

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE NITRITO EM SOLUÇÕES SIMULADAS DO PROCESSO PUREX

Izilda C. de Araujo, Harko T. Matsuda, Bertha F. de Araujo e J. Adroaldo de Araujo

Departamento de Engenharia Química
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo (CNEN/SP)

SYNOPSIS. — Araujo, I.C., Matsuda, H.T., Araujo, B.F. & Araujo, J.A. 1983/4. **Spectrophotometric determination of nitrite in simulated Purex Process solutions.** *An. Assoc. Brasil. Quím.* 34/35 (1-4), 61-66.

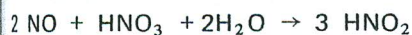
A spectrophotometric method for nitrite determination in simulated Purex Process solutions is presented, utilizing the Griess reagent for the formation of the coloured azocompound with an absorption maximum at 525 nm. Molar absorptivity was 36,262 and the sensitivity of the method 10^{-6} M for nitrite. The calibration curve is linear in the range of 2 to $30 \mu\text{g NO}_2^-/25$ ml in cells of 1 cm optical path.

The method can be used in the presence of uranium up to limits of an U/NO_2^- ratio of 150. Test solutions were prepared to simulate composition and concentrations as obtained by irradiating standard fuel with a neutro flux of $3.2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, with a burn-up value of 33,000 Mwd/t and cooling time of two years. Nitrite determinations in these solutions were accurate within limits of 5%.

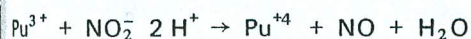
I – INTRODUÇÃO

O ácido nitroso é um constituinte comum em soluções aquosas e orgânicas do Processo Purex.² Sua presença em solução aquosa deve-se, principalmente, às seguintes reações:

– reação de redução de HNO_3 durante a dissolução dos elementos combustíveis.



– adição de nitrito para ajuste do estado de oxidação do plutônio a Pu-IV (forma extraída por TBP) na solução de alimentação para o ciclo de extração conjunta U-Pu e para certos processos de purificação final do plutônio.



– degradação do ácido nítrico pelo efeito de radiação.

Por outro lado, a presença de ácido nitroso na fase orgânica é devido à sua extração por fosfato de tri-n-butila (TBP) usado como agente extrator no Processo Purex, segundo a reação:



O ciclo de partição U-Pu baseia-se, normalmente, na reação de redução do plutônio tetravalente ao seu estado trivalente, não extraído por TBP. Os redutores mais empregados são sulfamato ferroso, hidroxilamina e sais uranosos. Dentre esses, o nitrato de urânio – IV é o mais utilizado, especialmente, por não introduzir constituintes não voláteis à solução. Porém, o urânio no seu estado tetravalente, em meio oxidante, só é estável na presença de um agente estabilizador, como a hidrazina que consome o ácido nitroso, responsável pela reoxidação do U-IV.

O controle de nitrito ou do ácido nitroso durante o processo é, portanto, um fator importante para o estabele-

cimento das condições favoráveis de processo. Isto requer o desenvolvimento de métodos de análise tanto em soluções aquosas quanto em orgânicas, a fim de permitir um controle rigoroso e assegurar o estado de oxidação desejado do elemento.

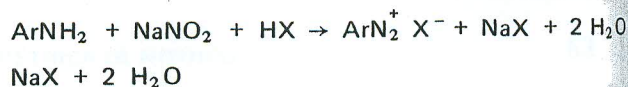
Por outro lado, para a determinação precisa do nitrito, é necessário que se evite a decomposição do ácido nitroso que é autocatalítica e cuja velocidade é influenciada não só pela temperatura, como também pela concentração e a composição da solução.

