

BR 400959



**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE BORO
EM SULFATO DE TÓRIO**

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

**PUBLICAÇÃO IEA 420
CEQ 61**

JUNHO/1976

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE BORO
EM SULFATO DE TÓRIO**

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

**COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
(CEQ)**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO – BRASIL**

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM FEVEREIRO/1976

CONSELHO SUPERIOR

Eng^o Roberto N. Jafet - Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar - Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Matins
Dr. Ivano Humbert Marchesi
Eng^o Helcio Modesto da Costa

SUPERINTENDENTE

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE BORO EM SULFATO DE TÓRIO

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

RESUMO

Descreve-se um método para a microdeterminação de boro em sulfato de tório de pureza nuclear. O método baseia-se na extração do íon BF_4^- complexado com monometiltionina (MMT) em 1,2 - dicloroetano. A extração do complexo colorido BF_4^- - MMT só permite a presença de ácidos sulfúrico e fosfórico; outros ânions interferem seriamente. Isso torna a dissolução do sulfato de tório impraticável, pois é insolúvel nos dois ácidos. Por outro lado, exige-se a separação quantitativa de tório para evitar a precipitação do fluoreto. Para contornar este sério problema, dissolve-se o sulfato de tório por meio de resina catiônica forte ficando o Th^{4+} completamente fixado na resina. Analisa-se boro no efluente.

O método permite a determinação de 0,2 a 10 $\mu\text{g B/g}$, com erro máximo de 10%. Analisaram-se amostras de sulfato de tório com conteúdos de 0,2 a 2,0 $\mu\text{g B/g Th}$.

INTRODUÇÃO

Descreve-se um método para a microdeterminação de boro em sulfato de tório de pureza nuclear.

Estudou-se, num trabalho anterior⁽³⁾, a separação e a determinação de boro em sais de urânio, óxidos de urânio e diuranato de amônio, como também a determinação de boro em Mg e Al metálicos, materiais estruturais de interesse na tecnologia nuclear. O conhecimento do conteúdo de boro é importante nos elementos combustíveis em si (urânio, tório, misturas dos dois elementos e plutônio), bem como nos materiais que servem para encapsular os elementos combustíveis.

Estando o IEA interessado também no estudo de elementos combustíveis contendo tório, torna-se necessário o controle analítico do conteúdo de boro em compostos de tório nuclearmente puro.

O IEA desenvolveu um método⁽¹⁾ de purificação de tório partindo de um material bruto obtido pelo processamento industrial da monazita. Faz-se a extração do nitrato de tório em meio ácido nítrico, com fosfato de tri-n-butila (TBP) - varsol e precipita-se o sulfato de tório. Este sal será empregado depois, pelo grupo de metalurgistas, para a preparação de pastilhas de óxido de tório. Para isso, é transformado em hidróxido de tório e calcinado a ThO_2 ; ou então calcinado diretamente a ThO_2 . De qualquer maneira o conteúdo de boro deve ser controlado ou no nitrato de tório nuclearmente puro revertido da fase orgânica com água, ou no sulfato de tório cristalizado a partir da fase orgânica, contactada com ácido sulfúrico.

Uma revisão da literatura corrente demonstrou que a maioria dos métodos para a determinação de boro utiliza a destilação, já clássica, em forma de seu ester metílico como meio de separação. Faz-se a determinação de boro no destilado. Os inconvenientes deste método já foram discutidos⁽³⁾.

Para a determinação de boro em tório, surpreendentemente, há poucos métodos descritos na literatura. Eberle e Lerner⁽²⁾ determinaram microquantidades de boro em tório decompondo a amostra com bromo-metanol, separando o boro por destilação como borato de metila, evaporando o destilado e determinando o boro no resíduo seco com diamino-crizadina em meio H_2SO_4 . Os métodos espectrográficos baseiam-se na evaporação do boro e tem sido usados para a determinação em tório e seus compostos, após a conversão a ThO_2 ⁽⁴⁾.

A determinação de boro em sulfato de tório, aqui descrita, baseia-se, como no caso de urânio⁽³⁾, na extração do íon BF_4^- complexado com azul C (monometiltionina) em 1,2 - dicloroetano. Acontece porém que a extração do complexo colorido BF_4^- - MMT só permite a presença de ácidos sulfúrico e fosfórico, porque vários anions, como nitratos, percloratos e, em menor intensidade, os cloretos, brometos e iodetos, formam sais com os cátions das bases orgânicas coloridas, sendo extraídos para a fase orgânica. Ora, o sulfato de tório já é um sal pouco solúvel em água, menos solúvel ainda na presença de ácidos sulfúrico e fosfórico. A esta dificuldade deve ser acrescentada ainda que, sendo o boro complexado na forma de tetra-fluorborato (BF_4^-), pela adição de ácido fluorídrico, é claro que este precipitará o fluoreto de tório, sal muito pouco solúvel. Isso torna a análise impraticável.

