

CNEN/SP**ipen** Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA DE ÍONS PARA A
DETERMINAÇÃO DE ANIONS EM ÁCIDO
FOSFÓRICO INDUSTRIAL**

Maria Aparecida Faustino Pires, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

IPEN-PUB--164

PUBLICAÇÃO IPEN 164

JULHO/1988

SÃO PAULO

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA DE ÍONS PARA A DETERMINAÇÃO
DE ANIONS EM ÁCIDO FOSFÓRICO INDUSTRIAL**

Maria Aparecida Faustino Pires, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

711.20

FLUORATES

NITRATES

SULFATES

PHOSPHATES

ANIONS

ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

PHOSPHORIC ACID

IPEN - Doc - 3036

Aprovado para publicação em 18/03/88.

Note: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA DE ÍONS PARA A DETERMINAÇÃO
DE ANIONS EM ÁCIDO FOSFÓRICO INDUSTRIAL *

Maria Aparecida Faustino Pires, Laura Tognoli Atalla e
Alcídio Abrão

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a determinação da concentração de fluoreto, nitrato, sulfato e fosfato em ácido fosfórico industrial. Aplicou-se a técnica de cromatografia de íons após separação prévia dos interferentes por troca catiônica ou complexação com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Verificou-se que com a complexação dos cátions com EDTA obtém-se resultados mais exatos. A técnica permite analisar impurezas aniônicas e determinar, ao mesmo tempo, a concentração do ácido fosfórico de modo rápido e com boa reprodutibilidade.

THE USE OF ION CHROMATOGRAPHY FOR THE DETERMINATION OF
IMPURITIES IN CRUDE PHOSPHORIC ACID

ABSTRACT

The determination of fluoride, nitrate, sulphate and phosphate ions in crude phosphoric acid by means of ion chromatography is described. A previous separation of interferent cations was made by using a cationic resin or EDTA complexation. The last alternative allowed more reproducible results. The technique described is very quick and is being applied for the simultaneous determination of impurities in phosphoric acid and its own phosphopate concentration. The method is quick and has good reproductibility.

(* Trabalho apresentado no XVI Congresso Latino Americano de Química, realizado de 14 a 20 de outubro de 1984, Rio de Janeiro.

INTRODUÇÃO

A recuperação do urânio das rochas fosfatadas e em particular do ácido fosfórico obtido pela indústria de fertilizantes pode se tornar uma importante fonte econômica de urânio.

Os depósitos de rochas fosfatadas de origem sedimentar contêm um teor de urânio de 40 a 300 ppm com um conteúdo médio em torno de 150 ppm. Segundo alguns investigadores(1,2), o conteúdo de urânio das rochas aumenta com o aumento do teor de fosfato.

Mais de 70% das rochas fosfatadas são tratadas pelo processo de " via úmida " com ácido sulfúrico para a obtenção do ácido fosfórico. Este apresenta um teor de 28 a 30% de P_2O_5 e pode ser utilizado diretamente na produção de fertilizantes ou concentrado entre 40 e 54% de P_2O_5 , principalmente levando-se em conta o seu transporte.

A cor do ácido fosfórico depende da composição das rochas, variando de verde claro até negra, como é o caso do ácido produzido na Flórida Central, cujas rochas fosfatadas contêm um teor muito alto de matéria orgânica.

Na produção do ácido fosfórico, cerca de 80% do urânio existente nas rochas também são solubilizados. Quando o ácido fosfórico é utilizado para a produção de fertilizantes, todo o urânio acompanha o fosfato, perdendo-se novamente no solo, à medida que os fertilizantes são utilizados. Torna-se, portanto, de grande importância o tratamento prévio do ácido fosfórico para a recuperação da maior parte de urânio. Esse tratamento deve ser estabelecido em função da concentração do ácido e de suas impurezas.

A concentração do ácido fosfórico ou industrial varia de 5 a 6M e a concentração média de urânio é de 0,15 g/L, sendo que cerca de 50% estão presentes como urânio-IV. As principais impurezas são sulfato, fluoreto, alumínio, cálcio, titânio e ferro, este na forma de Fe-III e pequena fração como Fe-II.

Nas tabelas I e II apresentam-se, respectivamente, a composição média de rochas fosfatadas e de amostras de ácido fosfórico(1,3).

No Brasil, o ácido fosfórico para fertilizantes é produzido por via úmida. Paralelamente ao crescimento acelerado da pro

dução de ácido, estão sendo desenvolvidos métodos analíticos para a detecção e a determinação de urânio(5) e para o controle das impurezas. Para a determinação de ânions(fluoreto e sulfato) e de P_2O_5 são usados geralmente métodos clássicos, quase sempre demorados e permitindo a análise de uma só impureza em cada procedimento analítico.