Neste trabalho apresenta-se um método de determinação espectrofotométrica para determinação de nitrito em soluções simuladas do Processo Purex, utilizando-se reagente de Griess para a formação do azocomposto colorido:

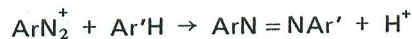
1.1. Princípio do Método

Conhecem-se vários métodos para a determinação de nitrito,⁸ muitos deles baseados nas reações de diazotização e

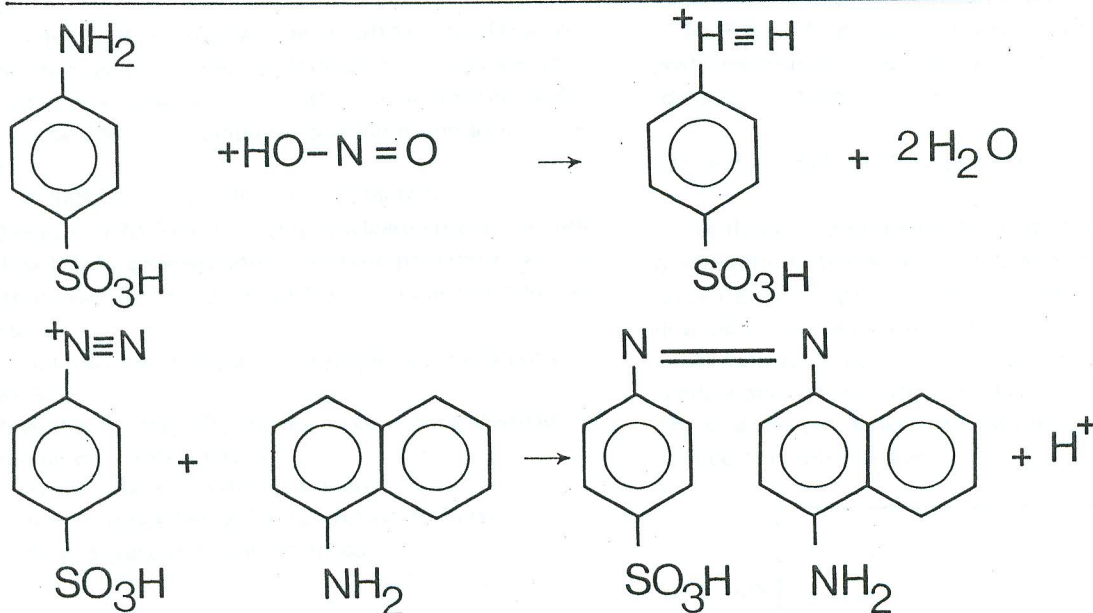
de acoplamento.⁷ O nitrito reage com aminas aromáticas primárias (Ar-NH₂) em meio ácido, formando sais de diazônio, segundo a reação:



Os sais de diazônio apresentam afinidades com certos compostos também aromáticos, formando complexos intensamente coloridos, do tipo:



O método desenvolvido por Woodhead⁹ e modificado por outros pesquisadores^{4,9} é o normalmente empregado na determinação de nitrito em soluções do Processo Purex. Esse método baseia-se na utilização do reativo de Griess (ácido sulfanílico e α -naftilamina) para a formação do azocomposto de coloração vermelha, segundo as reações:



II – PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Equipamento

Todo o trabalho experimental foi desenvolvido no espectrofotômetro de duplo feixe, modelo 25, marca BECKMAN.

II.2. Reagentes

– Solução estoque 1 de nitrito de sódio, 1g NO₂⁻/l.

Pesar analiticamente 1,500g de nitrito de sódio e dissolver em 50 ml de água bidestilada. Ajustar o pH da solução a 7,5 com uma solução de NaOH 0,1N. Transferir para um balão volumétrico de 1.000 ml, adicionar 1,0 ml de clorofórmio, e completar o volume com água bidestilada. Manter a solução na geladeira e em frasco escuro. É estável por um mês. As demais soluções de nitrito de sódio foram preparadas por diluição de solução estoque 1 com água bidestilada.

– Solução estoque 2 de nitrito de sódio 100 μg NO₂⁻/ml. Pipetar 10 ml de solução estoque 1 e diluir a 100 ml com água bidestilada.

