

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM MATERIAIS FOSFATADOS POR POLAROGRAFIA DE GOTA PENDENTE.

Fátima Maria Cardoso de Sequeira e Alcidio Abrão.

BE 8816403
INIS-BR--923

Centro de Engenharia Química
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN)
Caixa Postal 11049 - Pinheiros - (Cidade Universitária)
São Paulo - SP

RESUMO

[Descreve-se um procedimento para a determinação de urânio em rochas fosfatadas e ácido fosfórico. O método baseia-se na análise polarográfica com eletrodo de gota pendente. Urânio é separado previamente por extração com TBP 10%- éter de petróleo usando-se nitrato de alumínio como agente salificador.]

O método é exato, preciso e bastante sensível, permitindo determinar urânio em soluções a partir de 10^{-7} M em U, isto é, aproximadamente 0,03 microgramos U por mililitro ou 0,3 microgramos U na célula polarográfica.

Especialmente desenvolvido para a determinação de urânio em matrizes fosfatadas, o procedimento é geral, podendo ser aplicado nos mais diversos materiais, estando virtualmente livre de interferentes.

INTRODUÇÃO

É um fato reconhecido hoje, que o urânio ocorre em pequenos teores em todas as rochas fosfatadas, variando de algumas partes até 300 partes por milhão / (ppm). (2,3,9,10)

Com a elevação do preço do urânio e escasseamento das jazidas de maiores teores, as atenções internacionais se voltaram para o aproveitamento do urânio nas rochas fosfatadas, com sua economia baseada na retirada do urânio como subproduto na fabricação do ácido fosfórico e superfosfatos (fertilizantes). (2,3,6,9,10)

No Brasil, a indústria do ácido fosfórico para uso como fertilizantes é tida ainda como insípiente, mas com crescimento acelerado. Industrialmente, a rocha fosfatada é tratada com ácido sulfúrico para a formação do ácido fosfórico. Para o uso de ácido clorídrico para esta finalidade.⁽¹⁾ No Brasil há uma indústria operando com este sistema.^(2,3)

Considerando a instalação de fábricas de ácido fosfórico no Brasil e seu rápido crescimento, os laboratórios de pesquisas operados pelo Governo tem se preocupado com o desenvolvimento de métodos analíticos para a detecção e determinação de urânio nas rochas fosfatadas e nos produtos delas obtidos, principalmente o áci

do fosfórico. Enquadra-se nesta situação os laboratórios do Centro de Engenharia Química do IPEN. Inicialmente procurou-se conhecer o teor de urânio na rocha fosfatada do Nordeste Brasileiro e, depois, sua concentração no ácido fosfórico obtido por tratamento da rocha com ácido clorídrico. (2,3)

A determinação de urânio em materiais fosfatados (fosforito, apatita) e ácido fosfórico apresenta problemas dada a complexidade da matriz e a ação complexante do íon fosfato. O Centro de Engenharia Química vem fazendo esforços para adaptar procedimentos e desenvolver novos métodos para analisar urânio nos citados materiais.

Adaptou-se o método de Murthy e Nagle (5,6,7) com algumas modificações / como a de se usar cloreto estânico em lugar de ácido ascórbico. (2) O urânio é extraído do meio fosfórico, após adição de nitrato de alumínio, com fosfato de tri-n-butila (TBP)-10% em éter de petróleo e determinado diretamente na fase orgânica após complexação do íon urânico com tiocianato. Morita Nobre (3) adaptou o procedimento de Palei e colabs. (8), usando arsenazo-III para a determinação espectrofotométrica de urânio.

Neste trabalho descreve-se a separação prévia do urânio de suas soluções fosfóricas por extração com solvente e sua determinação, após reversão para um meio aquoso, por polarografia de gota pendente. Não se encontrou, na literatura por nós revista, referência alguma sobre o uso desta técnica para a determinação de urânio.

