

USO DE ELETRODOS SELETIVOS NO CONTROLE DE MATERIAIS NUCLEARES.

Maria Aparecida F. Pires e Alcido Abrão  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
IPEN-CNEN/SP - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros - São Paulo

ABSTRACT

This paper summarizes the use of ion selective electrodes for the determination of nitrate, chloride and fluoride in several materials used in the fuel cycle. The determination of nitrate and chloride in thorium compounds, the analysis of fluoride and chloride in uranium compounds and the determination of fluoride in crude phosphoric acid are described. The control of fluoride in urine of individuals that handle materials containing fluor and its compounds is described as well.

O controle de impurezas é de grande importância no ciclo do combustível nuclear, tanto para os concentrados como para os produtos de elevada pureza, porque eles devem atender às especificações previamente estabelecidas. Entre as impurezas aniônicas encontram-se fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato, fosfato e silicato. O controle analítico destas impurezas deve ser feito em líquidos do processo, em concentrados de urânio (yellow-cake) e de tório, em materiais de interesse nuclear de elevada pureza e em material biológico, este último colhido dos trabalhadores que operam as usinas do ciclo do combustível.

A presença de fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato causa corrosão (2,4) nos próprios combustíveis nucleares, em fornos, nos reatores de dissolução e digestão ácida dos concentrados de urânio e de tório e em diferentes materiais nas diversas fases dos processos químicos.

O uso de eletrodo seletivo para íons no controle desses ânions é de grande importância, visto ser uma técnica que usa equipamentos simples, de fácil manuseio e que apresenta boa sensibilidade e reprodutibilidade nas respostas. Quanto à durabilidade, os eletrodos seletivos para fluoreto e para cloreto têm um tempo de vida relativamente longo (2 anos ou mais), mas o eletrodo seletivo para nitrato, dependendo do seu uso, pode durar apenas seis meses.

A análise quantitativa dos íons  $F^-$ ,  $Cl^-$  e  $NO_3^-$  por meio de eletrodo seletivo é mais rápida do que pelos demais métodos analíticos ou instrumentais. Uma vez eliminadas as interferências, comuns a todos os métodos, o único tratamento realmente necessário para que se obtenha uma determinação correta é o ajuste de força iônica da solução a ser medida.

Os limites de detecção para fluoreto e para cloreto são, respectivamente,  $0,02 \mu g F^-/mL$  e  $10 \mu g Cl^-/mL$  na solução de leitura (2). O método de separação dos metais em resina catiônica aqui descrito permite a concentração por evaporação do afluente antes da determinação por eletrodo seletivo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamentos

- Analisador específico para íons ORION, modelo 407 A.
- Eletrodo seletivo para fluoreto, ORION, modelo 9A-09-00, em conjunto com eletrodo de referência Ag/AgCl de junção simples, ORION, modelo 90-00-01.
- Eletrodo seletivo para cloreto, ANALION, modelo Cl 651 em conjunto com eletrodo de referência de junção dupla, ORION, modelo 90-02.
- Cromatógrafo para íons DIONEX, modelo 10, equipado com coluna aniônica (3 x 250 mm), nº 30827 e coluna supressora (6 x 100 mm), nº 30828. Eluente:  $\text{NaHCO}_3$  0,003M +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,0024M. Solução regenerante:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M.

### Reagentes

Todos os reagentes usados são de grau analítico.

### A - DETERMINAÇÃO DE NITRATO E CLORETO NO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO.

Durante a purificação de tório são necessárias várias análises químicas para o controle das diversas fases do seu fluxograma químico. A determinação da concentração total de nitrato<sup>(5)</sup> é necessária nas fases de preparação e ajuste da solução aquosa de alimentação de nitrato de tório impuro (320 g  $\text{ThO}_2/\text{L}$ ,  $\text{HNO}_3$  0,8M e  $\text{NaNO}_3$  2,2M) com a qual se inicia o processo de purificação do nitrato de tório. Segundo Wirkner<sup>(5)</sup> o controle do nitrato total pode ser feito rapidamente na solução de nitrato de tório impuro com o uso de eletrodo seletivo para nitrato, fazendo-se somente a diluição da amostra (~ 3 mM  $\text{NO}_3^-$ ), adição de 1 mL de ajustador de força iônica e medida pela adição de 1 mL de  $\text{HNO}_3$  0,5M (método da adição conhecida).

A presença de cloreto no concentrado de tório, hidróxido impuro denominado Torta-II, matéria prima para a obtenção de nitrato de tório de alto grau de pureza na Usina de Purificação de Tório do IPEN-CNEN/SP contribui para a corrosão mais acentuada do reator de dissolução e dos reservatórios de digestão do concentrado de tório devido à formação de HCl ao se adicionar  $\text{HNO}_3$  para a dissolução da Torta. Para eliminar o cloreto, este concentrado de tório passa por um tratamento com solução de NaOH 0,64M. A determinação rotineira de cloreto neste material tem sido feita pelo método Volhard após sua separação. Porém, para teores muito baixos de cloreto este procedimento é impraticável.

