimentos analíticos em fluxo explorando difusão gasosa ou extração em ponto nuvem. Aplicação em amostras de interesse agrônômico e ambiental. **Tese de Doutorado**, Universidade São Paulo, 2014.

GAO, S et al. Improvement of the cloud point extraction of uranyl ions by the addition of ionic liquids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 562-568, 2013.

GREENE, P. A. et al. Colorimetric detection of uranium (VI) on building surfaces after enrichment by solid phase extraction. **Talanta**, v. 66, p. 961-966, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução BORDINHÃO et al. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HELLÉ, G.; MARIET, C.; COTE, G. Liquid-liquid extraction of uranium (VI) with Aliquat 336 from HCl media in microfluidic devices: Combination of micro-unit operations and online ICP-MS determination. **Talanta**, v. 139, p. 123-131, 2015.

INB. **Reservas – Brasil e Mundo**. 2015. Disponível em: http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna2.aspx?secao_id=48. Acessado em: 15/03/2015.

LABRECQUE, C., et al. Cloud point extraction of uranium using H₂DEH[MDP] in acid conditions. **Talanta**, v.107, p. 284-291, 2013.

LAGO, A. C. Método espectrofotométrico mecanizado de análise “on-line” baseado na pré-concentração de urânio em nanotubo de carbono. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Alfenas, Minas Gerais, 2010.

LI, Y. et al. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by ICP-MS for the simultaneous determination of heavy metals in wastewaters. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 140, p. 156-161, 2015.

MAYYAS, M; AL-HARAHSEH, M; WEI, X. Solid phase extractive preconcentration of Uranium from Jordanian phosphoric acid using 2- hydroxy- 4-aminotriazine-anchored activated carbono. **Elsevier**, Hydrometallurgy n. 149, p. 41-49, 2014.

MARTINS, M. L. et al. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographia**, v. 4 (1), p. 35-51, 2012.

MORI, T. et al. Homogeneous liquid-liquid extraction of U (VI) from HNO₃ aqueous solution to betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid and recovery of extracted U (VI). **Separation and Purification Technology**, 2015.

NIAZI, A.; KHORSHIDI, N.; GHAEMMAGHAMI, P. Microwave-assisted of dispersive liquid-liquid microextraction and spectrophotometric determination of uranium after optimization based on Box-Behnken design and chemometrics methods. **Spectrochimica Acta Pat A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 69-75, 2015.

ORABI, A. H. Determination of uranium after separation using solvent extraction from slightly nitric acid solution and spectrophotometric detection. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**. v. 6, p. 1-10, 2013.

OMS - **Organização Mundial da Saúde**. Disponível em: www.who.int/eportuguese/publications/pt/. Acessado em: 18/03/2015.

POPOV, L. Method for determination of uranium isotopes in environmental samples by liquid-liquid extraction with triisooctylamine/xylene in hydrochloric media and alpha spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 70, p. 2370-2376, 2012.

PRAVEEN, R. S. et al. Solid phase extraction preconcentration of uranium (VI) using quinoline-8-ol anchored chloromethylated polymeric resin beads. **Talanta**. v.67, p. 960-967, 2005.

PYTLAKOWSKA, K.; KOZIK, V.; DABIOCH, M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. **Talanta**. v. 110, p. 202-228, 2013.

REZENDE, H. C. Pré-Concentração por Extração em Ponto Nuvem para Determinação de Cádmiu em Amostras de Bebidas por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno tubular na Chama e Aerossol Térmico. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

RODRÍGUEZ, R. et al. Uranium monitoring toll for rapid analysis of environmental samples based on automated liquid-liquid microextraction. **Talanta**, Vol. 134, p. 674-680, 2015.

ROUT, A. et al. Liquid-liquid extraction of Pu(IV) and Am(III) using malonamide in room temperature ionic liquid as diluente. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221-222, p. 62-67, 2012.

SANTOS, J. S. Estratégias analíticas para determinação de urânio em amostras de águas e efluentes industriais. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal da Bahia, 2011.

SANTOS, J. S. et al. Uranium determination using atomic spectrometric techniques: An overview. **Analytica Chimica Acta**. v. 674, p. 143-156, 2010.

SHAH, F. et al. Temperature controlled ionic liquid-dispersive liquid phase microextraction for determination of trace lead level in blood samples prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry with multivariate optimization. **Microchemical Journal**. v. 101, p. 5-10, 2012.

SILVA, M. A. Otimização de Amostradores Passivos para a Determinação de Pesticidas em Água utilizando SPE e GC-MS. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal da Bahia, 2012.

SKOOG et al. **Fundamentos da Química Analítica**. Tradução da 8. ed Norte-Americana. Editora Thomson, 2006.

SODRÉ, M. et al. **Ciclo do Perigo: Impactos da produção de combustível nuclear no Brasil**. Greenpeace, 2008. Disponível em: www.greenpeace.org.br. Acessado em: 23/012016.

SOUSA, F. A. Extração em Fase Sólida de Zinco (II) e Cobre (II) em Amostras Aquosas e Determinação por Espectroscopia de Reflectância Difusa. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Viçosa, 2009.

STARVIN, A. M.; RAO, T. P. Solid phase extractive preconcentration of uranium (VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon. **Talanta**, v. 63, p. 225-232, 2004.

WEN, X. et al. Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry. **Microchemical Journal**. v. 97, p. 249-254, 2011.

WNA. **The Nuclear Renaissance**. 2011. Disponível em: <http://www.world-nuclear.org/info/Current-and-Future-Generation/The-Nuclear-Renaissance/>. Acessado em: 15/03/2015.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. Tradução da 6. ed. Norte-Americana LTC, 2002.

UNSWORTH, E; COOK, J; HILL, S. Determination of uranium and thorium in natural Waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. vol. 442, p. 141 -146, 2001.

XAVIER, A. M. et al. Marcos da História da Radioatividade e Tendências Atuais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, pg. 83-91, 2007.

YAN, H.; WANG, H. Recent development and applications of dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**. v. 1295, p. 1-15, 2013.

ZHAO, Y. et al. Solid phase extraction of uranium (VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**. v.176, 119-124, 2010.

ZHANG et al, Dispersive liquid liquid microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of inorganic selenium in environmental water samples. **Talanta**. v. 115, p. 730-736, 2013.