POLAROGRAFIA DE GOTA PENDENTE

Neste tipo de polarografia o eletrodo convencional de mercúrio gotejante é substituído por um eletrodo de mercúrio de gota pendente, no qual uma pequena gota do metal, de volume conhecido, escapa do capilar e fica pendente sob um fio de mercúrio do tubo capilar. O tipo de eletrodo mais divulgado é o modelo de Kemula e Kublik, (4) consistindo de um capilar de 0,15-0,20 mm de diâmetro lacrado num recipiente contendo um depósito de mercúrio. Um parafuso micrométrico serve para expulsar uma pequena gota de mercúrio de modo a controlar o diâmetro da gota, portanto, conhecendo-se também sua área superficial.

Trabalha-se com este tipo de polarografia usando-se os mesmos conhecimentos aplicados à polarografia com eletrodo de mercúrio gotejante.

PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTO:

- Polarógrafo modelo 174 - Princeton Applied Research (PAR).
- Registrador omlographic, série 2000 - Houston Instrument.

- Conjunto de célula de titulação consistindo de:

- (a) Célula polarográfica:- recipiente de vidro, de aproximadamente / 30 mL, modelo K60, com tampa de célula modelo K66, a qual possui 5 orifícios para a admissão dos eletrodos e da amostra à célula.
- (b) Eletrodo de Referência:- eletrodo de calomelano saturado (ECS) modelo K77, o qual é colocado em uma ponte salina contendo ácido / sulfúrico 1M.
- (c) Eletrodo de platina:- colocado diretamente na solução a analisar.
- (d) Tubo purgador de nitrogênio, modelo 9330 (PAR)
- (e) Eletrodo de gota pendente de mercúrio, modelo 9323 (PAR), consistindo de uma cabeça de seringa micrométrica e um capilar, ao qual é incorporado o próprio reservatório do mercúrio.

- Mercúrio:- o mercúrio utilizado como eletrodo de trabalho foi tratado com HNO_3 , lavado com água, secado e destilado sob vácuo.

- Nitrogênio:- deve ser suficientemente puro para a remoção do oxigênio da solução na célula. O nitrogênio é borbulhado em dois frascos contendo CrCl_2 sob amálgama de zinco (2%Zn) e em um terceiro contendo o eletrólito suporte (H_2SO_4 1M), antes da admissão na célula.

REAGENTES

Ácido Sulfúrico 1M:- Preparou-se pela adição cuidadosa de 56mL do ácido concentrado em água destilada, resfriando-se e completando-se o volume a 1 litro.

Clorato de Hidroxilamina:- Preparou-se uma solução 10% (m/v), dissolvendo-se o sal em água destilada.

Fosfato de tri-n-butila (TBP) :- Preparou-se a fase orgânica adicionando-se 10mL de TBP em éter de petróleo e diluindo-se a 100 mL.

Carbonato de Sódio:- Preparou-se uma solução 0,5% (m/v), dissolvendo-se o sal em água destilada.

Nitrato de Alumínio Saturado:- Preparou-se adicionando 750g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 250 mL, resultando um volume final para 900 mL.

EDTA 0,25M :- Preparou-se esta solução dissolvendo-se 94,48g do sal dissódico dihidratado em água destilada e completando-se o volume a 1 litro.

Solução Padrão de Urânio :- Prepararam-se soluções padrões de sulfato de urânio em H_2SO_4 1M a partir do óxido U_3O_8 . Obteve-se o óxido por calcinação do diuranoato de amônio nuclearmente puro a 900°C , durante duas horas, resfriando-se, pesando-se uma alíquota e dissolvendo-se em ácido nítrico concentrado. Evaporou-se esta solução com ácido sulfúrico até fumos, para a eliminação do nitrato, completando-se o volume final de forma a ter sulfato de urânio em H_2SO_4 1M. A partir de uma solução de sulfato de urânio de 2,5346g U/L fizeram-se as demais diluições /

com H_2SO_4 1M.

MATERIAIS

Rocha Fosfatada - Usaram-se amostras de fosforito procedentes do município de /
Paulista, Pernambuco, cedidas pela Fábrica de Fertilizantes de Igarassu, /
Pernambuco. Características deste material já foram descritas. (2,3)

Ácido Fosfórico Industrial - Utilizou-se um ácido fosfórico industrial, produzi-
do no País, por tratamento da rocha com ácido sulfúrico. Este ácido, muito impu-
ro, contém apreciável quantidade de matéria orgânica além de vários elementos /
(Ca, Mn, V, Fe, Ti, Si, F, Cr, Mo), apresentando-se com cor escura. Denominou-se
este material de " Ácido Fosfórico Negro ". A amostra original tem concentração
aproximada de 693g de H_3PO_4 por litro (7M).