— Solução estoque 3 de nitrito de sódio — $4 \mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$. Pipetar 2 ml da solução estoque 2 e diluir a 50 ml com água bidestilada.

Reagente de Griess

— Solução A — solução de acetato de sódio e ácido sulfanílico. Pesar 50g de acetato de sódio e dissolver a quente com 50 ml de água bidestilada. Esfriar e adicionar 1,0g de ácido sulfanílico. Transferir para um balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água bidestilada.

— Solução B — solução de α -naftilamina. Dissolver 100mg de α -naftilamina em 5 ml de ácido acético glacial.

Juntar as soluções A e B, transferir para um balão volumétrico de 200 ml e completar o volume com água bidestilada.

— Solução de nitrato de uranilo 0,6g U/l.

Dissolver 0,70758g de U_3O_8 nuclearmente puro com 2 ml de HNO_3 concentrado. Transferir para um balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com água bidestilada.

— Solução de Reversão — Solução de carbonato de sódio, 5%.

Pesar 5g de Na_2CO_3 , dissolver com água destilada e completar o volume a 100 ml.

— Fosfato de tri-n-butila, p.a. Merck.

— Varsol, procedência Esso Standard do Brasil.

— Outros reagentes: grau analítico.

II.3. Procedimento

A) Solução Aquosa

Pipetar em um balão volumétrico de 25 ml, uma alíquota da solução aquosa com uma acidez de no máximo 1,5 mM em HNO_3 , contendo uma quantidade de NO_2^- que não excede $30 \mu\text{g}$. Adicionar 10 ml de água bidestilada e, em seguida, 1 ml do reagente de coloração, 1 ml de ácido acético glacial e completar o volume com água bidestilada. Deixar em repouso por 20 minutos. Fazer a leitura em comprimento de onda de 525 nm, usando como referência, a prova em branco dos reagentes, em célula de 1 cm de caminho óptico. Em concentrações inferiores a $5 \mu\text{g NO}_2^-/25 \text{ ml}$ usar célula de 2 cm de caminho óptico.

B) Solução Orgânica

Pipetar 1 ml da fase orgânica (TBP 30% — Varsol) em um tubo com rolha esmerilhada de 5 ml e adicionar 1 ml de solução de reversão. Agitar durante 3 minutos. Após a separação de fases (2 minutos), pipetar uma alíquota de

fase aquosa e prosseguir a análise segundo o procedimento A.

II.4. Resultados e Discussão

4.1. Determinação do Comprimento de Onda de Máxima Absorção (λ_{max}).

Realizaram-se as medidas utilizando-se 1 ml da solução estoque 3 de nitrito de sódio, segundo o procedimento descrito no item II.3., no intervalo de 400 — 650 nm, usando-se como referência a prova em branco dos reagentes.

Na Figura 1 tem-se o espectro de absorção do azocomposto mostrando o comprimento de onda de máxima absorção em 525 nm.

4.2. Estabilidade do Azocomposto

Verificou-se a estabilidade do azocomposto variando-se o intervalo de tempo de 3 a 180 minutos, o tempo entre a reação de coloração e a leitura da absorbância. Os resultados encontram-se na Tabela 1.

Os valores de absorbância mostram que a reação se estabiliza após 15 minutos da adição do reagente de coloração e, assim permanecendo pelo menos por 180 minutos (tempo máximo verificado).