Tabela I - Análise de algumas rochas fosfáticas(1)

(%)U	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ne ₂ O	K ₂ O	F	Cl	CO ₂	SO ₃	SiO ₃	C org.	Total
FLORIDA	0,0180	48,94	0,58	1,15	0,91	1,07	0,15	3,86	0,003	2,35	1,19	5,29	0,16	99,1
JORDAN	0,0170	52,06	0,24	0,29	0,22	1,20	0,40	4,03	0,078	3,60	1,01	3,39	0,10	100,0
SAFI	0,0155	52,36	0,40	0,15	0,17	1,85	0,10	4,28	0,049	4,45	1,50	1,14	0,00	100,0
ISRAEL	0,0140	54,23	0,31	0,21	0,26	2,60	0,40	3,63	0,700	5,25	2,39	0,28	0,04	100,7
KOSSEIR	0,0090	48,73	0,73	0,85	0,34	1,10	0,40	3,34	0,430	2,33	1,95	9,02	0,15	99,7
G/AFSA	0,0080	51,07	0,78	0,34	0,30	1,57	0,16	3,85	0,082	5,35	3,05	1,01	0,38	98,9
MARROCOS	0,0040	48,30	0,62	0,38	0,12	1,47	0,39	3,95	0,100	5,60	3,30	2,20	0,19	95,5
KOLA	0,0012	50,68	0,00	0,64	1,25	1,02	0,43	3,22	0,014	0,07	0,00	2,17	0,00	97,6

Tabela (II) - Composição de ácido fosfórico industrial(3)

Constituinte	Amostra A (g/L)		Amostra B (g/L)	
PO_4^{3-}	500	- 700	500	- 700
U	0,14	- 0,17	0,16	- 0,19
Fe(II)	0,3	- 0,8	0,3	- 0,6
Fe(total)	7	- 10	6	- 12
V	0,1	- 0,3	0,1	- 0,3
Al	3	- 6	3	- 4
Ca	2	- 4	2	- 4
SO_4^{2-}	19	- 31	27	- 33
F^-	21	- 30	26	- 29

PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTO

- Analisador sensível a íons "ORION", modelo 407 A;
- Eletrodo sensível a fluoreto "ORION", modelo 94 09 00;
- Eletrodo de referência Ag/AgCl de junção simples "ORION" modelo 90 00 01, operando com solução interna de KCl saturado;
- Cromatógrafo de íons Dionex, modelo 10;
- Coluna de vidro de 8 mm de diâmetro interno para a cromatografia de troca iônica.

REAGENTES

Todos os reagentes usados são de grau analítico.

- Ácido fosfórico;
- Ácido clorídrico;
- Ácido acético glacial;
- fluoreto de sódio;

- Sulfato de sódio;
- Nitrato de sódio;
- Cloreto de sódio;
- Hidróxido de sódio;
- Ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA)
- Cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Cloreto manganoso hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Sulfato de vanádio pentahidratado ($\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- Nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);
- U_3O_8 - Produzido no IPEN/CNEN/SP
- Resina Catiônica forte - DOWEX 50-X12, forma H; 60-100 mesh;

Solução tampão e ajustador da força iônica (TISAB): Colocar cerca de 500 mL de água destilada em copo de 1 litro. Dissolver 58 g de NaCl e adicionar 57 mL de ácido acético glacial. Ajustar o pH entre 5,0 e 5,5 com NaOH 5M (usar pHmetro) completar o volume a 1 litro. Guardar em frasco de polietileno.

Solução estoque de fosfato:

Pesar exatamente 3,7710 g $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dissolver em água destilada e diluir a 1 litro. A solução contém 1,00 mg PO_4^{3-} /mL.

Solução padrão de Ácido Fosfórico:

Diluir alíquotas de H_3PO_4 P.A. de tal forma a se obter concentrações entre 50 a 250 mg PO_4^{3-} /L.

Soluções Padrões de cátions

Preparam-se soluções padrões de Fe-III (6,7 g/l), Mg (6,0 g/l) V-IV (0,3 g/l), Al-III (6,0 g/l) e U-VI (0,19 g/l). Os sais foram dissolvidos preferencialmente em água, exceto, o U_3O_8 que foi dissolvido em ácido nítrico concentrado, e colocados a volume.

Solução de EDTA: Preparou-se uma solução EDTA dissolvendo-se 0,9 g EDTA em 250 mL de água destilada (suficiente para completar todos os cátions presentes na solução).

Amostra Analisada

Ácido fosfórico industrial : Utilizou-se uma amostra de ácido fosfórico industrial, produzido no País por tratamento da rocha com ácido sulfúrico. Esse ácido, de cor verde clara, con

têm vários elementos identificados qualitativamente por análise espectrográfica : Fe, Ti, Mg, Ca, Mn, Al, e em menor quantidade: Si, V, Zr, Cr, e Mo, apresentando quantidade apreciável de fluoreto. As amostras têm uma concentração aproximada de 30% em P_2O_5 .

Análises Prévias

As amostras de ácido fosfórico foram analisadas por métodos clássicos e os resultados obtidos serviram para avaliar a exatidão do método aqui proposto. Foram feitas as seguintes determinações :

a. Determinação de concentração de H_3PO_4

Utilizou-se do método volumétrico para a padronização do H_3PO_4 P.A. Uma alíquota do ácido foi diluída com água destilada e titulada com solução de NaOH 0,5M usando-se como indicador o alaranjado de metila, cuja viragem é o 1º ponto de equivalência. Obteve-se uma concentração de 40,17M para o H_3PO_4 ou 1313g H_3PO_4 /ℓ (média de 12 titulações).

