

DETERMINAÇÃO DE SULFATO EM SAIS DE TÓRIO PELA TÉCNICA GRAVIMÉTRICA COM SEPARAÇÃO PRÉVIA DO TÓRIO

Cleide Moreira da Silva, Maria Aparecida Faustino Pires
Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Cxp 51049, Pinheiros, CEP 05422-970- São Paulo, Brasil.

RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma metodologia simples para a análise do teor de sulfato em sais de tório utilizado como matéria prima na obtenção de nitrato de tório nuclearmente puro. O método baseia-se na separação do tório como hidróxido e determinação gravimétrica do sulfato no filtrado como sulfato de bário. Nas operações realizadas obteve-se um rendimento de 99,9% e uma precisão de 0,1%. A técnica se aplica a sais de tório principalmente sulfato, oxicarbonato e nitrato.

INTRODUÇÃO

Usinas núcleo-elétricas utilizam como material físsil U^{235} que provém do urânio natural e U^{233} , obtido a partir do tório. A fabricação dos elementos combustíveis requer esses elementos químicos em alta pureza, denominados urânio e tório nuclearmente puros.

Sais de tório como sulfatos e hidróxidos, denominados concentrados de tório, são normalmente utilizados como matéria prima nos processos de obtenção de tório nuclearmente puro. Esses sais são geralmente sub-produtos da industrialização da monazita [1].

Além da área nuclear o tório é utilizado em outras atividades industriais, sendo que, o primeiro grande uso comercial do tório foi na produção de mantas incandescentes para lâmpadas a gás.

Durante o processo de purificação são necessárias análises químicas que permitam o controle das diversas etapas do seu processamento, desde a preparação de soluções de alimentação até a obtenção do produto final.

Nitrato de tório produzido para a indústria de mantas incandescentes contém de 1 a 2 % de sulfato de tório. Esta adição é deliberada para facilitar a produção de um óxido poroso na ignição. Para uso analítico o teor de trióxido de enxofre deve ser inferior a 0,1% [2]. Por essas razões é necessário que o conteúdo de sulfato seja determinado com um grau razoável de precisão.

Existem vários métodos na literatura [1,2] para a determinação de sulfato em sais de tório. A maioria deles utiliza separação do tório por troca iônica e determinação gravimétrica, turbidimétrica ou volumétrica. [1]. Alguns trabalhos utilizam ácido oxálico na separação do tório porém, tem-se a perda do sulfato.

Neste trabalho mostrou-se a aplicabilidade de uma metodologia simples, duas precipitações distintas, para a determinação do teor de sulfato em sais de tório. Verificou-se também que se a precipitação do sulfato for feita na presença de tório há uma adsorção deste. Como método comparativo utilizou-se da cromatografia de íons para a determinação direta do sulfato [3,4].

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento. Foi utilizado um cromatógrafo de íons Dionex 10, equipado com sistema de injeção tipo "loop" de 100 μ L, colunas analíticas para análise de ânions, coluna supressora, detector condutométrico e registrador gráfico.

Reagentes. Todos os reagentes químicos utilizados são de grau analítico (ácido clorídrico, ácido nítrico, hidróxido de amônio, água oxigenada). Solução aquosa de cloreto de bário a 10%(M/V). Solução aquosa de nitrato de prata a 5% (M/V).

Solução diluída de hidróxido de amônio (1:1) e, papel de filtro para filtração lenta e para filtração rápida.

Determinação do sulfato. Para estudar a determinação do sulfato preparou-se uma solução sintética contendo nitrato de tório nuclearmente puro na qual foi adicionada concentração conhecida de sulfato.

Princípio do método. O método baseia-se na separação do tório como hidróxido após dissolução total do sal em meio nítrico, a quente, na presença de pequena quantidade de água oxigenada. A utilização de banho ultrassônico auxilia na dissolução do sal. A determinação gravimétrica do sulfato é realizada no filtrado, após a eliminação do nitrato por evaporação em meio clorídrico, por precipitação com bário. O precipitado é seco e calcinado a 850°C.

Interferentes: Materiais insolúveis presentes na etapa de dissolução devem ser separados por filtração. Silica deve ser eliminada por tratamento com ácido clorídrico ou perclórico [5]. Na determinação por cromatografia de íons a eliminação do nitrato é essencial.

Procedimento recomendado. Pesar analiticamente 0,5g de amostra, adicionar água e solubilizar com ácido nítrico concentrado, a quente. Se necessário, adicionar algumas gotas de água oxigenada para auxiliar na dissolução e utilizar um banho ultrassônico.

Após dissolução total do sal ferver a solução até eliminação total da água oxigenada. Transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água bidestilada.

Pipetar uma alíquota contendo uma massa estinada de sulfato de bário de 0,05 a 0,2 g. Elevar o volume da solução a 30 ml e aquecer entre 80-90°C Adicionar lentamente solução de hidróxido de amônio concentrado, sob agitação contínua, até precipitação completa. Ferver a solução por 15 minutos. Filtrar o precipitado em papel de filtro filtração rápida e lavar bem com água quente.

Recolher o filtrado e solução de lavagem. Evaporar a solução até quase secura (volume final 5 mL). Eliminar o nitrato presente na solução por evaporações sucessivas com 10 ml de ácido clorídrico concentrado. Três evaporações são suficientes. Retomar a solução com água, total de 100 mL, acertar o pH da solução para aproximadamente 1,0 com ácido clorídrico. Ferver e adicionar lentamente, sob forte agitação, solução de cloreto de bário 10% (20ml). Verificar se a precipitação foi total.