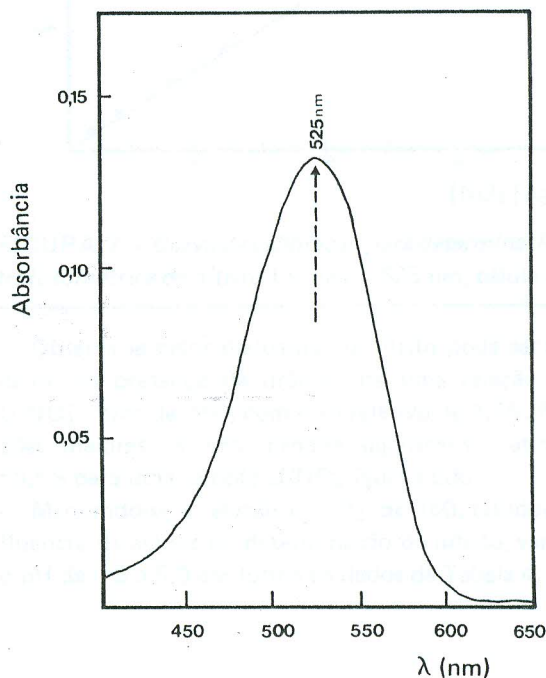


FIGURA 1 — Curva de absorção do azocomposto para determinação espectrofotométrica de nitrito ($\text{NO}_2^- = 4 \mu\text{g} / 25 \text{ ml}$).

TABELA 1

*Influência do tempo na estabilidade do azocomposto
(Massa de nitrito adicionado = 8 µg)*

TEMPO (min)	ABSORBÂNCIA
3	0,228
5	0,237
10	0,246
15	0,257
20	0,256
25	0,257
30	0,257
40	0,256
60	0,256
90	0,258
120	0,257
150	0,256
180	0,258

4.3. Determinação da Curva de Calibração

Estabelecidos o máximo de absorção do azocomposto em comprimento de onda de 525 nm e o tempo de estabilidade do complexo em 20 minutos, construiu-se a curva de calibração, no intervalo de 2 a 40 µg de nitrito, segundo o procedimento descrito. Os resultados encontram-se na Tabela 2.

A absorvidade molar (ϵ) média foi de 36.262 e a sensibilidade do método de 10^{-6} M. Observa-se pelos dados da calibração que a curva é linear de 2 a 30 µg $\text{NO}_2^-/25$ ml (Figura 2). Para quantidades superiores, nota-se um declínio na reta, estabelecendo-se dessa forma, 30 µg como limite superior e 2 µg como limite inferior de análise. Nesse intervalo as medidas foram realizadas com precisão de 0,3%.

TABELA 2

Valores de absorvância para diversas concentrações de nitrito para elaboração da curva de calibração

µg $\text{NO}_2^- / 25$ ml	Absorvância	ϵ
2	0,061	35067
4	0,131	37643
8	0,257	36925
12	0,380	36538
16	0,507	36475
20	0,627	36034
24	0,749	35872
28	0,863	35427
32	0,978	35180
36	1,094	34952
40	1,203	34589

4.4. Influência da Concentração de Urânio e de Acidez da Solução

Realizaram-se experimentos, mantendo-se constante a massa de nitrito, (dentro do intervalo estabelecido), e adicionando-se quantidades variáveis de urânio sob a forma de nitrato de urânio (Tabela 3).

TABELA 3

*Influência do urânio na determinação espectrofotométrica de nitrito
(Massa de nitrito adicionado: 20 µg)*

U/ NO_2^- m/m	Massa de Nitrito Encontrado (µg)	Erro Relativo (%)
—	19,9	0,5
30	19,9	0,5
60	19,8	1,0
90	19,8	1,0
120	19,7	1,5
150	19,5	2,5
300	16,2	19
600	8,3	58,5

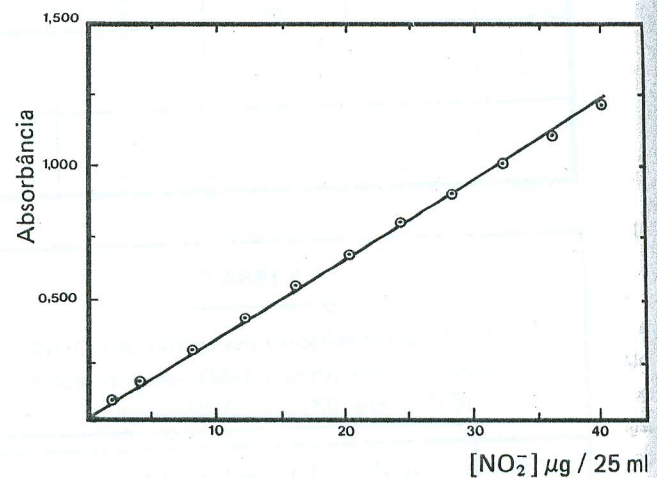


FIGURA 2 — Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de nitrito (λ max = 525 nm; célula = 1 cm)