PROCEDIMENTO

(A) Solubilização da rocha fosfatada

Para alíquotas de 2 a 5g de rocha adicionam-se, num copo, 15 mL de HCl
conc. e 5 mL de HNO_3 conc., cobre-se o copo com vidro de relógio e faz-se a di-
gestão, a quente, durante 30 minutos. Filtra-se em seguida diretamente para ba-
lão volumétrico de 25 mL, lavando-se o resíduo (branco, contendo BaSO_4) com água
até completar o volume.

(B) Tratamento térmico do ácido fosfórico

Pipetam-se 10 mL de ácido fosfórico negro num Kjeldahl de 60 ou 100 mL e
aquece-se com bico de Bunsen até desaparecimento da coloração escura, tornando o
ácido levemente esverdeado. Esta cor indica a destruição da matéria orgânica. Deix-
a-se esfriar (o material toma aspecto gelatinoso, com aparecimento de material
insolubilizado) e retoma-se com 10 mL de HNO_3 8M, em várias frações, aquecendo-se
com o bico de Bunsen após cada adição, transferindo-se o material para um balão
volumétrico de 50 mL e completando com ácido nítrico. Homogeneizar, notando que
o balão contém material insolubilizado.

(C) Percolação do ácido fosfórico em resina catiônica

Prepara-se uma coluna cromatográfica (vidro, diâmetro interno 0,98 cm)
contendo 12 mL de resina catiônica forte, Dowex 50W, X 8, 100-200 mesh, na forma
 H^+ , tratada com 50 mL de HNO_3 0,2M.

Diluem-se 10 mL do ácido fosfórico negro com 5 mL de HNO_3 conc. comple-

tando o volume com água e ca. 500 mL. Percola-se esta solução na resina com uma va zão de 1-2 mL/min. Lava-se com 50 mL de água. Faz-se a eluição com 50 mL de HCl 6M, recebendo-se o eluído em balão de 50 mL.

(D) Extração do Urânio

Pipeta-se uma alíquota de 10 mL da solução (Procedimento A,B,C) para um funil de separação de 60 mL, adicionam-se 10 mL de TBP, 2 mL de EDTA e 10 mL de $Al(NO_3)_3$. Agita-se durante um minuto. Transfere-se a fase aquosa para um segundo funil de 60 mL e repete-se a extração com mais 10 mL de TBP. Reunem-se as duas fases orgânicas num funil. Inverte-se o urânio com 10 mL de água, recolhendo-se a fase aquosa num copo de 50 mL, em seguida trata-se o TBP com 2 vezes 10 mL de Na_2CO_3 , recolhendo-se as frações aquosas no mesmo copo. Faz-se cada contato orgânico/aquoso durante um minuto. Adicionam-se ao copo 3 mL de H_2SO_4 conc., transferindo-se a solução para um balão de 50 mL, completando-se o volume com água.

DETERMINAÇÃO POLAROGRAFICA DO URÂNIO

À célula polarográfica adicionam-se 5 mL de H_2SO_4 1M e 2 mL da solução a analisar (Procedimento D), borbulhando-se nitrogênio durante 3 minutos. Retirado o tubo borbulhador e mantendo atmosfera de nitrogênio, registra-se a curva $i \times V$ fazendo-se a varredura de potencial de 0,0 a - 0,50V. Determina-se o urânio pelo método da adição padrão. Adicionam-se 0,02 mL de solução padrão contendo 0,5069g U/L para cada ponto experimental, traçando-se o gráfico com 3 adições. Para cada polarograma coloca-se uma nova gota de mercúrio, com a mesma área (controlada pelo parafuso micrométrico). Antes de cada série de análises faz-se um controle do eletrólito suporte.

