

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CRÔMIO EM COMPOSTOS DE URÂNIO UTILIZANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR TROCA IÔNICA

Maria Nogueira Marques, Maria Aparecida Faustino Pires

Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Caixa Postal 51049 - Pinheiros - CEP: 95422-970 - SP
e-mail: mafpires@net.ipen.br
mmarques@net.ipen.br

RESUMO

O controle analítico de compostos de urânio de pureza nuclear demanda o uso de técnicas sensíveis que permitam determinar os elementos microconstituintes presentes. Neste trabalho realizou-se um estudo para a determinação de crômio em compostos de urânio, águas e efluentes utilizando-se a espectrofotometria de absorção molecular como técnica analítica e o processo de troca iônica para a separação química do urânio ou interferentes catiônicos. O crômio hexavalente é separado e pré-concentrado em resina aniônica forte na forma RCl (Dowex 1x10) e eluído com uma solução alcalina de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(2,5\text{M})/\text{NH}_4\text{OH}(1,0\text{M})$. Após separação, o crômio é determinado no eluente utilizando-se 1,5-difenilcarbazida como complexante. O limite de determinação encontrado foi de 10 ppm. O limite de detecção obtido para o método espectrofotométrico foi de 0,02 $\mu\text{g/mL}$. O método é sensível e reprodutível.

INTRODUÇÃO

A determinação de impurezas nos compostos de urânio é importante no controle de qualidade das etapas do processo do elemento combustível. Esse normalmente apresenta diversas impurezas entre elas o crômio. Esse elemento juntamente com outros elementos comuns presentes atuarão durante os processos de transformação metalúrgica dos compostos de urânio e nas características do produto final (elemento combustível).

Embora o valor para o crômio nas especificações seja um tanto elevado (200 - 500 $\mu\text{g/g U}$, dependendo do elemento combustível), temos que considerar que essas estabelecem ainda uma concentração máxima de 1500 $\mu\text{g/g U}$ para a contribuição do conjunto dos elementos. Isso significa que, com a presença desses elementos, a restrição é mais severa [1,2].

A concentração máxima de crômio, permitida conforme especificação do pó U_3O_8 utilizado em placas do elemento combustível padrão do reator IEA-R1 do IPEN é de 200 $\mu\text{g Cr/g U}$ [3].

A análise de impurezas em compostos de urânio é realizada tradicionalmente por espectrografia de emissão óptica onde as impurezas são determinadas diretamente sem separação prévia da matriz. Nos últimos anos, várias

outras técnicas têm sido aplicadas para a caracterização do elemento combustível como a espectrometria de emissão de raios-x, a espectrofotometria de absorção atômica convencional e com forno de grafita, a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido e a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido [4,5].

Nesse trabalho o método espectrofotométrico foi escolhido por ser um método sensível, seletivo, relativamente rápido e de baixo custo.

Para a determinação de baixas quantidades de crômio por espectrofotometria vários agentes cromogênicos podem ser aplicados destacando entre eles a 1,5-difenilcarbazida [6]. Esse reagente produz, pela reação com crômio hexavalente, um complexo solúvel intensamente colorido (vermelho-violeta) em meio ácido. Segundo a literatura, a difenilcarbazida reage com o crômio (VI) na relação molar de 3:4 [7]. O único elemento que produz uma coloração violeta, com a difenilcarbazida é o molibdênio, porém, esta reação é bem menos sensível podendo este ser mascarado pela adição de citrato. Ferro e vanádio produzem complexos amarelos ou castanho-amarelados nas mesmas condições. Outros elementos considerados interferentes são compostos coloridos e material orgânico.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento. Utilizou-se um espectrofotômetro de absorção molecular Perkin-Elmer, modelo 356. O máximo de Transmitância foi obtido em comprimento de onda de 540nm.

Reagentes. Todos os reagentes utilizados são de grau analítico (ácido sulfúrico, ácido nítrico, acetona, hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, sulfato de amônio e ácido clorídrico). Os procedimentos analíticos foram realizados utilizando-se amostras sintéticas partindo-se de U_3O_8 nuclearmente puro produzido no IPEN. A Solução padrão estoque de cromo (1g/L em Cr VI) foi preparada a partir da dissolução do sal de cromato de potássio em água deionizada. Soluções-padrão menos concentradas foram preparadas por diluições sucessivas da solução estoque.

Solução complexante de 1,5-difenilcarbazida: dissolver 0,25g de difenilcarbazida em acetona, transferir para balão volumétrico de 50mL e completar o volume com acetona. Filtrar se necessário. Transferir a solução para um frasco escuro. Preservar a solução a temperatura de 4°C[8]. O complexante deve ser preparado a cada sete dias.