A concentração do H_3PO_4 industrial foi determinada pelo teor de P_2O_5 . Fez-se a precipitação, a quente, do fosfomolibdato de amônio, o qual foi filtrado a frio em papel faixa branca, lavado com solução de KNO_3 5% e depois com água. A lavagem com água foi feita até a adição de 1 gota de NaOH 0,1N em cerca de 40 mL da solução de lavagem apresentasse reação alcalina à fenoftaleína. Transferiu-se com água o precipitado juntamente com o papel para o copo original, desagregando-se o papel com o auxílio de bequeta de vidro. Colocaram-se 3 gotas de fenoftaleína e adicionou-se NaOH 0,1 ou 0,5M até a solução se tornar colorida. Adicionou-se um excesso de 5mL e titulou-se HCl 0,5M.

b. Determinação de sulfato em Ácido Fosfórico

As análises de sulfato foram feitas por gravimetria. As impurezas metálicas do ácido fosfórico industrial foram previamente separadas em resina catiônica forte (DOWEX 50W-x'2) na forma ácida. Uma alíquota do ácido fosfórico foi diluída com água e percolada na coluna catiônica. No eluído foi feita a análise gra

vimétrica do sulfato por adição de cloreto de bário, filtração, lavagem e pesagem do sulfato de bário.

c. Determinação de fluoreto

As análises de fluoreto foram feitas usando-se eletrodo sensível a fluoreto(4). Após separação prévia dos interferentes metálicos por troca iônica e calibração dos eletrodos sensível a fluoreto e de referência com soluções padrões, misturam-se volumes iguais de solução amostra e TISAB, sob agitação constante e mediu-se a concentração de fluoreto na solução. O analisador de íons utilizado neste trabalho dá a resposta direta em $\mu\text{g/ml}$. Este não exclui a possibilidade da construção da curva de calibração. Esta curva, com várias concentrações de fluoreto, deve ser linear dentro das condições de trabalho.

ESTUDO DO MÉTODO

As condições aplicadas ao cromatógrafo de íons para a determinação de fosfato e outros ânions encontram-se na tabela III.

Tabela III - Condições aplicadas ao cromatógrafo de íons para a determinação de ânions em H_3PO_4

Eluente:	NaHCO_3 0,001 + Na_2CO_3 0,0024M
Pressão da bomba:	500 PSI
Fluxo:	138 mL/h
Colunas analíticas:	pré-cóluna: 3 X 50mm, n° 30825 separadora aniônica: 3X250mm, n° 30827
Coluna supressora:	6 X 100 mm, n° 30828
Sensibilidade do detector:	escala variável de 1 a 30 μMHO
Volume de injeção:	100 μL
Solução regenerante:	H_2SO_4 1M
Velocidade do papel do registrador:	0,5cm/min
Ajuste da sensibilidade do registrador:	100mV a 5V

Um cromatograma característico de fosfato é apresentado na figura 1.

Aplicando-se essas condições estudou-se a linearidade e a reprodutibilidade do método para a determinação de PO_4^{3-} e verificou-se o comportamento de outros ânions na presença de H_3PO_4 .

a. Linearidade

A partir da solução de H_3PO_4 P.A. de concentração conhecida, prepararam-se padrões de diferentes concentrações. Cada uma dessas soluções foi injetada no cromatógrafo e o pico característico do PO_4^{3-} foi registrado. A quantificação foi feita usando-se a altura do pico. As curvas de calibração apresentadas nas figuras 2 e 3 foram obtidas traçando-se a altura do pico em função da concentração do PO_4^{3-} .

b. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade da determinação de PO_4^{3-} pelo cromatógrafo de íons foi estudada por meio de 7 análises paralelas de uma amostra de H_3PO_4 , depois de diluído. O resultado foi de $52,5 \pm 1,2$ μg de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{mL}$. Isto é, um desvio padrão relativo de 2,3%.

c. Comportamento de ânions em Ácido Fosfórico

Preparam-se soluções padrões de H_3PO_4 às quais se adicionaram quantidades conhecidas dos íons de interesse (F^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) próximas daquelas encontradas nos ácidos fosfóricos industriais. As soluções foram diluídas com água destilada e injetadas no cromatógrafo de íons. Para verificar se ocorria alguma influência devido à alta concentração de PO_4^{3-} no tempo de retenção dos íons e na altura dos picos, estudou-se cada íon separadamente. Os resultados estão na tabela IV.

A figura 4 representa o cromatograma de uma amostra contendo F^- e SO_4^{2-} em ácido fosfórico P.A. diluído. Observou-se, além de uma boa resolução dos picos, que a alta concentração de fosfato não interfere na análise quantitativa dos íons.