Mede-se graficamente o valor da corrente para cada polarograma (Figura 1) prolongando-se a linha de base e traçando-se uma perpendicular ao eixo V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de urânio na rocha fosfatada e no ácido fosfórico negro estão na Tabela 1. Os resultados para as mesmas amostras pelo método do arsenazo-III⁽³⁾ são bem concordantes no caso da rocha, mas chegam até 35% acima / nos valores para o ácido fosfórico. Estes valores mais altos devem-se às impurezas contidas no ácido e estão ainda em estudo para a aplicação do método espectrofotométrico.

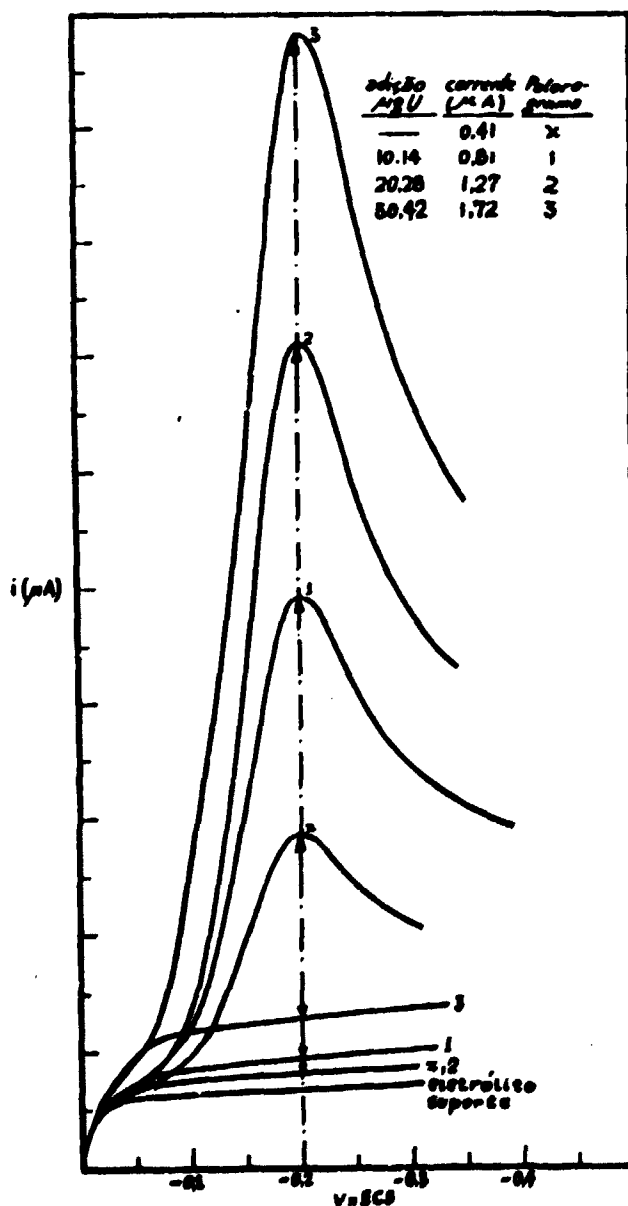
TABELA 1 - DETERMINAÇÃO DE URÂNIO PELO MÉTODO DA POLAROGRAFIA DE GOTA PENDENTE

MATERIAL	TRATAMENTO	Nº DE ANÁLISES	U ENCONTRADO
Fosforito	HCl-HNO ₃	8	13 ± 2 µg/g
ácido fosfórico	Kjeldahl	8	136 ± 5 mg/L
ácido fosfórico	troca catiônica	8	134 ± 3 mg/L

A Figura 1 apresenta os polarogramas para uma determinação de urânio.

FIGURA 1 - DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR POLAROGRAFIA DE GOTA PENDENTE PELO MÉTODO DE ADIÇÃO PADRÃO.

ELETRÓLITO SUPORTE : P₂SO₄ 1M



Dos vários elementos presentes no ácido fosfórico estudou-se a interferência de Fe-III, Ni-II, Ti-IV, Co-II, Mn-II e V-V nos polarogramas do U-IV. Fez-se a varredura dos potenciais de 0,0 a - 1,5V x ECS. Mn-II, Co-II e Ni-II não apresentam ondas antes de descarga do hidrogênio. Ti-IV ($E_{1/2} = 0,173V \times ECS$) é séria interferência, contribuindo para o aumento da onda de urânio. Vanádio, / apesar de apresentar $E_{1/2} = 0,60 V \times ECS$, portanto bem distante do urânio ($E_{1/2} = 0,18$ a $0,22V$), interfere provocando uma deformação da onda do íon uranilo. A interferência de Fe-III é facilmente eliminada aquecendo-se a solução na presença de um excesso de ferro de até 200 vezes.