USO DE RESINA PARA SOLUBILIZAÇÃO DO SULFATO DE TORIO

Contornaram-se estas dificuldades pela dissolução de sulfato de tório por meio de resina catiônica forte na forma hidrogeniônica, ficando o tório completamente fixado na resina, enquanto os anions passam no efluente, onde determina-se o boro.

Fez-se a dissolução do sulfato de tório usando-se 10 mililitros de resina catiônica forte (Nalcite HCR), na forma hidrogeniônica, num copo de polietileno, agitando-se a suspensão aquosa do sulfato de tório durante dez minutos. Esta quantidade de resina pode absorver na prática 1,8 g de sulfato de tório. Após a dissolução completa do sulfato de tório filtrou-se e lavou-se a resina com água. Reuniram-se o filtrado e a água de lavagem, a eles adicionou-se carbonato de sódio para acertar o pH acima de 8,5 e evaporou-se para diminuir o volume. A finalidade de adição de carbonato de sódio é evitar perda de boro.

PARTE EXPERIMENTAL

1 - APARELHAGEM

Usou-se um espectrofotometro Hitachi Perkin Elmer, modelo 139; um agitador magnético Arthur H. Thomas Co., mod. 14. O material usual de laboratório, excetuando-se as pipetas para o padrão de boro e para o indicador (MMT), era de polietileno. Para maior facilidade de separação das fases, na extração do complexo BF_4^- - MMT com 1,2 - dicloroetano, construiu-se um dispositivo simples usando-se um copo de polietileno em cujo fundo adaptou-se um pequeno tubo de polietileno. Para evaporação utilizou-se uma cápsula de porcelana esmaltada, totalmente isenta de boro.

2 - REAGENTES

Água bidestilada: obtida destilando-se água desionizada em aparelho de quartzo. Dissolveram-se ou diluíram-se todos os reagentes com esta água.

Solução estoque de boro: preparada por dissolução de 0,287 gramas de ácido bórico (secado a 110°C) em água bidestilada e completando-se o volume a 500 ml. Estocou-se a solução em garrafa de polietileno. Fizeram-se as diluições a partir deste estoque, preparadas diariamente e guardadas em frascos de polietileno.

Resina Catiônica: Nalcite HCR, tipo forte. Tratou-se a resina, em coivara, com 5 volumes de H_2SO_4 1 M e lavou-se com água até eliminação total de sulfato.

HF 5%: preparado por diluição de ácido fluorídrico 38-40% e estocado em garrafa de polietileno.

Solução de sal de Mohr: preparado dissolvendo-se 4,0 gramas do sal em água e elevando-se o volume a 100 ml.

KMnO_4 0,2 M: preparado por diluição a partir de soluções mais concentradas.

Monometiltionina (MMT) ou Azul C: solução aquosa 0,002 M, guardada em frasco de polietileno.

1,2 - dicloroetano: utilizou-se reagente P. A. ou de grau técnico, bidestilado em aparelho de vidro de chumbo, sendo que na primeira destilação juntou-se hidróxido de sódio (4 g NaOH/ litro de dicloroetano). Recolheram-se as frações destiladas a 83°C , estocadas em garrafas de polietileno.

Sulfato de tório: Usou-se o sal cristalizado por contacto de uma solução orgânica TBP - 45% - varsol - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ com H_2SO_4 ⁽¹⁾. Lavou-se o sulfato de tório com álcool e secou-se a 110°C .

PROCEDIMENTO

1 - DISSOLUÇÃO DO SULFATO DE TÓRIO

Fez-se a dissolução usando-se 10 ml de resina catiônica, na forma hidrogeniônica, num copo de polietileno, agitando-se a suspensão aquosa de sulfato de tório durante dez minutos (até dissolução completa), usando-se agitador magnético. Esta quantidade de resina pode absorver, na prática, até 1,8 gramas do sal. Após a dissolução, filtrou-se a resina (papel faixa preta) e lavou-se com 5 porções de 5 ml de água bidestilada. Reuniram-se o filtrado e a lavagem na cápsula de porcelana, ajustou-se o pH para 8,5 com carbonato de sódio e evaporou-se até cerca de 10 ml. A adição de carbonato de sódio tem por finalidade evitar a perda de boro.

