



**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM URÂNIO :
BISMUTIOL COMO AGENTE PRECIPITANTE.**

ALCÍDIO ABRÃO

Publicação I E A — N.º **48** ✓
Maio — 1962

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM URÂNIO: BISMUTIOL COMO AGENTE PRECIPITANTE

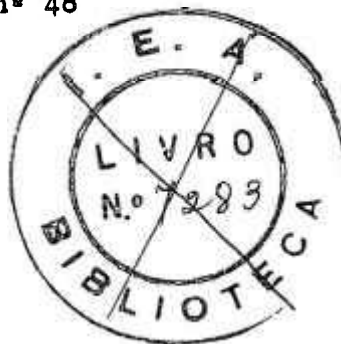
Alcídio Abrão

Divisão de Radioquímica, Instituto de Energia Atômica

São Paulo, Brasil

Publicação IEA nº 48

Maio, 1962.



CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS

Presidente: Almirante Octacílio Cunha

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: Prof. Antônio Barros de Ulhôa Cintra

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

Presidente: Prof. Marcello Damy de Souza Santos

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Diretor: Prof. Luiz Cintra do Prado

Conselho Técnico Científico:

Prof. Ivo Wolff
" Rui Ribeiro Franco } pelo C.N.Pq.

Prof. Francisco J.H. Maffei
" J. Moura Gonçalves } pela U. S. P.

Divisões Científicas:

Física Nuclear - Chefe: Prof. M.D. de Souza Santos

Física de Reatores - Chefe: Prof. P. Saraiva de Toledo

Radioquímica - Chefe: Prof. Fausto W. Lima

Radiobiologia - Chefe: Prof. R. R. Pieroni

Engenharia Nuclear - Chefe: Prof. L. C. Prado

Metalurgia Nuclear - Chefe: Prof. T.D. de Souza Santos

Engenharia Química - Chefe: Prof. P. Krumholz.

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM URÂNIO:
BISMUTIOL COMO AGENTE PRECIPITANTE.

Alcídio Abrão

SUMÁRIO

Neste trabalho estuda-se a precipitação de cádmio com bismutiol em soluções de nitrato ou sulfato de uranila, na região de alguns miligramos de cádmio. O método pode ser usado em substituição à precipitação com H_2S ou tioacetamida ou à eletrodeposição do cádmio em catodo de mercúrio.

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM URÂNIO:
BISMUTIOL COMO AGENTE PRECIPITANTE.

Alcídio Abrão

Introdução

A separação dos elementos precipitáveis como sulfetos é importante no caso de soluções de urânio, primeiro porque se torna necessária a própria determinação daqueles elementos no urânio, alguns deles apresentando elevada seção de choque para absorção de neutrons, como cádmio, cobre e arsênico; segundo, porque se torna indispensável no caso da purificação das soluções de uranila antes da determinação volumétrica do urânio (1); terceiro, especialmente a separação do cádmio é importante porque este elemento é propositadamente adicionado a determinadas soluções de urânio. O cádmio é adicionado às soluções de urânio enriquecido como medida de precaução, para se evitar uma eventual reação de fissão se houver, durante o processamento analítico, um acúmulo de massa de U-235 capaz de promover a reação.

É técnica geral na determinação do urânio total nos minérios, nos concentrados de urânio ou nas soluções provenientes de dissolução de elementos combustíveis, precipitar primeiramente os sulfetos do grupo do H_2S , eliminar o excesso de sulfidreto, precipitar os cupferratos, destruir o excesso de cupferron, para finalmente reduzir o urânio a U^{IV} e titular.

As soluções de uranila provenientes da dissolução de aparas e recúperos de fabricação de elementos combustíveis, contendo elevada porcentagem de U-235, contém suficiente cádmio para se tornar imperiosa a separação deste elemento antes da titulação do urânio ou para o reaproveitamento deste urânio enriquecido.

MÉTODOS DE SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE
CÁDMIO EM URÂNIO.

Três métodos de separação de cádmio no urânio são largamente empregados: 1ª) extração com ditizona, 2ª) precipitação com H_2S e 3ª) eletrodeposição. Os métodos mais usados para a determinação do cádmio são: determinação espectrofotométrica do complexo com ditizona, determinação espectrográfica e determinação polarográfica.

A separação com ditizona se faz em meio alcalino, estando o urânio complexado com citrato de amônio; a extração é prática para baixas concentrações de cádmio, mas para quantidades acima de 200 microgramos até poucos miligramos torna-se demorada devido ao grande número de sucessivas extrações. Outro inconveniente é que a extração é controlada através da fase orgânica, até que esta não dê mais a típica coloração de complexo cádmio-ditizona, mas devendo se apresentar de cor verde, que significa somente o reagente dissolvido em tetracloreto de carbono. Isto implica numa cuidadosa purificação dos reagentes usados, especialmente hidróxido de sódio e hidróxido de amônio.