Ressalta-se aqui que estes interferentes virtualmente deixam de perturbar a determinação do urânio, uma vez que são deixados na fase aquosa quando se faz a extração com TBP.

Fez-se a retenção do urânio e outros metais na resina catiônica para estudar a interferência da própria matriz (fosfato) concluindo-se que ela não interfere quando se faz a extração com TBP.

O método polarográfico de eletrodo de mercúrio gotejante é satisfatório num intervalo 10^{-2} a 10^{-5} M em U. O método do eletrodo de gota pendente / aqui descrito é bastante sensível e pode determinar urânio em soluções a partir de 10^{-7} M em U, isto é, 0,03 μg U por mL ou 0,3 μg de U na célula polarográfica.

Desenvolvido especialmente para a determinação de urânio em matrizes fosfatadas, o procedimento é geral, podendo ser aplicado nos mais diversos materiais.

ABSTRACT

A procedure is outlined for the determination of uranium in phosphate rocks and crude phosphoric acid. The procedure is based on the hanging mercury drop electrode polarography. Uranium is previously separated by extraction with TBP 10% - petroleum ether using aluminum nitrate as salting out agent.

The procedure has good accuracy, precision and high sensitivity, / allowing the determination of uranium in solutions 10^{-7} M U, that is, approximately 0,03 μg U per mL or 0,3 μg U into the polarographic cell.

Especially developed for the determination of uranium in phosphate / matrices, the procedure is quite general, being applied to several materials, / virtually free from interferences.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Clements, J.L., K.A. Prisbrey e P.P. Taylor.
The Selective Leaching of Uranium, Vanadium and Phosphorus from Phosphate Ore with Hydrochloric Acid.
American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME.
Metallurgical Transactions B.vol. 11B, june 1980, pg. 301/307.
- (2) - Gonzaga, M. e Abrão, A.
Aproveitamento de Urânio como Subproduto do Fosforito do Nordeste Brasileiro. Publicação IEA-416 (1976).
- (3) - Morita Nobre, J.S.
Separação e Concentração de Urânio por Cromatografia de extração: Sistema U(VI) - H_3PO_4 . São Paulo, 1981 (Dissertação de Mestrado, IPEN).
- (4) - Kemula, W & Kublik, Z.
Application de la goutte pendente de mercure à la détermination de minimes quantités de différents ions. Analytica Chim. Acta, New York, 18 ; 104-11, 1958.
- (5) - Murthy, T.K.S.
Study of some phenyl phosphoric acids for extraction of uranium from phosphoric acid. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. The recovery of uranium from its ores and other sources, held in São Paulo, 17-21 Aug. 1970. Vienna, 1971 p. 34-350 (IAEA-SM-135/11).
- (6) - Murthy, T.K.S.
Study of methods for the recovery of uranium from phosphate rock and products derived from it. Part of coordinate programme on the recovery of uranium as a by-product of fertilizer phosphate production: final report for the period 1 jan.1970 - 31 Dec.1971, Vienna, International Atomic Energy Agency, 1972. (IAEA-R-834 F).
- (7) - Nagle, R.A. & Murthy, T.K.S.
Spectrophotometric determination of uranium in commercial wet process phosphoric acid and phosphate rock using thiocyanate. Bombay, Bhabha Atomic Research Center, 1972 (BARC-638).
- (8) - Pelei, P.N., Nemodruk, A.A., Davydov, A.V.
Fast extraction-photometric determination of U Arsenazo III reagent.
Radiokhimiya, 3 (2); 181, 1961.

(9) - Stevens, Douglas N.

Uranium Recovery from Phosphoric Acid. Uranium resource/technology seminar
2, 1979. " Golden, CO. " Colorado School of Mines, " 1979.

(10) - Uranium Extraction from H_3PO_4 - a review.

Phosphorus & Potassium N.108, July/August, 1980, pg. 20-23.