Solução eluente de $(NH_4)_2SO_4$ (2,5M) / NH_4OH (1,0M): pesar 330g de sulfato de amônio, adicionar 65mL de hidróxido de amônio concentrado e água deionizada. Após a dissolução transferir a solução para um balão volumétrico de 1.000mL, completar o volume com água deionizada.

Sistema de separação por troca iônica: Para a separação e pré-concentração do cromo (VI) utilizou-se uma resina aniônica forte Dowex 1x10, condicionada com solução de NaOH 2M, água deionizada, solução de HCl 6M e novamente água deionizada até pH neutro. As colunas de vidro utilizadas tem diâmetro interno de 8 mm contendo 5 mL de resina.

Princípio do método de separação: O íon cromato é retido na resina aniônica e separado do urânio, após dissolução total da amostra em meio nítrico. O íon urânio é eliminado da coluna na etapa de lavagem. O cromato é eluído com solução alcalina de sulfato e hidróxido de amônio, e determinado espectrofotometricamente.

Determinação espectrofotométrica: Uma alíquota da solução a ser analisada é acidificada com ácido sulfúrico 0,25N até que o pH da solução esteja em $1,0 \pm 0,3$. Em seguida, transferir a solução acidificada para balão volumétrico de 10 mL, adicionar 0,1 mL da solução complexante e completar o volume com água deionizada.

Curva de calibração. Foi construída uma curva de calibração com solução padrão de Cr (VI) na presença de aproximadamente 50% (V/V) de $(NH_4)_2SO_4$ (2,5M) / NH_4OH (1,0M), Figura 1. A curva é linear no intervalo de concentração de 0,05-0,8 μg Cr(VI)/mL. O limite de detecção encontrado foi de 0,02 μg /mL.

Estudo da interferência do urânio na medida espectrofotométrica. A interferência do urânio na absorção do complexo cromo-difenilcarbazida pode ser

observada na Figura 2 e Tabela 1. Os espectros de absorção mostram que a presença do urânio não interfere na formação do complexo até uma faixa de concentração de aproximadamente 5g/L. A partir dessa concentração tem-se a interferência do urânio na estabilidade/absorção do complexo, havendo portanto a necessidade deste ser separado.

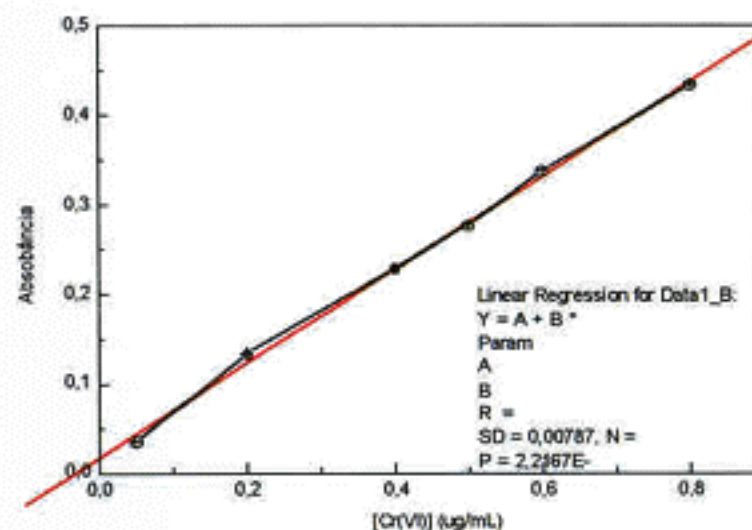


Figura 1. Curva de calibração do Cr(VI) em Solução 50% $(NH_4)_2SO_4$ (2,5M)/ NH_4OH (1,0M).

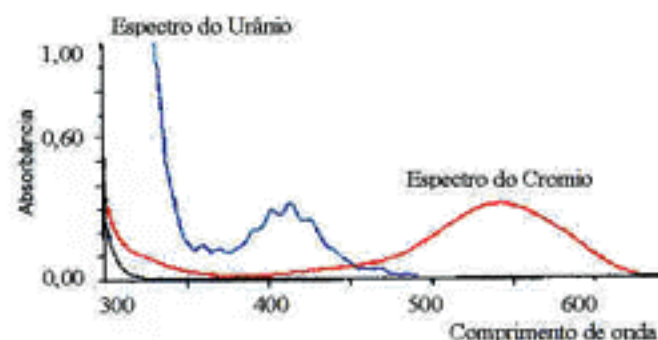


Figura 2. Espectros de Absorção do Urânio e do Cromo na Presença de Difenilcarbazida.