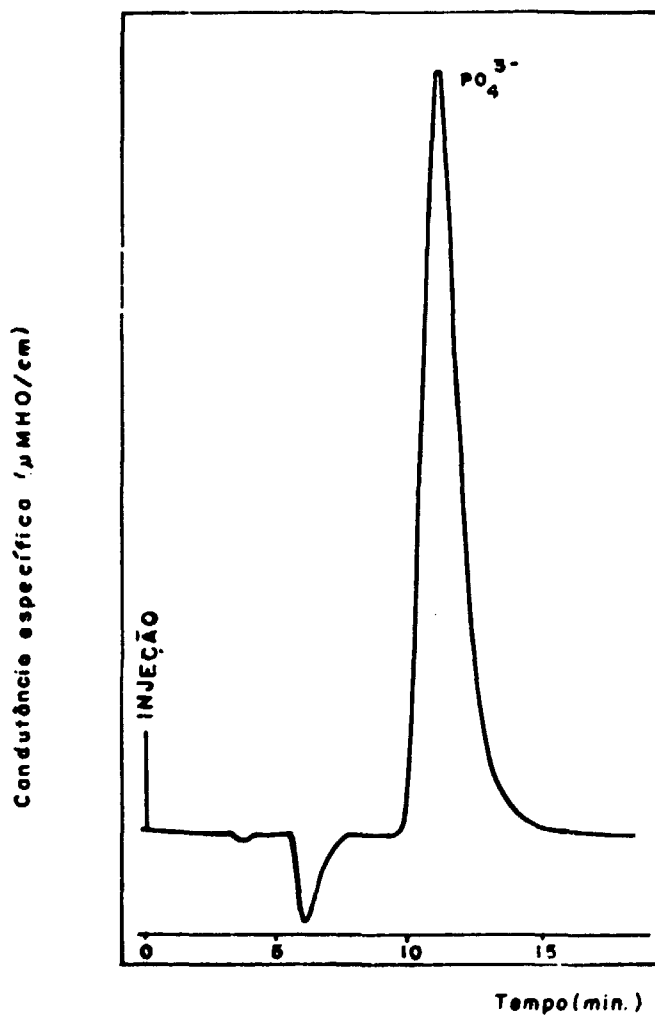


FIGURA 1 - Cromatograma do H_3PO_4 (P.A)

Condições :

Detector : escala - 10 μMHO

Ajuste de sensibilidade do registrador : 1V

Concentração : 52,5 $\mu\text{g H}_3\text{PO}_4/\text{mL}$

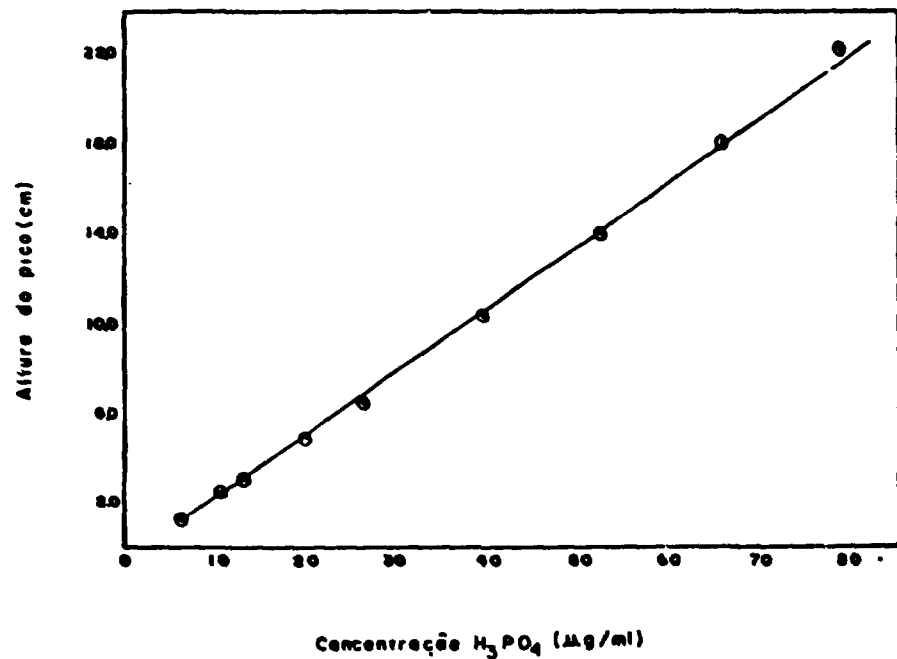


FIGURA 2 - Curva de calibração do H_3PO_4
 por Cromatografia de íons
 Condições : Detector : escala 10 μMHO
 Ajuste de sensibilidade do registrador: 1V

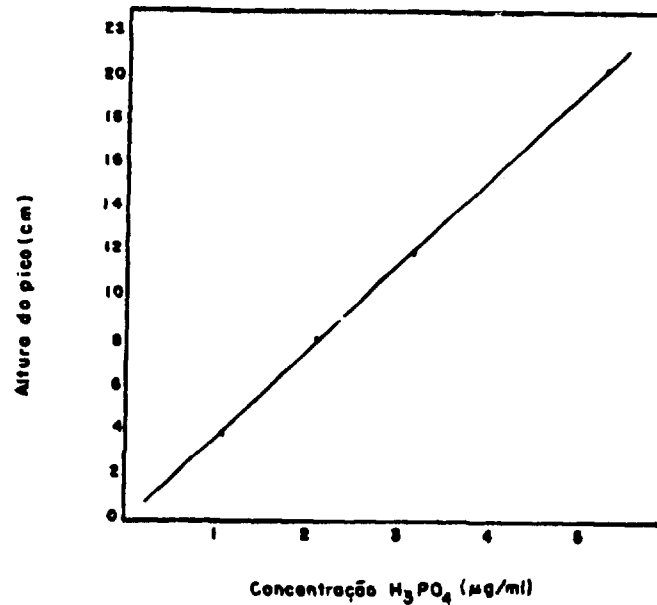


FIGURA 3 - Curva de calibração do H_3PO_4
 Condições : Detector: escala 1 μMHO
 Ajuste de sensibilidade do regis-
 trador : 1V

