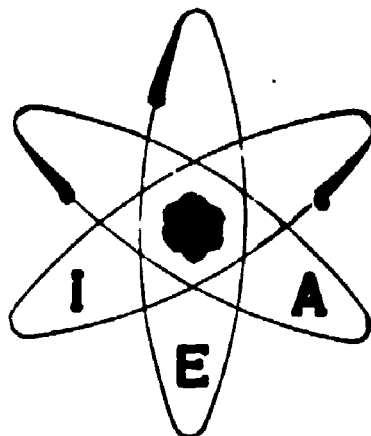


BR 3660 130



**SEPARAÇÃO DE TRAÇOS DE ZINCO E DE PALÁDIO EM URÂNIO POR
EXTRAÇÃO COM TRI-N-OCTILAMINA. DETERMINAÇÃO DIRETA
NA FASE ORGÂNICA POR ABSORÇÃO ATÔMICA**

SERGIO DE MORAES, MOACIR CIPRIANI & ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 367
Dezembro — 1974

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

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet - Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar - Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

SEPARAÇÃO DE TRAÇOS DE ZINCO E DE PALÁDIO EM URÂNIO POR EXTRAÇÃO COM TRI-N-OCTILAMINA. DETERMINAÇÃO DIRETA NA FASE ORGÂNICA POR ABSORÇÃO ATÔMICA.

Sergio de Moraes, Moacir Cipriani & Alcídio Abrão

RESUMO

Estuda-se a extração e a determinação de Zn e Pd presentes como traços em urânio nuclearmente puro (DUA UO_2 , UO_3 , U_3O_8). Os elementos são extraídos de uma solução UO_2Cl_2 HCl-KI pela tri-n octilamina dissolvida em benzeno e determinados por espectrofotometria de absorção atômica. A adição de KI à solução UO_2Cl_2 HCl melhora a extração destes elementos. A fase orgânica queimada em chama de H_2 -ar produz um aumento na sensibilidade das leituras. O desvio padrão relativo foi 3,0% para o Zn e 2,9% para o Pd.

INTRODUÇÃO

A purificação de urânio para uso em combustíveis nucleares (sais e óxidos de U) exige grande rigor, pois certas impurezas diminuem o rendimento para neutrons térmicos dadas suas secções de choque elevadas, ou são inconvenientes, contribuindo para alterar as propriedades físicas e mecânicas do elemento combustível (urânio metálico e dióxido de urânio).

A literatura cita muitos métodos para a determinação de impurezas em urânio, seus sais e óxidos, aplicando a extração por solvente do macroconstituente (U) com fosfato de tri-n-butila (TBP) em meio HNO_3 6M, e a determinação dos elementos traços no refinado aquoso (3,6,9). Porém, este refinado contém um excesso de sais e de ácido nítrico que prejudicam a determinação direta por absorção atômica.

O uso das aminas de alto peso molecular está difundido como agente extrator de vários elementos, inclusive do U (2,4,5,8) e em nossos laboratórios alguns trabalhos têm sido realizados neste campo (1,7) utilizando-se da tri-n-octilamina (TOA) dissolvida em benzeno. Na presente comunicação estuda-se a separação de Zn e Pd de soluções UO_2Cl_2 HCl, notando-se que a massa de U utilizada (15 gU) dificulta a extração dos dois elementos, resultando uma extração de apenas 27% Zn e 33% Pd. Sabendo-se de trabalho anterior (7), que o íon iodeto melhora a extração de Bi, Pb, Cd, Hg e Ag de soluções de UO_2Cl_2 HCl, introduzimos este sistema para melhorar a extração de Zn e Pd nas soluções de cloreto de urânio.

A espectrofotometria de absorção atômica foi a técnica de determinação escolhida, já que é muito sensível e reprodutível, podendo-se queimar a fase orgânica contendo os dois elementos sem que um prejudique a determinação do outro.

I - EXPERIMENTAL

Aparelho:

Para a determinação foi usado um espectrofotômetro de absorção atômica Jarrell-Ash,

modelo 82-500 com um monocromador de 0,5 m do tipo Ebert, com uma resolução na 1ª ordem de 0,2 Å. O aparelho estava equipado com um queimador do tipo de consumo total (HETCO) e um sistema que produz cinco passagens do feixe óptico pela chama. A altura do queimador foi regulada para dar os melhores resultados de leitura para cada elemento. Os cátodos ocios foram usados após aquecimento prévio de 15 minutos. Os comprimentos de onda foram: Zn 213,9 nm e Pd 247,6 nm. Uma chama de H₂-ar foi usada como meio vaporizador e atomizador dos elementos e a pressão dos gases foi regulada para dar a melhor sensibilidade durante a queima. O ar comprimido foi seco por meio de uma coluna de sílica gel e filtrado para reter possíveis partículas de pó e de óleo.