Estudou-se uma alternativa para a determinação mais rápida e sensível de cloreto na Torta-II. O método baseia-se na determinação com eletrodo seletivo para cloreto após a separação prévia do tório e de todos os metais interferentes por meio de sua fixação em resina catiônica forte. Determina-se cloreto no efluente. Os resultados das análises se comparam com aqueles obtidos pelos métodos volumétrico de Volhard e cromatografia de íons<sup>(4)</sup>.

A.1. Separação de Cloreto da Torta II e sua Determinação por Eletrodo Seletivo.

Pesa-se de 0,5 a 2,0 g de Torta-II úmida em copo de 50mL acidifica-se com 0,1 mL de  $\text{HNO}_3$  conc., adiciona-se água (aprox. 10mL e agita-se sob leve aquecimento. Em seguida adicionam-se 15-30 mL de resina catiônica forte (DOWEX-50, X-12, previamente condicionada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M e lavada com água até eliminação total de sulfato) e continua-se agitando até que toda a Torta troque com a resina e não fique resíduo sobre a mesma. Filtra-se em papel de filtro faixa azul e lava-se com água, recolhendo-se o filtrado e a lavagem diretamente em balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume. Mede-se a concentração de cloreto por meio de eletrodo seletivo ou injeta-se a solução no cromatógrafo de íons. Faz-se uma prova em branco usando-se apenas resina e o ácido correspondente.

Uma comparação entre os resultados obtidos por este método e aqueles da lixiviação do cloreto com hidróxido de sódio e titulação bem como por cromatografia de íons está na Tabela I.

**TABELA I - DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM TORTA-II POR DIFERENTES MÉTODOS.  $\text{Cl}^-$ (%) / TORTA SECA.**

M É T O D O		
ELETRODO SELETIVO	VOLUMÉTRICO (VOLHARD)	CROMATOGRAFIA DE ÍONS
1,53	1,48	1,35
1,61	1,54	1,38
1,59	1,45	1,56
1,48	1,52	1,48

Na Tabela II apresenta-se a reprodutibilidade do método.

**TABELA II - REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE CLORETO POR ELETRODO SELETIVO. TORTA-II ÚMIDA APÓS 2ª LAVAGEM PARA ELIMINAÇÃO DE CLORETO.**

TORTA-II (g)	CLORETO ENCONTRADO	
	NA SOLUÇÃO DE LEITURA ( $\mu\text{g/mL}$ )*	NA TORTA SECA (%)
1,0613	1,70	0,017
1,2811	1,60	0,013
1,2959	1,70	0,014
0,9994	1,60	0,017
1,0204	1,92	0,017
1,0706	2,00	0,020

(\*) valores próximos ao limite de detecção por eletrodo seletivo (1  $\mu\text{g/mL}$ ).

### A.2. Interferentes

Na determinação de cloreto por eletrodo seletivo deve-se controlar a acidez final. Esta, acima de um molar contribui para a diminuição da atividade do íon cloreto pela complexação com o cátion hidrogênio<sup>(1)</sup>.

### B - DETERMINAÇÃO DE FLUORETO E CLORETO EM URÂNIO E SEUS COMPOSTOS.

Dos diferentes métodos para a determinação de fluoreto e cloreto, os mais recentes, práticos e sensíveis são o eletrodo seletivo para íons e a cromatografia de íons. A determinação direta destes ânions por meio de eletrodo seletivo para íons não é possível na presença de cátions com os quais formam complexos fortes, tornando-se obrigatória a separação prévia.

Compostos de urânio (diuramato de amônio, trióxido e dióxido de urânio, tricarbonato de urânio e amônio e também peróxido de urânio) contendo teor de zircônio inferior a 0,1% são dissolvidos com ácido nítrico e a solução é percolada em coluna de resina catiônica forte. No efluente determinam-se, por meio de eletrodo seletivo, fluoreto e cloreto. O fluoreto complexo de zircônio é muito estável, não sendo rompido pela resina.

Demonstrou-se neste trabalho que para amostras contendo 0,1% Zr/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, a recuperação de fluoreto pelo método da resina catiônica é de 92%. Acima de 0,1% de Zr/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> é aconselhável a separação por pirólise. Faz-se esta em tubo de quartzo, com passagem de oxigênio e vapor d'água, a 900-1000°C, por uma hora, volatilizando-se HCl e HF, ambos absorvidos em solução tampão e depois medidos por meio de eletrodo seletivo.