TABELA 1. Influência do Urânio da Determinação Direta do Cromo por Espectrofotometria

[U] (g/L)	[Cr ⁶⁺] Adicionado (μg /mL)	[Cr ⁶⁺] Encontrado (μg /mL)	Cr ⁶⁺ Recuperado (%)
-	0,50	0,50	100,0
1,0	0,50	0,45	90,2
5,0	0,50	0,41	82,3
10,0	0,50	0,41	82,3
30,0	0,50	0,38	76,0
50,0	0,50	0,36	72,0
100,0	0,50	0,37	74,0

Estudos de pré-concentração e de eluição do Cr(VI). Em ensaios prévios determinou-se a capacidade de retenção da resina trocadora para o íon cromato construindo-se curvas de "breakthrough". Em seguida, foram construídas curvas de eluição do íon cromato. Percolou-se uma concentração conhecida de solução padrão contendo 50 µg Cr(VI)/mL na coluna de troca iônica previamente condicionada. Em seguida lavou-se a resina com água deionizada e eluiu-se o cromato da coluna com solução alcalina de (NH₄)₂SO₄(2,5M)/NH₄OH(1,0M), recolhendo-se frações do eluente para posterior determinação espectrofotométrica do cromato. A curva de eluição é apresentada na Figura 3. Através desses resultados podemos observar que 80mL da solução alcalina são suficientes para que todo o cromato seja eluído. A Tabela 2 apresenta a eficiência de recuperação da etapa de pré-concentração e eluição do crômio. A recuperação do cromato foi de 100%.

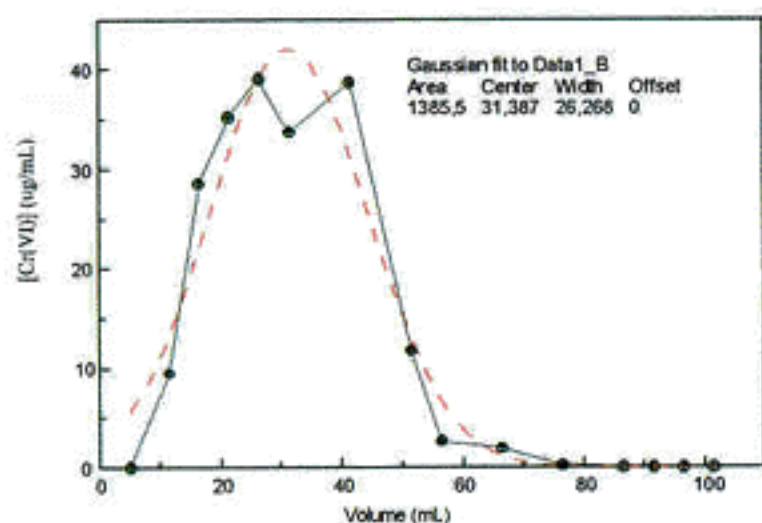


Figura 3. Curva de Eluição do Cr(VI)

TABELA 2. Reprodutibilidade do Processo de Separação do Crômio por Troca Iônica.

[Cr] adicionado (µg/mL)	Volume eluído (mL)	[Cr] recuperado (µg/mL)	Recuperação (%)
50,00	100	51,67	103,3
50,00	100	51,67	103,3
50,00	100	49,57	99,1
50,00	100	50,20	100,4
50,00	100	48,53	97,06
50,00	100	50,41	100,8

Recuperação de Cr (VI) em solução contendo urânio.

Para estudar a eficiência de separação U/Cr no sistema de troca iônica foram preparadas amostras sintéticas contendo diferentes concentrações de urânio, como nitrato de urânio, e de crômio (cromato). A amostra em meio nítrico (pH >2) é percolada na coluna aniônica com vazão máxima de 1 mL/min. O urânio e demais cátions presentes

são eliminados da coluna na etapa de lavagem com água deionizada. Ensaios com ferrocianato de potássio foram utilizados para verificar a presença ou não de urânio. Eluiu-se o cromato com 100mL de sulfato de amônia / hidróxido de amônia. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3. Recuperação do Crômio Hexavalente após a Separação do Urânio por Troca Iônica

Cr adicionado (µg/mL)	Urânio (g/L)	Cr recuperado (µg/mL)	Recuperação (%)
0,40	1	0,36	90,0
0,40	2	0,36	90,0
0,40	2	0,35	87,5
0,40	5	0,36	90,0
0,40	5	0,36	90,0
0,40	10	0,35	87,5

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados experimentais apresentados na Tabela 1 mostram que a determinação de crômio na presença de urânio utilizando-se difenilcarbazida como agente cromogênico é possível em amostras ou efluentes contendo concentrações de urânio <1g/L.