2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO

Em 6 copos de polietileno colocam-se 10 ml de resina, 1 g de sulfato de tório como suspensão aquosa (10 - 15 ml) e adiciona-se solução padrão de boro, variando de 0 a $10\ \mu\text{g B}$. Procedeu-se como descrito antes, na dissolução de sulfato de tório. Reacerta-se o pH para 6,0 - 7,0 com H_2SO_4 1,25 M, transfere-se a solução para uma garrafa graduada de polietileno de 125 ml, adicionando 0,7 ml de H_2SO_4 conc. (correspondente a 10 ml de H_2SO_4 1,25 M) e acerta-se o volume para 20 ml com água. Adicionam-se 5 ml de HF 5%, homogeniza-se e deixa-se em repouso 2,5 horas para a transformação do boro em BF_4^- . Adiciona-se depois permanganato, gota a gota, até cor rosa permanente e em seguida 2 ml de solução de sal de Mohr. Completa-se o volume a 50 ml com água, adicionam-se 10 ml de azul C, homogeniza-se. Extrai-se com 25 ml de dicloroetano agitando-se durante 2 minutos. Transfere-se a mistura para o funil de decantação e separam-se as fases. Tomam-se 20 ml da fase orgânica e transfere-se para uma garrafa de polietileno, lavando-se com 10 ml de água, agitando-se durante 5 - 10 segundos. Transfere-se a mistura novamente para um funil de separação limpo e transfere-se a fase orgânica diretamente para a cela de 1 cm. Fazem-se as leituras em 640 nm usando-se como referência a prova em branco (garrafa nº 1, sem adição de boro). Faz-se todo o procedimento à temperatura ambiente.

Experimentos repetidos somente com boro em ácido sulfúrico demonstraram que se pode obter a curva de calibração sem o uso de sulfato de tório (Figura 4). Usou-se um sulfato de tório de grau nuclear, purificado mais uma vez por meio de resina catiônica com a técnica aqui descrita. Eluiu-se o tório com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 M pH 1 - 2 e cristalizou-se o sulfato por adição de ácido sulfúrico. Analisou-se este sal, que apresentou menos de 0,05 ppmB (método das adições padrões)

COMENTÁRIOS E CONCLUSÃO

A formação do complexo BF_4^- , sua associação com monometiltionina e extração do complexo formado, a presença de interferentes e as vantagens do método já foram discutidos⁽³⁾. Embora a extração

do composto colorido seja incompleta e os coeficientes de extração sejam baixos, o método permite determinar até $1 \mu\text{g B}$ na amostra. Com a técnica aqui usada de fixar o tório na resina catiônica foi possível determinar B em sulfato de tório com conteúdo menor que $0,1 \mu\text{g B/g Th}$, com erro máximo de 10%.

A figura 1 mostra a absorvância do complexo BF_4^- - MMT em função do tempo de complexação.

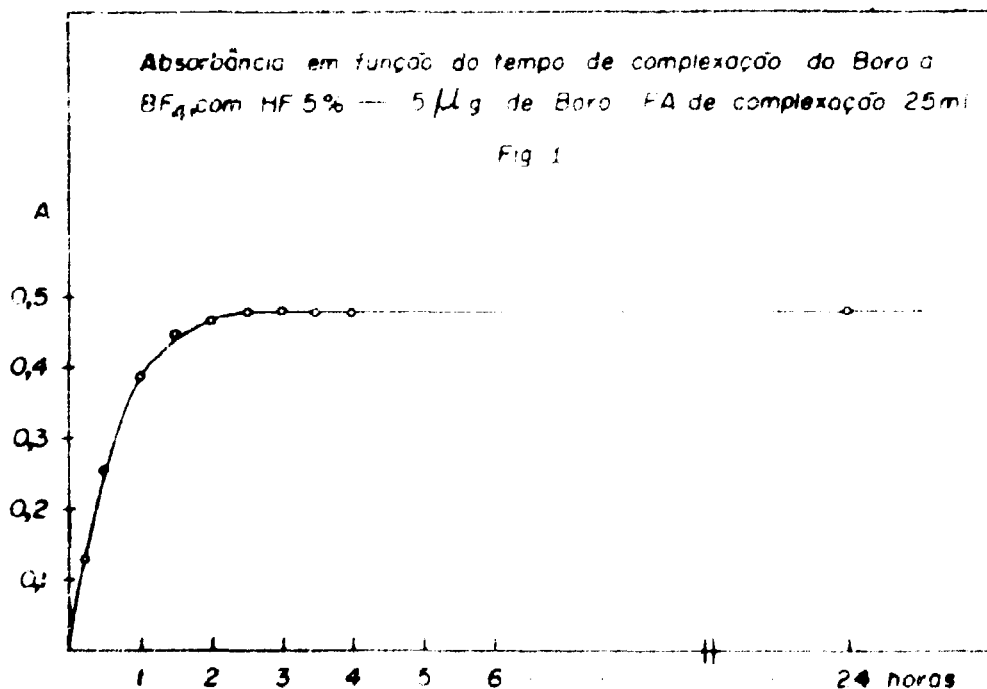
A figura 2 mostra a variação da absorvância do complexo em função da concentração de HF na formação do íon BF_4^- e a figura 3 mostra a influência da acidez (H_2SO_4) na extração do complexo.