Observa-se pelos dados que o nitrito pode ser determinado, na presença de urânio, até uma relação máxima U/ NO_2^- m/m de 150, com erro relativo de 2,5%. Para relações maiores, o erro torna-se significativo, atingindo a 58,5% para uma relação U/ NO_2^- igual a 600.

Mantendo-se a relação U/ NO_2^- de 150, estudou-se a influência da acidez na determinação de nitrito, variando-se o pH de 0,5 a 5,0 conforme os dados da Tabela 4.

TABELA 4

Influência do pH na determinação de nitrito ($U/NO_2^- = 150$;
Massa de nitrito adicionado = 20 μ g)

pH	Massa de Nitrito Encontrado (μ g)
0,5	15,1
1,0	20,1
2,5	20,2
3,5	19,9
4,0	20,1
5,0	17,2

Observa-se que a reação de acoplamento é dependente da concentração ácida da solução, podendo-se variar o pH de 1,0 a 4,0. Neste trabalho fixou-se o pH da solução em 3,5, correspondente a uma concentração de HNO_3 de 1,5 mM.

4.5. Estudo dos Elementos Interferentes

Como interferentes na determinação de nitrito estudaram-se aqueles normalmente presentes em soluções de combustível irradiado. Para tanto, considerou-se um elemento combustível padrão de um reator tipo PWR com queima média de 33.000 Mdt/tU, fluxo neutrônico de $3,2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ e um tempo de desativação de 2 anos,¹ apresentando a seguinte composição: 3,5% em produtos de fissão, 1% em transurânicos e 95,5% de urânio.

Baseando-se nesses dados, verificaram-se a interferência de Cs, Ba, Ce, Mo, Ru e Zr como produtos de fissão e, Fe e Al como produtos de corrosão.

Estudou-se o comportamento de cada um dos elementos separadamente e, sempre na presença de urânio, adicionando-se quantidades equivalentes ou maiores, aquelas presentes na solução de combustível irradiado.

Os resultados encontram-se na Tabela 5 onde pode-se observar que não há interferência na análise espectrofotométrica de nitrito, até a relação U/interferente estudada.

Após esses estudos realizaram-se análises de nitrito em soluções de nitrato de urânio, contendo a mistura de todos os elementos estudados, a fim de simular uma solução de Processo Purex. Pelos dados da tabela 6, vê-se que o nitrito pode ser determinado, com um erro de 5,0% até uma relação U/interferente de 4,3, superior à quantidade encontrada nas soluções de processo.

TABELA 5

Estudo da interferência de alguns elementos na determinação espectrofotométrica de nitrito
(Massa de nitrito adicionado = 8 μ g ; $U/NO_2^- = 150$ m/m)

Interferente	U/interferente (m/m)	Absorbância	NO_2^- Encontrado (μ g)	Erro Relativo (%)
Cs	-	0,256	8,2	2,5
	120	0,257	8,4	5,0
	60	0,255	8,0	
	30	0,257	8,4	5,0
Ba	-	0,257	8,4	5,0
	120	0,256	8,2	2,5
	60	0,257	8,4	5,0
	30	0,257	8,4	5,0
Ce	-	0,255	8,0	
	120	0,255	8,0	
	60	0,257	8,4	5,0
	30	0,257	8,4	5,0
Zr	-	0,255	8,0	
	120	0,256	8,2	2,5
	60	0,257	8,4	5,0
	30	0,255	8,0	
Mo	-	0,256	8,2	2,5
	120	0,257	8,4	5,0
	60	0,257	8,4	5,0
	30	0,255	8,0	
Ru	-	0,255	8,0	
	120	0,257	8,4	5,0
	60	0,255	8,0	
	30	0,256	8,2	2,5
Fe	-	0,255	8,0	
	150	0,257	8,4	5,0
	60	0,257	8,4	5,0
	30	0,256	8,2	2,5
Al	-	0,255	8,0	
	150	0,256	8,2	2,5
	60	0,257	8,4	5,0
	30	0,257	8,4	5,0