### C. DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁCIDO FOSFÓRICO.

A determinação de analitos em ácido fosfórico, especialmente ânions, é difícil e trabalhosa. A determinação de fluoreto em ácido fosfórico bruto tem especial interesse. Sua determinação direta por simples diluição e adição do ajustador de força iônica e medida por meio de eletrodo seletivo para fluoreto mostrou que os resultados são sistematicamente mais baixos que os esperados. Atribui-se este fato à formação de complexos entre fluoreto e os cátions presentes no ácido bruto, entre eles Al-III, Ca-II, Fe-II, Fe-III, U-VI, U-IV e Ti-IV. Procurou-se contornar esta dificuldade por dois caminhos: (a) separação dos cátions por troca iônica e (b) complexação dos cátions com EDTA.

No primeiro caso usaram-se 10 mL de Dowex 50-X 12 condicionada em coluna de vidro de 0,8 cm diam. int. com HCl 4M e lavada com água até eliminação completa do ácido. Diluiu-se o ácido bruto com água (1:100) e percolaram-se 10 mL, lavando-se a coluna em seguida com água, até completar o volume de 50 mL. Neste efluente fez-se a determinação de fluoreto por eletrodo seletivo.

Para a complexação a 1 mL de ácido fosfórico bruto adicionaram-se 900 mg de EDTA e completou-se o volume a 250 mL. Em seguida fez-se a determinação por meio de eletrodo seletivo para fluoreto.

Na Tabela III faz-se a comparação entre os resultados da determinação de fluoreto em diferentes lotes de ácido bruto sem separação prévia dos cátions, com separação destes por resina catiônica e por determinação direta após complexação dos cátions com EDTA.

**TABELA III - DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁCIDO FOSFÓRICO INDUSTRIAL BRUTO POR ELETRODO SELETIVO.**

AMOSTRA	FLUORETO ENCONTRADO (F g/L) *		
	SEM SEPARAÇÃO	SEPARAÇÃO POR RESINA CATIONICA.	COM EDTA
3B	7,3	8,0	8,7
3C	6,8	7,2	7,2
4A	7,4	7,6	8,0
4B	7,8	9,0	8,8
5A	8,0	8,3	8,6
5B	7,5	8,8	8,8

(\*) média de três determinações.

A aplicação do teste para verificar se as médias de cada coluna da Tabela III são estatisticamente iguais, num nível de significância 0,05, permitiu concluir que: (a) os resultados depois da separação por troca iônica e por complexação com EDTA são iguais; (b) os resultados obtidos sem separação prévia são sistematicamente mais baixos.

#### D. CONTROLE DE FLUORETO EM URINA DE TRABALHADORES EXPOSTOS À ATMOSFERA CONTENDO FLUORETO.

Outro controle analítico no qual o uso de eletrodo seletivo para íons é importante está na determinação de fluoreto em urina de pessoal que tem contato com compostos fluorados, especialmente HF amido, ácido fluorídrico, misturas KF-HF, flúor elementar, tetrafluoreto de urânio e hexafluoreto de urânio.

Indivíduos expostos à atmosfera contendo flúor ou sujeitos à contaminação por fluoretos podem apresentar alteração no quadro clínico. Daí a importância de se avaliar o nível de exposição biológica ao fluoreto por meio do controle na urina<sup>(2)</sup>. O método se baseia na medida do íon fluoreto por eletrodo seletivo diretamente na urina após a adição de tampão (TISAB), EDTA e citrato de sódio para a complexação de cálcio, magnésio, ferro e alumínio<sup>(3)</sup>. Pormenores para a coleta das amostras e técnica de medida já foram descritos<sup>(2)</sup>. O método é sensível, rápido e simples. A concentração de fluoreto na urina varia aproximadamente de 0,05 a 2,0 µg F/mL, sendo o limite máximo tolerável de 4 µg F/mL.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - PIRES, M.A.F.; ABRÃO, A.. Separação de Cloreto e Fluoreto em Compostos de Urânio e Determinação por Eletrodo Seletivo para Íons. Publicação IPEN (no prelo).
- (2) - PIRES, M.A.F.; BELLINTANI, S.A.. Método para a Determinação Rotineira de Fluoreto em Urina por Meio de Eletrodo Seletivo para  $\text{F}^-$  Íons. Informação IPEN (no prelo).
- (3) - PIRES, M.A.F., ATALLA, L.T., ABRÃO, A.. Separação de Nitrato em Compostos de Urânio por Troca Iônica. Sua Determinação Espectrofotométrica e por Cromatografia de Íons. Publicação IPEN (no prelo).
- (4) - PIRES, M.A.F.. Resolução Analítica da Mistura TBP-HDBP-H<sub>2</sub>MBP-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Aplicação ao Sistema  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-TBP-Diluyente}$ . Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (1983).
- (5) - WIRKNER, F.M.. Determinação do Conteúdo Total de Nitrato em Solução de Tório por Meio de Eletrodo Seletivo. Aplicação na Unidade Piloto de Purificação de Tório. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP, São Paulo, 1978.