O método aqui proposto é de fácil execução e soluciona o problema da solubilização do sulfato de tório e a eliminação completa do tório como interferente (sem o que apresentaria o inconveniente de precipitação do ThF_4).

ABSTRACT

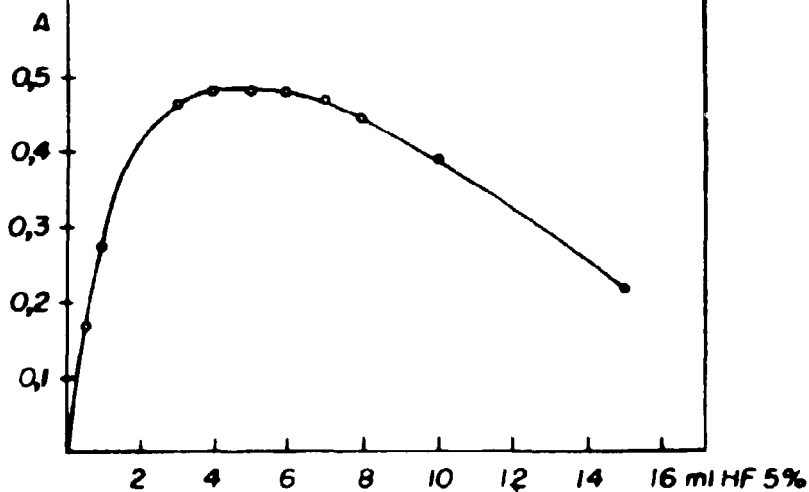
A procedure for the determination of microquantities of boron in nuclear grade thorium sulfate is described. The method is based on the extraction of BF_4^- ion associated to monomethylthionine (MMT) in 1,2 - dichloroethane. The extraction of the colored BF_4^- - MMT complex does not allow the presence of sulfuric and phosphoric acids; other anions interfere seriously. This fact makes the dissolution of the thorium sulfate impracticable, since it is insoluble in both acids. On the other hand, the quantitative separation of thorium is mandatory, to avoid the precipitation of ThF_4 . To overcome this difficulty, the thorium sulfate is dissolved using a strong cationic ion exchanger, Th^{4+} being totally retained into the resin. Boron is then analysed in the effluent.

The procedure allows the determination of 0.2 to 10.0 microgramas of B, with a maximum error of 10%. Thorium sulfate samples with contents of 0.2 to $2.0 \mu\text{g B/g Th}$ have being analysed.



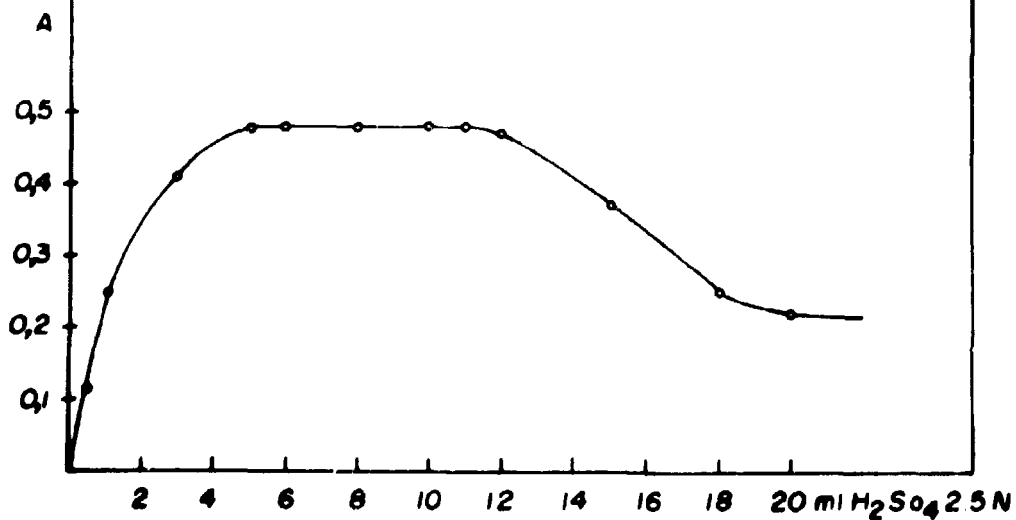
Variaco da Absorbância do complexo
 BF_4^- -MMT em funo da concentrao
de HF na formao do ion BF_4^- $5\mu\text{g B}$