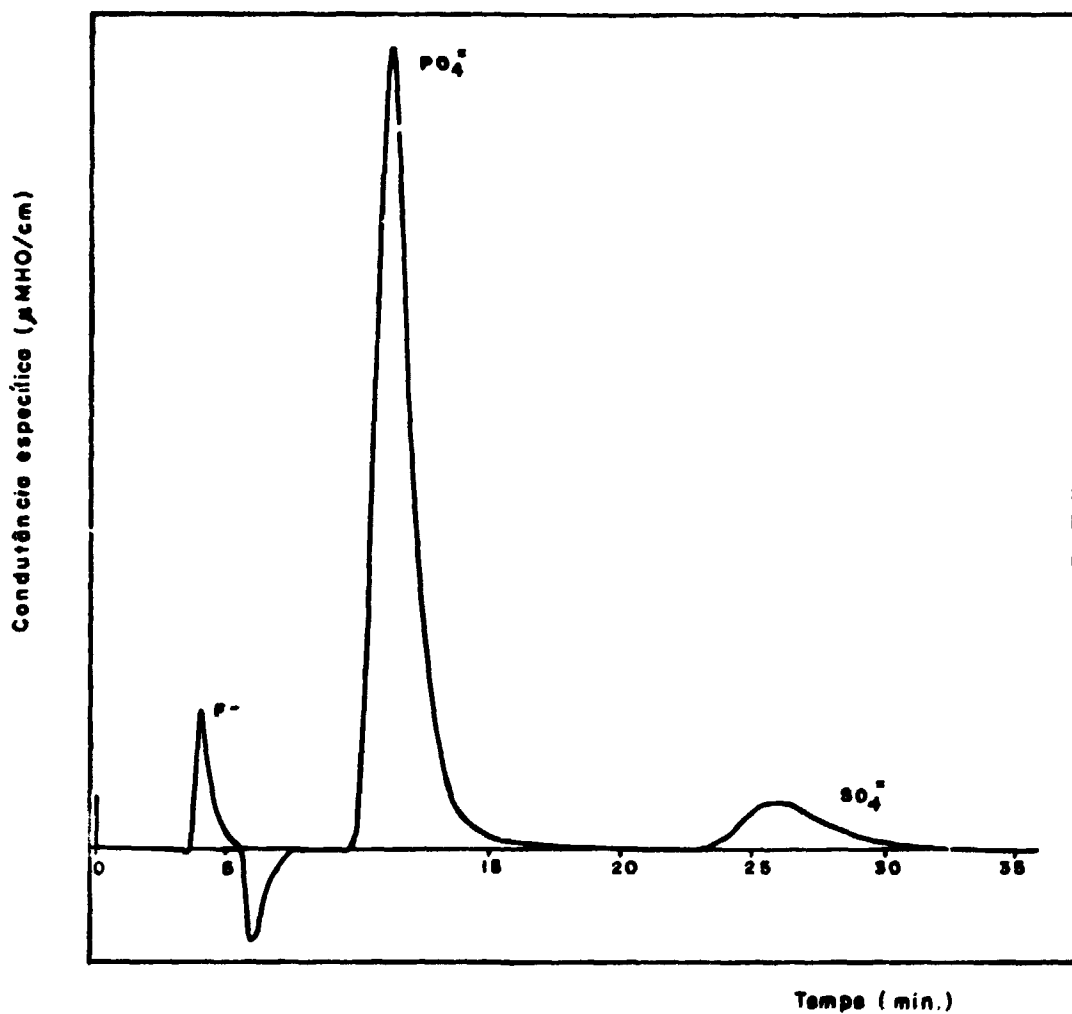


FIGURA 4 - Cromatograma de uma amostra Padrão

Condições : FS. 10; 1V

Concentrações : Fluoreto : 0,97 $\mu\text{g/mL}$

Fosfato : 52,5 $\mu\text{g/mL}$

Sulfato : 3,6 $\mu\text{g/mL}$

Prepararam-se soluções contendo concentrações conhecidas dos íons F^- e SO_4^{2-} às quais foram adicionadas massas crescentes de PO_4^{3-} . Essas soluções foram injetadas no cromatógrafo de íons para verificar se uma relação mássica entre os íons PO_4^{3-} e os demais ânions interferia nos resultados. Obtiveram-se os resultados relacionados na tabela V.

Tabela IV - Determinação de ânions em presença de fosfato. Ácido fosforico : 52 mg/L.

F^- ($\mu\text{g/mL}$)		SO_4^{2-} ($\mu\text{g/mL}$)		NO_3^- ($\mu\text{g/mL}$)	
esperado	encontrado	esperado	encontrado	esperado	encontrado
0,40	0,45	4,00	4,17	1,00	0,97
1,00	1,12	8,00	8,30	2,00	2,26
1,60	1,81	10,00	10,05	4,00	4,52
2,00	2,07	20,00	19,50	5,00	5,90
4,00	4,15	40,00	43,60	10,00	10,80

Tabela V - Influência da concentração do H_3PO_4 na determinação direta de fluoreto e sulfato.

PO_4^{3-} $\mu\text{g/mL}$	F^-		SO_4^{2-}	
	esperado ($\mu\text{g/mL}$)	encontrado ($\mu\text{g/mL}$)	esperado ($\mu\text{g/mL}$)	encontrado ($\mu\text{g/mL}$)
105,0	2,00	2,12	40,00	41,30
272,5	2,00	2,09	40,00	42,90
272,5	4,00	4,10	40,00	42,50
1050,0	4,00	3,90	40,00	39,20
2100,0	4,00	4,09	40,00	46,30