Reagentes:

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica (E. Merck; B & A; Carlo Erba, São Paulo, Brasil) ou da mais alta qualidade disponível. As soluções padrões foram preparadas com água desionizada seguida de destilação em quartzo. A tri-n-octilamina (Fluka A. G. Buch S. G., Suíça) foi usada sem tratamento prévio, dissolvida em benzeno a 5% (V/V), sendo utilizada imediatamente após a diluição.

Procedimento: extração e queima

Foram feitas duas séries de experiências de extração de Zn e Pd por TOA-benzeno, com ou sem a matriz urânio, uma em meio HCl 0,4M e outra em HCl 0,4M-KI 0,01M. Para tanto, dissolveu-se o diuranato de amônio (DUA) em HCl, tomando-se o cuidado para se obter no final da diluição uma concentração 0,4M em HCl livre. As soluções que continham iodeto de potássio foram ajustadas de tal maneira que no final da diluição fossem 0,4M em HCl e 0,01M em KI. Aliquotas com 50 ml de solução de cloreto de urânio (300 µgU/l), nas quais foram adicionados 0,5 a 3,0 microgramas de Zn e 1,0 a 15,0 microgramas de Pd, individualmente ou em conjunto, foram extraídas 3 vezes com 3 ml de TOA-benzeno, com agitação manual durante 1 minuto. A fase orgânica foi reunida e lavada 3 vezes com 3 ml de HCl 0,4M ou HCl 0,4M-KI 0,01M, respectivamente. No final a fase orgânica foi filtrada e colocada a volume de 10,0 ml com benzeno.

Um branco foi feito para os dois sistemas (HCl ou HCl-KI) tomando-se alíquotas da mesma solução de cloreto de urânio sem adição dos elementos analisados e sofrendo o mesmo procedimento de extração com TOA-benzeno.

A fase orgânica foi queimada diretamente no espectrofotômetro de absorção atômica para a determinação dos dois elementos. As curvas de calibração foram construídas usando-se uma chama de H₂-ar como meio vaporizador e atomizador dos elementos. Para isso, as fases orgânicas continham o Zn e o Pd extraídos das soluções de cloreto de urânio, cujas adições variaram de 0 a 3,0 µgZn/gU e 0 a 15,0 µgPd/gU.

II - DISCUSSÃO E RESULTADOS

A - Extração com Aminas em meio HCl-KI:

Nestas experiências a concentração de HCl foi ajustada em torno de 0,4M (acidez livre) para diminuir a extração da matriz urânio, já que se conhece que a extração de Bi, Pb, Cd, Hg,

Au e Ag em solução clorídrica e quantitativa na ausência de urânio^(1,7) e que a presença de grande massa da matriz urânio no meio aquoso dificulta a extração dos citados elementos, com exceção do Au

Como ficou comprovado experimentalmente, Zn e Pd, que são quantitativamente extraídos na ausência de urânio⁽¹⁾ também sofrem a influência da matriz urânio. Isto foi comprovado ao aumentarmos a massa total de urânio (1 a 20 gU em 50 ml de fase aquosa) para as extrações dos elementos traços pela TOA benzeno. Para contornar esta dificuldade e sabendo-se que Moraes & Abrão⁽⁷⁾ demonstraram que os elementos Bi, Pb, Cd, Hg e Ag têm sua extração da matriz urânio melhorada quando feita na presença de iodeto a separação de Zn e de Pd em UO_2Cl_2 foi estudada ajustando-se a concentração final da solução para HCl 0,4M KI 0,01M. Com este artifício conseguiu-se extrair 54% do Zn e 85% do Pd, das soluções de 300 gU/l. Alternativamente tentou-se a extração num estágio único, usando-se 10 ml de TOA benzeno para os 50 ml de fase aquosa. Os resultados obtidos mostraram que não houve melhoria da extração quando comparado com a extração em 3 estágios.

B - Condições para a determinação de Zn e Pd por Espectrofotometria de Absorção Atômica:

A % de extração de Zn e de Pd pela TOA benzeno, das soluções de cloreto de urânio, foi estabelecida quando comparadas com a extração destes mesmos íons de soluções clorídricas e clorídricas mais iodeto isentas de urânio. Presume-se que o urânio extraído como traços junto com o elemento ou a elevada concentração do íon cloreto quando a massa de urânio é grande sejam os responsáveis pela diminuição da recuperação do Zn e Pd.

Ajustou-se o aparelho para se obter a melhor sensibilidade nas leituras. Pd não exige maiores cuidados durante sua determinação, porém para o Zn deve-se regular uma relação estequiométrica entre oxidante combustível (ar H_2), de tal maneira que a solução não chegue muito rápida na chama. Durante as leituras recomenda-se acertar o zero do aparelho com um "branco" (fase orgânica após extração de uma solução de cloreto de urânio sem os elementos a serem analisados), e entre cada leitura lavando-se o queimador com uma fase orgânica (benzeno ou TOA benzeno). Desta forma obtém-se uma curva de calibração com maior precisão, como ficou demonstrado por meio dos desvios padrões relativos obtidos para o Zn, 3% e 10,3%, respectivamente, com e sem lavagem do queimador.