A eletrodeposição das impurezas do urânio, entre eles o cádmio, requer equipamento especial (2), geralmente empregando-se catodo de mercúrio, que deve ser purificado, especialmente na posterior identificação e determinação dos metais amalgamados, o anodo geralmente é de platina ou ouro. Uma eletrólise ideal deve ter suas condições ajustadas: eletrólito, acidez do meio, densidade de corrente, concentração de urânio, tempo de eletrólise, etc. Finalmente o mercúrio deve ser destilado ou dissolvido e os metais depositados são identificados e determinados.

A precipitação com H_2S , largamente usada e muito eficiente, continua apresentando o inconveniente de sempre, isto é, odor ir-

ritante e a toxidez do sulfidreto, mesmo no caso de laboratórios mais modernos e que contam com o recurso de H_2S puro liquefeito em cilindros de ferro.

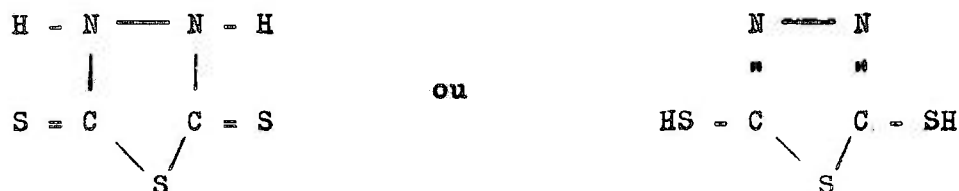
A precipitação dos sulfetos do grupo do H_2S , especialmente do cádmio que tende a formar CdS coloidal, dificilmente retido no papel de filtro, deve ser feita a quente e em meio não oxidante, para evitar a formação de enxôfre finamente dividido.

Nos últimos anos tem-se substituído o H_2S pela tioacetamida (3), com a vantagem de, na precipitação homogênea, serem os sulfetos mais facilmente filtrados. A precipitação deve ser feita a quente para provocar a hidrólise da tioacetamida e o meio, como no caso do H_2S , deve ser ^{não} oxidante, podendo ser feita em meios clorídrico, sulfúrico ou perclórico, evitando-se ácido nítrico.

Precipitação com bismutiol.

No presente trabalho estuda-se a separação do cádmio precipitando-o com bismutiol em meio levemente ácido, incluindo-se o ácido nítrico. A precipitação do cádmio no intervalo estudado, de 0,2 a 10 miligramas de Cd em 100 mililitros de solução de nitrato de uranila contendo até 5 gramas de U_3O_8 é quantitativa e apresenta a vantagem de poder ser feita a frio, sem exalação de odores, como no caso do H_2S e da tioacetamida, filtra bem e é rápida.

Bismutiol, mercaptotiocetotiodiazol, mercaptosulfatiodiazol ou 2,5-dimercapto-1,3,4-tiodiazol, de fórmula estrutural (4) proposta como:



4.

é um reagente para os metais que formam sulfetos insolúveis, entre eles Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Tl, Pd, Sb, Sn, e Fe-III.

Poucos trabalhos têm aparecido na literatura recomentando a aplicação dêste reagente. Majundar e colaboradores (5) determinaram Bi e Pd com bismutiol e mostram as possibilidades de eliminação de interferências de outros elementos por complexação com EDTA, ácido tartárico ou ácido cítrico em convenientes pH.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes.

1. Bismutiol. Solução aquosa a 2%. Dissolver duas gramas do reagente neutralizando com o mínimo de hidróxido de amônio e diluir a 100 ml.
2. Nitrato de cádmio. Dissolver cádmio metálico com o mínimo de ácido nítrico, preparando-se uma solução contendo 1 mg de cádmio por mililitro.
3. Cd-115. Foram irradiados 50 miligramas de Cd metálico puríssimo durante 8 horas a 2 megawatts, fluxo de 10^{12} neutrons por segundo por cm^2 , no Reator IEAR-1, São Paulo. Após a irradiação, observou-se um período de repouso de 24 horas e dissolveu-se o cádmio com ácido nítrico, colocando-se em volume de 500 mililitros.
4. Nitrato de uranila. Dissolver U_3O_8 puríssimo com ácido nítrico e colocar a volume suficiente para se ter 200 g/lit. em U_3O_8 .
5. Tioacetamida: solução aquosa 1M, recentemente preparada. Dissolver aproximadamente 0,8 gramas num volume total de 10 ml.

Equipamentos.

Para contagem gama foi usado um analisador de impulsos de um canal (IEA); um amplificador Linear "Technical Measurement Corps"

Al-4A; um "scalers" 181-A, Nuclear Chicago Corp. e um cristal de cintilação de iodeto de sódio mod. XT-100 - Nuclear Chicago Corp.