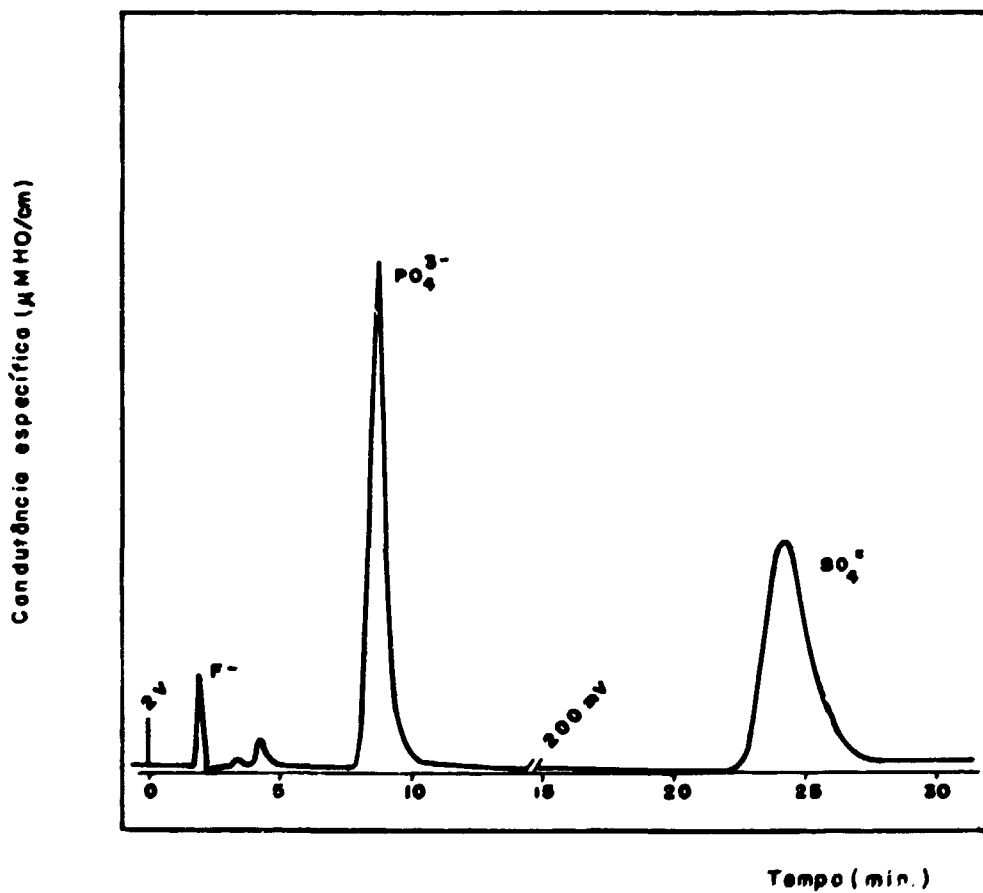


FIGURA 5 - Cromatograma do H_3PO_4 industrial com separação prévia em coluna catiônica.

ANÁLISE DE ÁCIDO FOSFÓRICO INDUSTRIAL

Uma vez verificada a possibilidade da determinação de ou tros ânions em presença de considerável excesso de PO_4^{3-} , passou se a estudar a determinação em ácido fosfórico industrial.

Na tabela VI apresentam-se os resultados de uma análise de fluoreto, sulfato em ácido fosfórico industrial. Fez-se diluição da amostra da ordem de 2×10^3 , injetou-se no I.C. e determinou-se a concentração de cada um dos ânions por seus picos característicos. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por métodos clássicos.

Pelos resultados pode-se observar que ocorre uma perda nas determinações. Essa perda pode ser atribuída a dois fatores :

(1) formação de complexos entre os ânions e os cátions presentes (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , UO_2^{2+} e Ti^{4+}); 2) perdas na diluição do H_3PO_4 , quando ocorre uma precipitação provavelmente de fosfatos de cálcio, ferro, titânio e alumínio e também de silicatos.

Em vista dessas perdas, torna-se necessária a eliminação dos cátions interferentes. Para esta finalidade usaram-se dois métodos : separação em coluna de troca iônica e complexação com EDTA.

1. Separação dos cátions por troca iônica

Usou-se uma coluna de vidro com diâmetro de 8mm contendo cerca de 10 mL de resina Dowex 50W - X12, condicionada com HCl 4M e lavada com água destilada. Percólaram-se 10 mL de ácido fosfórico numa vazão de aproximadamente 1 mL/min, após a diluição do ácido com água destilada, recolhendo-se o efluente e a lavagem em balão volumétrico de 50 mL.

Os ânions foram determinados nesta solução por cromatografia de íons. Na tabela VI apresentam-se os resultados obtidos para a análise de ácido fosfórico industrial pelo método clássico. Na figura 5 apresenta-se o cromatograma obtido numa dessas análises.

2. Complexação com EDTA

Para se estudar o comportamento do EDTA no sistema de separação injetou-se uma solução de EDTA (diluído 1:10) no cromatografo de íons (figura 6).