C Aumento da Absorbância:

Uma outra observação deste trabalho é o aumento da absorbância produzida pela queima direta da fase orgânica, aumentando-se com isto os valores da absorbância de um fator de 1,5 (Zn) e 1,8 (Pd), quando comparadas com a queima de soluções de concentrações semelhantes numa fase aquosa ácida. As curvas de calibração obtidas (absorbância vs concentração) para Zn (0,5-3,0 $\mu\text{g/ml}$ fase orgânica) e Pd (1,0-15,0 $\mu\text{g/ml}$ fase orgânica) foram lineares.

D - Análise de Zn e Pd em DUA:

A técnica aqui descrita está sendo empregada rotineiramente no IEA para o controle analítico dos produtos de urânio de elevada pureza aqui produzidos.

Os resultados das análises de Zn e Pd em alguns dos diuranatos de amônio produzidos na

Coordenadoria de Engenharia Química pela técnica aqui descrita estão na tabela abaixo:

Amostra		
DUAN, nº	Zn	Pd
56	< 0,1*	< 0,2*
61	< 0,1	< 0,2
65	< 0,1	< 0,2
69	< 0,1	< 0,2
70	< 0,1	< 0,2
72	< 0,1	< 0,2
73	< 0,1	< 0,2
74	< 0,1	< 0,2
75	< 0,1	< 0,2
80	< 0,1	< 0,2

* Limite de sensibilidade para Zn é 0,1 µg/ml FO e para o Pd é 0,2 µg/ml FO

ABSTRACT

This paper introduces a procedure for the extraction and determination of Zn and Pd as traces from nuclear grade uranium (ADU, UO_2 , UO_3 , U_3O_8). The elements are extracted from UO_2Cl_2 -HCl-KI solution with tri-n-octylamine in benzene and determined by atomic absorption spectrophotometry. The addition of potassium iodide to the UO_2Cl_2 -HCl solutions improved the extraction of both elements. Direct burn of the organic phase in the atomic absorption spectrophotometer using hydrogen air flame provided enhancement of the absorbance for both elements. The relative standard deviations were Zn 3% and Pd 2.9%.

RÉSUMÉ

On présente une étude d'extraction de Zn et Pd présents comme traces dans les matrices d'uranium avec pureté nucléaire (DUA, UO_2 , UO_3 , U_3O_8). Ces éléments sont extraits d'une solution de UO_2Cl_2 -HCl-KI par la tri-n-octylamine dissoute en benzène et ils sont déterminés par spectrométrie d'absorption atomique. L'addition de KI dans le milieu UO_2Cl_2 -HCl rend meilleure l'extraction des éléments ci-dessus. La phase organique elle-même est brûlée dans le spectrophotomètre en utilisant une flamme de H_2 air ce que rend une augmentation dans la sensibilité des lectures. La précision a été 3% pour le Zn et 2,9% pour le Pd.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1971 (Tese de Doutorado).
2. ARNOLD, W. D. & CROUSE, D. J. Further evaluation of amines as extractants for uranium from sulfate liquors. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, Jan. 1961. (ORNL-3030).
3. JURSIK, M. L. Application of atomic absorption to the determination of Al, Fe and Ni in

- the same uranium-base sample. *Atom. Absorption Newsl.*, 6(2) 21-3, 1967.
4. MAECK, W. J.; BOOMAN, G. L.; KUSSY, M. E. & Rein, J. E. Extraction of the elements as quaternary (propyl, butyl, and hexyl) amine complexes. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 33(12):1775-80, 1961.
 5. MOORE, F. L. Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines. Washington, D. C., National Academy of Sciences, Dec. 1960. (NAS-NS-3101). (Microficha).
 6. MORAES, S. de & ABRÃO, A. Separação com TBP de Na,K,Mg,Ca,Sr e Mn em urânio nuclearmente puro. Determinação por Absorção Atômica. Trabalho a ser publicado no IEA.
 7. . Separation of trace metal impurities from nuclear grade uranium by long chain amine extraction and direct determination by atomic absorption spectrophotometry. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 46(11):1812-14, 1974.
 8. NELSON, A. D.; FASCHING, J. L. & McDONALD, R. L. Extraction of Fe(III) and In (III) from aqueous HCl by tri-n-octylamine in nitrobenzene. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 27:439-47, 1965.
 9. WALKER, C. R. & VITA, O. A. Analysis of impurities in uranium compounds by atomic Absorption. Piketon, Ohio, Goodyear Atomic Corp., Mar. 1967. (GAT-T-1470). (Microficha).