Aquecer o precipitado por uma hora, deixar descansar por 12 horas. Filtrar em papel de filtro filtração lenta e lavar com água até que todo cloreto seja eliminado (verificar com solução de nitrato de prata). Transferir o papel juntamente com o precipitado para um cadinho de platina, secar sob lâmpada IR e, completar o procedimento gravimétrico em mufla a 850°C por 45 minutos. A porcentagem de sulfato na amostra é calculada levando-se em conta a relação $SO_4^{2-}/BaSO_4=0,4116$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação do sulfato em amostra sintética mostrou que o método é satisfatório e reproduzível.

Com o intuito de comparar a determinação direta de sulfato na presença de tório procedeu-se a precipitação do sulfato de bário, como descrito acima, porém sem a etapa de precipitação do tório.

Para estudar o comportamento da solução contendo tório nas colunas de troca iônica utilizadas em cromatografia de íons, pipetou-se uma alíquota da solução sintética que foi evaporada até quase secura, em meio clorídrico, para a eliminação de nitrato, retomando a solução com água destilada. A solução foi diluída, até uma faixa de concentração estimada de sulfato de 50 a 100 µg/mL, e injetada no cromatógrafo de íons.

Os resultados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Determinação de sulfato em sais de tório

Sulfato			
Adicionado (mg)	Encontrado (mg)	Recuperação (%)	Média±DPR
0,4509	0,4499 ^a	99,78	0,4503±0,1
	0,4499 ^a	99,78	
	0,4507 ^a	99,96	
	0,4507 ^a	99,96	
	0,4700 ^b	104,24	0,4709±0,4
	0,4700 ^b	104,24	
	0,4729 ^b	104,90	
	0,4650 ^c	103,12	0,4542±4,3
	0,4580 ^c	101,57	
	0,4700 ^c	104,23	
0,4580 ^c	101,52		
	0,4200 ^c	93,14	

a: determinação gravimétrica com separação do tório

b: determinação gravimétrica sem separação do tório

c: determinação direta por cromatografia de íons

DPR: desvio padrão relativo (%)

Precisão. O desvio padrão relativo entre quatro determinações gravimétricas (Tabela 1) após separação do tório em amostra sintética foi de 0,1%. A determinação direta sem separação prévia do tório apresentou resultados 4,9% a mais do valor real de sulfato. A cromatografia de íons apresentou uma precisão de 4,3%.

Foram analisados qualitativamente os precipitados de sulfato de bário por fluorescência de raios-X. Os resultados comprovaram a presença de tório no precipitado (BaSO₄) quando não é feita uma separação prévia do tório. Traços de cobre e ferro também acompanham o precipitado.

Foram analisadas amostras reais de concentrado de tório (sulfato de tório) pelos procedimentos: 1. diretamente por cromatografia de íons, após eliminação do nitrato por evaporação; 2. por gravimetria, após separação prévia do tório; 3. Por gravimetria direta, sem separação do tório. Os resultados estão na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da determinação de Sulfato em concentrado de tório.

Técnica	SO ₄ ²⁻ (%)*
Cromatografia	43,5±5,8
Gravimétrica com separação	42,7±0,5
Gravimétrica sem separação	44,5±0,6

* média de quatro determinações

CONCLUSÕES

Foi observado que, apesar da técnica de cromatografia de íons ser eficiente, reproduzível e sensível, a elevada concentração

de sais presentes na solução contamina a coluna prejudicando sua vida útil, sendo aconselhável utilizar-se da separação prévia do tório antes de se analisar a amostra por cromatografia de íons. Verificou-se também a necessidade de se separar o tório antes da precipitação do sulfato visto que os resultados apresentam um aumento médio de 4,9% do valor real. Esse valor é atribuído a adsorção do tório no precipitado [2]. Íons nitrato devem ser removidos antes da precipitação do sulfato pois há uma forte oclusão desses íons no precipitado. O método utilizado para a separação e precipitação é eficiente (99,9% de recuperação) e preciso (0,1% DPR) podendo ser utilizado rotineiramente para a caracterização dos sais de tório.

REFERÊNCIAS

[1] RODDENS, C.J. *Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials*, Washington, 1969, 407-416.

[2] CLINCH, J. The Determination of sulfate in Thorium Nitrate. *Analyst*, 81: 358-362, 1956.

[3] PIRES, M.A.F.; ATALLA, L.T.; ABRÃO, A. *Aplicação da Cromatografia de Íons para a Determinação de Ânions em Ácido Fosfórico Industrial*. São Paulo, IPEN, 1987. (Pub IPEN- 64).

[4] PIRES, M.A.F.; ABRÃO, A. *Determinação de Contaminantes em ácido bórico, usado como moderador de nêutrons, por cromatografia de íons e eletrodo seletivo*. In Anais XVI Congresso Latino Americano de Química, (Rio de Janeiro, 14-24/outubro/1987). Pub IPEN-163.

[5] American Society for testing and materials. Standard test methods for sulfate ion in water. (ASTM d 516-82) In: *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11-1, 1983.

ABSTRACT

A simple analytical method to analyze sulfates in thorium salt, is presented in this work. The method is based on the thorium separation as hydroxide. The gravimetric technique is used to analyze the sulfate in the filtered as barium sulfate. Using this method, the sulfate separation from thorium has been reach 99,9% yield, and 0,1% precision. This method is apply to thorium salts specifically thorium sulfate, carbonate and nitrate.