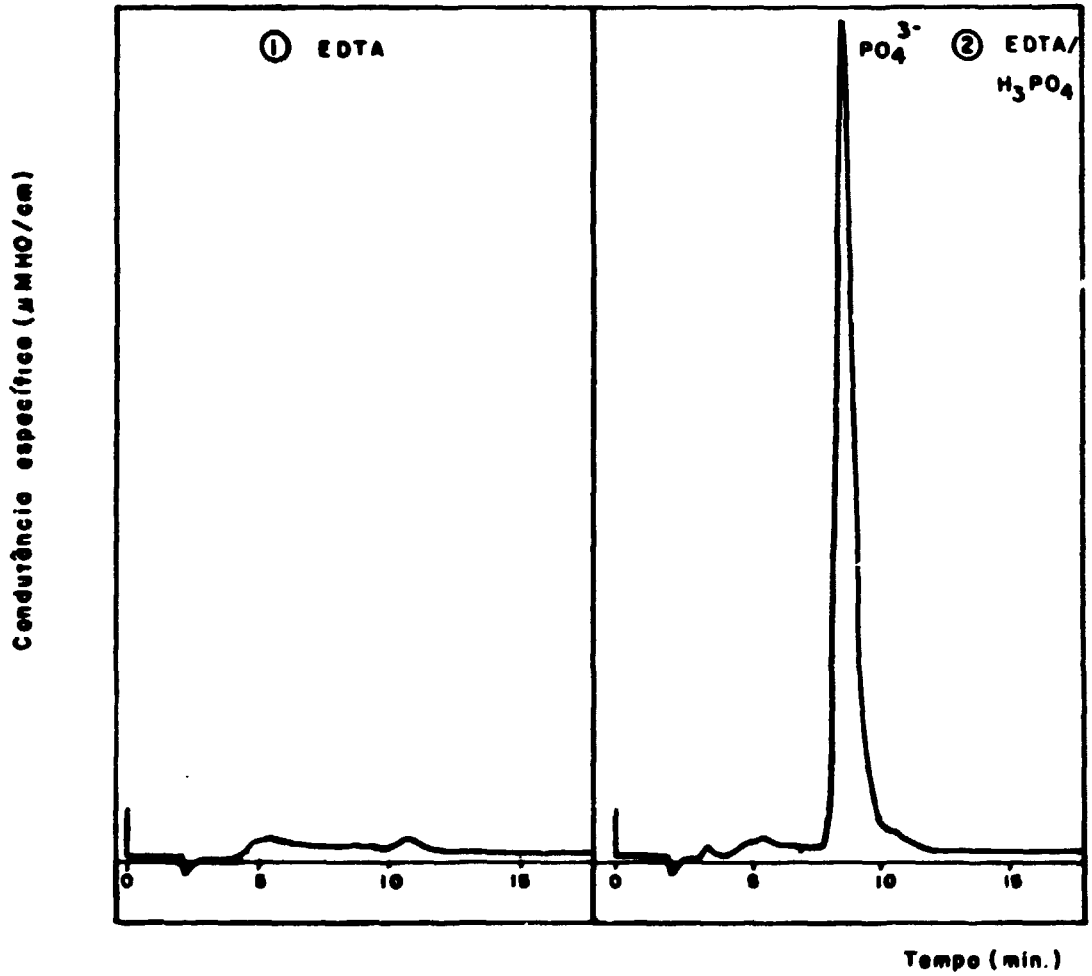


FIGURA 6 - Cromatograma do EDTA e EDTA + H₃PO₄
Amostra : 1-EDTA
2-EDTA/H₃PO₄ (52,5 μg H₃PO₄/mL)
encontrado : 51,9 μg H₃PO₄/mL

A seguir preparou-se uma solução contendo os cátions em concentrações semelhantes àqueles presentes no H_3PO_4 industrial. A 1 mL desta solução adicionou-se 1 mL de H_3PO_4 P.A., água destilada, e o dobro da massa de EDTA que seria suficiente para complexar os cátions presentes. Uma alíquota dessa solução foi diluída com água destilada de modo a se obter uma concentração de aproximadamente $250 \mu g PO_4^{3-}/mL$. Esta solução foi usada para a análise no cromatógrafo de íons.

Aplicação

Visto que o EDTA parece não interferir nas análises dos ânions, este complexante foi usado na análise de ácido fosfórico industrial. Diluiu-se 1 mL de H_3PO_4 industrial com água destilada, adicionaram-se 0,9g de EDTA e levou-se o volume a 250 mL. Uma vez complexados os cátions, pipetou-se uma alíquota e fez-se nova diluição de maneira a ter uma concentração de PO_4^{3-} de 200 a 300 $\mu g/mL$. Esta solução analisada por meio do cromatógrafo de íons. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela VI.

Analisaram-se vários lotes de ácido fosfórico para comparar a eficiência dos dois métodos que permitem eliminar a interferência dos cátions. As mesmas amostras foram analisadas pelos métodos convencionais. Todos os resultados obtidos nesse conjunto de análise estão relacionados na Tabela VII e representam o valor médio de duas análises paralelas.

Tabela VI - Determinação de ânions em ácido fosfórico industrial por cromatografia de íons. Número de análises : 7

	(1) IC (g/L)	(2) TI/IC (g/L)	(3) EDTA/IC (g/L)	métodos clássicos (g/L)
F-	6,25 ± 0,32	8,47 ± 0,32	8,09 ± 0,29	8,00
SO ₄ ⁼	28,70 ± 0,1	32,64 ± 1,40	35,80 ± 0,77	36,85
H ₃ PO ₄	4,80 ± 0,3M	5,33 ± 0,17M	5,49 ± 0,13M	5,4M

(1) Determinação direta por cromatografia de íons

(2) Separação prévia dos cátions por troca iônica

(3) Separação prévia dos cátions por complexação com EDTA

Tabela VII - Comparação entre os diferentes métodos estudados para a determinação da concentração de H_3PO_4 e de F^- e SO_4^{2-} em ácido fosfórico industrial.