Fig 2



Absorbância do complexo BF_4^- -MMT em funo da
acidez $5\mu\text{g B}$.

Fig 3



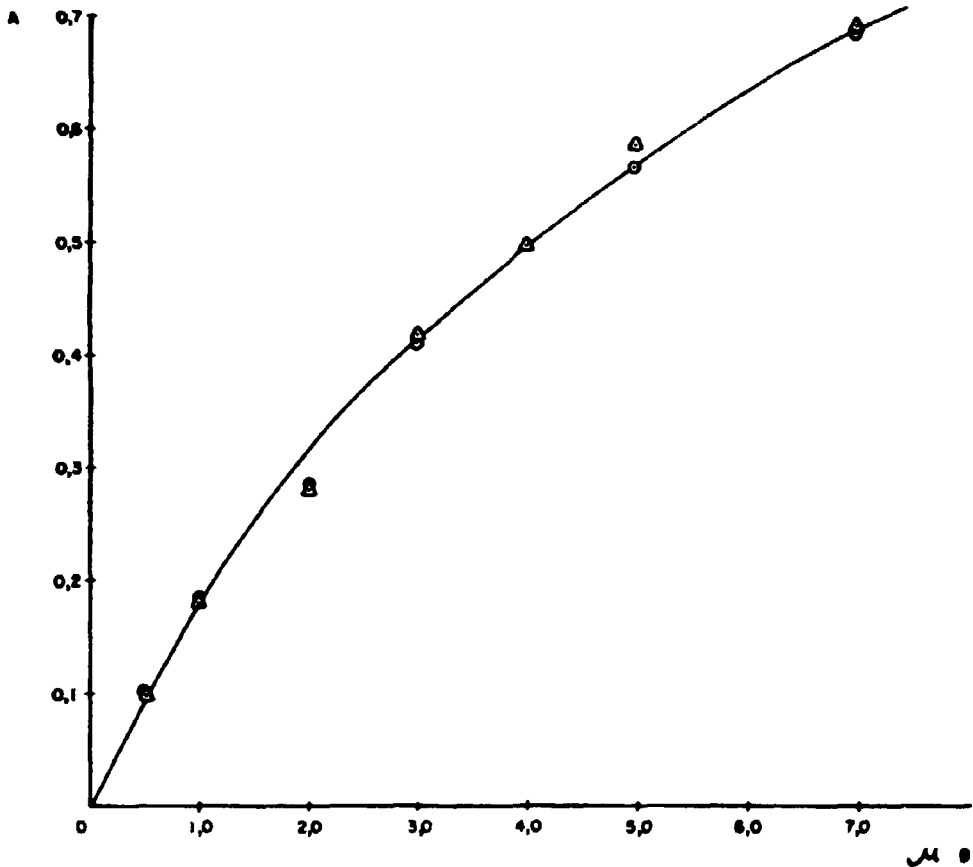


Figura 4 - Curva de calibração BF_4^- - MMT.

o diretamente, ácido sulfúrico-boro.

Δ após separação do tório com resina catiônica.

cela: 10 mm; leituras: 640 nm.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRIL, K. J. & KRUMHOLZ, P. *Produção de óxido de tório nuclearmente puro*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1965. (IEA - 115).
- EBERLE, A. R. & LERNER, M. W. Determination of boron in beryllium, zirconium, thorium, and uranium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **32**:146-9, 1960.
- FEDERGRUN, L. & ABRÃO, A. *Determinação espectrofotométrica de boro em urânio, alumínio e magnésio: extração de tetrafluorborato de monometiltionina*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1968. (IEA-165).
- NEMODRUK, A. A. & ZARALOVA, A. K. *Analytical chemistry of boron*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1965. p. 87-9.