Separação de Cádmio em soluções de uranila.

Para este estudo o cádmio foi precipitado com bismutiol, de soluções de cloreto, sulfato ou nitrato de uranila, em pH entre 1 e 3, a frio, usando-se 3 mililitros de solução aquosa de bismutiol a 2% para cada miligrama de cádmio. O precipitado foi filtrado em papel de filtro médio e lavado com água.

Para a determinação final do cádmio o papel de filtro contendo o precipitado pode ser queimado e os óxidos resultantes dissolvidos com ácido nítrico ou pode ser atacado diretamente com 10 mililitros de ácido nítrico concentrado, num copo, a quente, até completa transformação a nitrato de cádmio. Após neutralização com hidróxido de amônio a solução é polarografada, em meio levemente ácido usando-se alaranjado de metila como indicador interno. Para o cálculo da concentração do cádmio usou-se o método da adição (6) após a obtenção do primeiro polarograma.

Resultados.

A Tabela I apresenta os resultados da determinação de cádmio em sulfato de uranila, precipitando-se o cádmio com bismutiol ou com tioacetamida a pH 1,8 - 2,0.

A Tabela II apresenta os resultados da precipitação com bismutiol em soluções puras de cádmio, de pH 0 a 10, usando-se Cd-115 como marcador. Um total de dois miligramas de cádmio, em meio ácido nítrico, foi precipitado com 5 mililitros de bismutiol, a frio, depois aquecido a 50°C e filtrado em seguida em papel de filtro de porosidade média, sendo o volume final da operação 50 mililitros.

6.

O filtrado foi evaporado até secura, a matéria orgânica destruída com ácido nítrico e ácido sulfúrico e finalmente contado em espectrômetro de raios gama de um canal. A atividade que se determinou foi a atividade total do Cd-115 e não a atividade nos picos.

Concluiu-se pela Tabela II que a precipitação é quantitativa numa faixa larga de pH; entre pH 4 e 6 a filtração não é boa, tendendo a se apresentar o filtrado com turvação branca.

Coprecipitação de Cd com bismuto.

Para quantidades menores de cádmio no urânio, num intervalo de alguns microgramos até 300 microgramos, também é possível a separação do cádmio arrastando-o com bismuto quando este é precipitado com bismutiol em meio levemente ácido. Após transformação do precipitado em nitrato, pode-se precipitar o bismuto com excesso de hidróxido de amônio, determinando-se o cádmio no filtrado.

Conclusão.

Para a separação e determinação de cádmio em urânio, na região de 0,2 a alguns miligramos, o bismutiol pode competir com o H_2S ou tioacetamida, sendo um método muito mais fácil e simples de operar, podendo a precipitação ser feita a frio ou com aquecimento suave, a filtração é boa e não apresenta o inconveniente de odores desagradáveis.

TABELA IPRECIPITAÇÃO DE CÁDMIO EM SULFATO DE URANILA

U_3O_8 (grs)	Precipitante	Cádmio (miligramas adicionado recuperado)		Volume final (millit.)
5	tioacetamida	6,0	5,50	60
	bismutiol	6,0	5,90	60
2	tioacetamida	3,5	3,20	25
	bismutiol	3,5	3,40	25
	bismutiol	3,5	3,38	25

TABELA IIPRECIPITAÇÃO DE CD COM BISMUTIOL, EM MEIO NITRICO

C O N T A G E M ipm					
Número	pH	Filtrado	Precipitado	Total	% Cd recupe- rado
1	0.5	211	44796	44807	99,53
2	1.0	184	45295	45479	99,60
3	2.0	120	44470	44590	99,73
4	6.0	1039	44751	44790	97,68
5(a)	10.0	150	44565	44715	99,66
6(b)	-	-	-	44454	-

(a) com NH_4OH
(b) padrão de Cd-115

8.

BIBLIOGRAFIA

1. Manual of Analytical Methods for the Determination of Uranium and Thorium in Their Ores. U.S.A.-A.E.C., Washington, Revised Edition, 1955, pg. 8.
2. C.J. Rodden - Analytical Chemistry of the Manhattan Project, Div. VIII, Vol. 1, Section II, chapter 23. McGraw-Hill Book Co., 1950.
3. L. Gordon, M.L. Salutsky e H.H. Willard - Precipitation from Homogeneous Solution. J.Willey & Sons, 1959, pg. 81-87.
4. Frank J. Welcher - Organic Analytical Reagents, Vol. IV 3rd. Printing, D. Van Nostrand Co. pg. 123.
5. A.K.Majundar e M.M.Chalrabartly - Chemical Abstracts, 53. 9885-6 (1959).
6. I.M. Kolthoff e J.J. Lingane - Polarography, vol. 1 Interscience, 2ª edição, 1952, pg. 377.