Dessa forma, estudou-se a separação dos íons UO₂⁺⁺ por meio de resina de troca iônica. O Cr (VI) é fortemente retido em trocadores aniônicos fortes, principalmente em soluções alcalinas, podendo ser separado de um grande número de elementos interferentes. Outros íons aniônicos, que poderiam ser possíveis interferentes, como Mo(VI) e W(VI), só são adsorvidos quando ocorre um aumento da concentração de ácido clorídrico do meio, isto é, HCl até um máximo de 5M. Mo(VI) também é fracamente retido em solução nítrica > 1M.

Complexos nitrados de UO₂⁺⁺ são muito fracamente adsorvidos em trocadores aniônicos fortes em soluções ácidas nítricas. Os valores do coeficiente de distribuição (D) para a Resina Dowex 1 é < 2 em 1M HNO₃ e aumenta até aproximadamente 15 em meio HNO₃ 6 - 8 M.

Cr(III), Mo(VI) e W(VI) são fracamente adsorvidos por trocadores aniônicos fortes em meio nítrico ou clorídrico diluído. Metais alcalinos, alcalino-terrosos, Be, Co, Ni, Cd, Fe(II), Zn, Al, Fe(III), Ga, Ti e V(V), em meio ácido nítrico, também apresentam valores muito baixos para os respectivos coeficientes de distribuição.

A eluição do Cr(VI) em trocadores aniônicos pode ser feita em meio aquoso de perclorato de sódio, carbonato de sódio 8-10%, solução de carbonato/bicarbonato de sódio ou mais satisfatoriamente com solução alcalina de sulfato/hidróxido de amônio.

O método apresentou linearidade na resposta de detecção do Cr(VI) na faixa de concentração de 0,05-0,80µg/mL em solução (NH₄)₂SO₄ / NH₄OH. O limite de detecção obtido foi de 0,02µg Cr(VI)/mL. A curva de eluição mostrou que a partir de 80mL da solução eluente

praticamente todo Cr(VI) é eluído. A eficiência de recuperação do Cr(VI) na presença de urânio foi de $89,2 \pm 1,3$.

Embora o método envolva várias etapas este apresentou-se reprodutível e sensível, podendo portanto ser aplicado rotineiramente nas análises de compostos de urânio. Os resultados mostraram também que é possível a determinação de cromo em amostras de água e efluentes uma vez que a maioria dos possíveis interferentes espectrofotométricos podem ser eliminados na etapa de pré-concentração por troca iônica.

REFERÊNCIAS

- [1] **American Society for Testing and Materials.** Standard specification for nuclear grade, sinterable uranium dioxide powder. 1992 (ASTM C 753-88). In 1992 Annual book of ASTM standards, vol. 12.01: Nuclear Energy(I).
- [2] **American Society for Testing and Materials.** Standard specification for sintered uranium dioxide pellets. 1992. (ASTM C 776-89) In 1992 Annual book of ASTM standards, vol. 12.01: Nuclear Energy (I).
- [3] Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. **Especificação do Pó de U_3O_8 para a Placa Combustível de Elemento Combustível Padrão de Reator IEA-R1, IPEN.** São Paulo, jan 1988. (Doc. Interno R19, IPN, 213PR -4EE-01).
- [4] FURUSAWA, H.A., LORDELLO, A. R., **Determinação de Microconstituintes em Compostos de Urânio por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido (ICP-AES),** Dissertação de Mestrado IPEN-CNEN, 1993.
- [5] RODDEN, C. J. **Analysis of Essencial Nuclear Reactor Materials,** Washington, p 407-416, 1964.
- [6] SANDELL, E. B. **Colorimetric Determination of Traces of Metals,** Ed. Interscience publishers, New York, N.Y., 1959.
- [7] JOHNSON, C. A. **Rapid Ion-Exchange Technique for the Separation and Preconcentration of Chromium (VI) and Chromium (III) in Fresh Waters,** Analytica Chimica Acta, vol. 238, p 273-278, 1990.
- [8] SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of Traces of Metals,** 3rd ed. Interscience Publishers, New York, N. Y. 1959.

ABSTRACT

The analytical control of several nuclear grade uranium compounds demand the use of very sensible analytical techniques that permit the determination of impurity elements. In this work the determination of Cr in uranium compounds was studied. Molecular adsorption spectrometric method for determination of low levels of chromium was used. Ion exchangers procedure (Dowex 1x10) were used for separation of uranium/ chromium. The elution of Cr(VI) from the anion exchanger were carried out an solution of $NH_4)_2SO_4(2,5M)/NH_4OH(1,0M)$. This procedure measures only hexavalent chromium. The hexavalent chromium is determined colorimetrically by reaction with diphenylcarbazide in acid solution. The reaction is very sensitive. The determination limit and detection achieved were 10 ppm and 0,02ug/mL, respectively. The method is reproducible and sensitive.