Amostra	F^- (g/L)				SO_4^{2-} (g/L)			P_2O_5 (%)		
	I.C.		E.S.		I.C.			I.C.		
	T.I.	EDTA	T.I.	EDTA	T.I.	EDTA	GRAVIMÉTRICO	T.I.	EDTA	VOLTAMÉTRICO
3B	8,5	8,1	8,0	8,7	32,6	35,8	36,8	29,0	29,8	29,4
3C	8,0	7,7	7,2	7,2	24,6	30,8	27,8	29,5	28,9	29,3
4A	8,7	8,3	7,6	8,0	20,9	26,8	21,4	29,8	29,7	30,3
4B	9,0	9,0	9,0	8,7	20,3	27,2	20,8	30,2	32,1	29,2
5A	9,2	8,7	8,3	8,6	29,0	29,4	31,4	27,6	27,4	29,0
5B	9,3	9,2	8,8	8,7	16,0	20,7	18,3	27,9	28,5	29,8
5C	8,4	9,3	7,6	8,1	26,4	32,9	28,9	28,1	32,7	29,8

Obs: Métodos de separação : T.I. (troca iônica)

Métodos de complexação : EDTA

Métodos de determinação : I.C. cromatografia de íons

E.S. eletrodo seletivo de fluoreto

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Conforme os resultados relacionados na tabela V, verifica-se que é possível a determinação dos íons F^- e SO_4^{2-} em presença de elevada concentração de íons PO_4^{3-} , por meio do cromatógrafo de íons. Parece haver uma interferência da concentração dos íons PO_4^{3-} na determinação do SO_4^{2-} (tabela V), quando a relação entre as concentrações desses íons é de 50:1, cerca de 3 vezes maior do que a relação existente no ácido fosfórico industrial, de acordo com a tabela II.

A aplicação do método em amostras de ácido fosfórico industrial mostrou, porém, a presença de interferências, conforme os resultados relacionados na tabela VI. Uma comparação dos resultados obtidos por métodos clássicos faz supor que os ânions estejam parcialmente complexados, não sendo possível, portanto, uma análise direta da amostra. Os dois métodos propostos para a separação dos cátions foram eficientes. Os resultados relacionados na tabela VI mostraram que a análise, após separação dos cátions por troca iônica, apresenta maior concordância com os valores reais, admitindo-se corretos os resultados obtidos pelos métodos convencionais. Na tabela VI apresentam-se também os resultados obtidos após complexação com EDTA, verificando-se uma reprodutibilidade e uma boa concordância com os resultados obtidos por outros métodos.

Na tabela VI comparam-se os resultados obtidos em várias amostras de ácido fosfórico quando se usa a cromatografia de íons e métodos convencionais. Observa-se uma boa concordância entre os resultados obtidos com o eletrodo seletivo de fluoreto e os resultados obtidos com o cromatógrafo de íons, qualquer que seja o método usado para a separação dos cátions. Na determinação dos íons SO_4^{2-} verifica-se uma tendência de os resultados serem mais baixos quando se usa uma separação dos cátions por troca iônica. Por outro lado, os resultados obtidos por cromatografia de íons para SO_4^{2-} após complexação dos cátions com EDTA são mais altos do que os resultados obtidos por gravimetria. Essa discrepância entre os resultados pode ser atribuída à formação de um precipitado quando se dilui o ácido fosfórico industrial. Esse precipitado pode ser constituído por fosfato de cálcio, alumínio ou outros cátions presentes e pode haver também, paralelamente,

a formação de sulfatos insolúveis. Como as análises gravimétricas também foram feitas após separação dos cátions por troca iônica, os resultados baixos seriam justificados e pode-se concluir que a complexação dos cátions com EDTA é um método que permite resultados mais exatos, porque não ocorrem perdas.

Em relação ao fator tempo, pode-se concluir que o uso do cromatógrafo de íons permite obter resultados com maior rapidez devido à simplicidade do método e a possibilidade de analisar simultaneamente todos os ânions de interesse. O tempo necessário para uma análise, incluindo a complexação com EDTA ou a separação dos cátions por troca iônica é de aproximadamente 30 minutos.

Referências bibliográficas

1. BIETO, A.M. Obtenção de concentrados de urânio a partir de fontes não convencionais. In: CAPACITACIÓN en análisis de minerales y concentrados de urânio, curso inter regional realizado em Madrid, Junta de Energia Nuclear, 10 mayo - 18 junio, 1982.
2. EGUILUZ, J.C.P.; BELLOD, R.P.; CELLINI, R.F. Determinación de fosforo em minerales de urânio y soluciones procedentes de su beneficio. Madrid, Espana, Junta de Energia Nuclear, 1961. (JEN-147).
3. HURST, F.J.; CROUSE, D.J.; BROWN, K.B. Recovery of uranium from wet process phosphoric acid. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 11(1) : 122-8, 1972.
4. PIRES, M.A.F. & ABRÃO, A. Uso de eletrodos seletivos no controle de materiais nucleares. In: ELETROQUIMICA e Eletroanalítica, anais do 4º simpósio brasileiro, realizado em São Carlos, 1984. São Carlos, São Carlos, UFSCAR, 1984. p.337-42.
5. SEQUEIRA, F.M.C. & ABRÃO, A., Determinação de urânio em materiais fosfatados por polarografia de gota pendente. In: ELETROQUIMICA e eletroanalítica: anais do 3º simposio brasileiro, realizado em São Carlos, 4 e 7 abril 1982. São Carlos, São Paulo, UFSCAR, 1982. v.1, p.251-9.
6. FERREIRA, J.B.C.; CARVALHO, F.M. S.; ABRÃO, A. Separação de urânio e outros metais em ácido fosfórico comercial por troca iônica e determinação voltamétrica do urânio. São Paulo, IPEN/CNEN/SP, nov. 1985(IPEN-Pub-88); (apresentado no 24º Congresso Brasileiro de Química, 10-15 out., 1983, São Paulo).