TABELA 6

Análise de nitrito em soluções simuladas do Processo Purex (Massa de nitrito adicionado = 8 μ g ; $U/NO_2^- = 150$; pH = 3,5)

U/interferentes	Absorbância	NO_2^- Encontrado (μ g)	Erro Relativo (%)
-	0,255	8,0	-
4,3	0,257	8,6	5,0
18,8	0,254	7,8	2,5

4.6. Determinação de Nitrito em Fase Orgânica Constituída por TBP 30% / Varsol v/v

Como no caso de HNO_3 e $UO_2(NO_3)_2$, o fosfato de tri-n-butila (TBP) extrai também HNO_2 , segundo a reação.⁵



A determinação de nitrito em fase orgânica é feita após a sua reversão para uma solução de carbonato de sódio. Desenvolveram-se os experimentos fazendo-se uma extração

com TBP 30% / Varsol v/v, com relação volumétrica 1:1, a partir de uma solução de nitrato de urânio 7,2 g U/l e 1 g NO_2^- /l. Em seguida, fez-se a reversão do nitrito com uma solução de Na_2CO_3 5%. Desta, tomou-se uma alíquota e fez-se a determinação de nitrito segundo o procedimento descrito para soluções aquosas.

Nos experimentos realizados, variando-se a quantidade de nitrito na fase aquosa inicial, obteve-se uma recuperação superior a 99%, mostrando a possibilidade de determinação de nitrito em fase orgânica mediante a sua reversão para fase aquosa, em solução de Processo Purex.

III – CONCLUSÃO

Os estudos realizados mostraram que o método pode ser aplicado à determinação de nitrito em soluções do Processo Purex, com erro relativo de 5% e precisão de 0,3%. Os estudos deverão ser complementados em soluções contendo plutônio.

IV – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAUNGARTNER, F. 1973. The chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing. ORNL – 4628.
2. BURGER, L.L. & MONEY, M.D. Nitrous acid behaviour in Purex Systems. HW – 60278.
3. GOURISSE, D.S., GAUTIER, A. 1969. Comportement de l'acid nitreux dans les extractions par le phosphate de tributyle. J. Inorg. Nucl. Chem. *31*, 839.
4. KNITTEL, G., ERTEL, D. & DRESSLER, P. 1976. Photometrische Bestimmung von Nitrit in Purex Process Lösungen. KFK – 2863.
5. MARKL, P., HUMBLET, H., WICHMANN, P., ESCHRICH, H. 1967. Determination of nitrous acid in Purex Process solutions. I. Direct spectrophotometric determination of nitrous acid dissolved in TBP phases. Eurochem Technical Report ETR – 220.
6. OHMIE, M. et al. 1972. Analysis of Np and NO_2^- in the Purex Process. Semi-annual progress report of power reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai Works, July → December.
7. RIDER, B.F. & MELLON, M.G. 1946. Colorimetric determination of nitrites. Ind. Eng. Chem. An. Ed. *18*, 96-99.
8. SAWICKI, E., STANLEY, T.W., PFATT & J. D'AMICO, A. 1963. Comparison of fifty two spectrophotometric methods for the determination of nitrite. Talanta *10*, 641-55.
9. WOODHEAD, J. 1960. The absorption spectrum of nitrous acid in TBP and its application for analysis of nitrous acid. AERE – R 3432.