

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

SEPARAÇÃO DE URÂNIO E OUTROS METAIS EM ÁCIDO FOSFÓRICO
COMERCIAL POR TROCA IÔNICA E DETERMINAÇÃO
VOLTAMÉTRICA DO URÂNIO

João Batista Chaves Ferreira, Fátima Maria Sequeira de Carvalho e Alcídio Abrão

PUBLICAÇÃO IPEN 88

NOVEMBRO/1985

SAO PAULO

ISSN 0101-3084

PUBLICAÇÃO IPEN 88

NOVEMBRO/1985

**SEPARAÇÃO DE URÂNIO E OUTROS METAIS EM ÁCIDO FOSFÓRICO
COMERCIAL POR TROCA IÔNICA E DETERMINAÇÃO
VOLTAMÉTRICA DO URÂNIO**

João Batista Chaves Ferreira, Fátima Maria Sequeira de Carvalho 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

B11.10

ION EXCHANGE

PHOSPHORIC ACID

URANIUM

VOLTAMETRY

SEPARAÇÃO DE URÂNIO E OUTROS METAIS EM ÁCIDO FOSFÓRICO COMERCIAL POR TROCA IÔNICA E DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO URÂNIO^(*)

João Batista Chaves Ferreira, Fátima Maria Sequeira de Carvalho e Alcídio Abrão

RESUMO

Faz-se separação dos cátions presentes no ácido fosfórico comercial por simples diluição e percolação em resina catiônica forte. Urânio, cálcio, magnésio, manganês, ferro e alumínio são quantitativamente retidos e podem ser detectados ou determinados após eluição completa com HCl 6 M. Titânio e zircônio são parcialmente retidos.

Especialmente para a separação e determinação do urânio faz-se sua retenção seletivamente na resina, percolando-se o ácido fosfórico em meio EDTA, lavagem com água e eluição com ácido clorídrico. Determina-se o urânio por voltametria utilizando-se um eletrodo de gota pendente de mercúrio.

SEPARATION OF URANIUM AND OTHER METALS FROM COMMERCIAL PHOSPHORIC ACID BY ION-EXCHANGE AND VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF URANIUM

ABSTRACT

The separation of metals from crude commercial phosphoric acid is achieved by simple dilution and percolation through a strong cationic ion exchanger. Uranium, calcium, magnesium, manganese, iron and aluminum are quantitatively fixed by the exchanger and can be detected or analysed after their complete elution with 6 M HCl. Titanium and zirconium are only partially retained.

Specially for its separation and determination uranium is retained selectively by the resin from the phosphoric acid-EDTA solution, the column is washed with water and then eluted with hydrochloric acid. Uranium is analyzed by voltametry with the hanging drop mercury electrode.

INTRODUÇÃO

O urânio encontra-se presente nos fosfatos naturais como resultado da substituição do cálcio (II) pelo urânio (IV)⁽¹⁾, com teores em urânio de até 300 ppm. As rochas fosfatadas constituem-se assim em importante fonte de urânio^(4,10,12).

(*) XXIV Congresso Brasileiro de Química, 10 a 15 outubro de 1983, São Paulo - S.P.

Basicamente o consumo de rochas fosfatadas é como fertilizantes, havendo necessidade de pré-
via solubilização com ácidos minerais fortes para transformá-las em compostos mais solúveis⁽⁹⁾. A lixí-
via resultante contém o conjunto de metais originalmente presentes no minério, incluindo-se o urânio.
Recuperar o urânio nessa lixívia, como subproduto, torna-se economicamente viável face à demanda de
fertilizantes fabricados pelo ataque dos fosfatos naturais com ácidos minerais.

Os Laboratórios do Departamento de Engenharia Química do IPEN dispõem de métodos para
a determinação rotineira de urânio em lixivias fosfáticas, tanto por espectrofotometria de absorção mole-
cular com Arsenazo-III⁽⁶⁾, como por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio⁽⁸⁾. Am-
bos determinam o urânio após sua separação com fosfato de tri-n-butila 10% éter de petróleo.

Neste trabalho estudou-se uma alternativa muito simples para a separação de urânio e dos outros
metais que o acompanham no ácido fosfórico comercial.

Levou-se em conta a complexidade que a matriz como ácido fosfórico comercial apresentou,
pela presença de ânions como sulfato, fluoreto, matéria orgânica, especialmente ácidos úmicos, e vários
cátions como ferro, alumínio, titânio e cálcio, entre outros. Considerou-se ainda a forte interação entre
o cátion UO_2^{++} e o ácido fosfórico bem como a formação de fosfatos insolúveis, fosfatos complexos e
colóides.

O método, que usa resina catiônica, possibilita a posterior determinação do urânio diretamente
no eluído por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio e, também, a determinação dos
outros metais em ácido fosfórico impuro.

PARTE EXPERIMENTAL

Técnica de Medida

Voltametria com Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio: - A técnica utiliza, como eletrodo
de trabalho, uma pequena gota de mercúrio, presa a um tubo capilar, de fácil reprodução devido a um
micrômetro ao qual o capilar é incorporado, podendo-se controlar sua área com muita precisão. Como
eletrodo de referência utilizou-se o Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) e como eletrodo auxiliar
um fio de platina. A célula e o sistema de tratamento de nitrogênio foram descritos anteriormente⁽⁸⁾.

Equipamento

pHmetro Micronal Modelo 8-274.

Polarógrafo Modelo 174 Princeton Applied Research (PAR).

Registrador Omniographic, série 200 Houston Instrument.

Reagentes

Solução Padrão de Urânio: Preparou-se uma solução padrão de sulfato de urânio em
 H_2SO_4 1 M com concentração igual a 0,50 g U.L., a partir do óxido U_3O_8 , obtido por calcinação do
Duranato de Amônio (DUA) nuclearmente puro produzido no IPEN.

Sal Dissódico de EDTA: Preparou-se uma solução 0,01 M, dissolvendo-se o sal em água des-
tilada.

Cloreto de Hidroxilamina: Preparou-se uma solução 10% (m/V), dissolvendo-se o sal em água
destilada.

Ácido Sulfúrico 1 M: – Preparou-se pela adição cuidadosa de 56 mL do ácido concentrado em água destilada, resfriando-se solução e completando-se o volume a 1 L.

Materiais

Solução Sintética de Ácido Fosfórico: – Preparou-se a partir dos dados obtidos em nossos laboratórios⁽⁷⁾ e de Hurst⁽⁵⁾, com a seguinte composição:

Sulfato	37 g/L
Fosfato	5 – 6 M
Fluoreto	9 g/L
Ferro	11 g/L
Urânio	60 mg/L

Ácido Fosfórico Industrial: Usou-se um ácido fosfórico comercial produzido no País, por tratamento da rocha fosfatada com ácido sulfúrico. Esse ácido, muito impuro, contém quantidade apreciável de matéria orgânica, além de vários elementos, entre eles cálcio, manganês, urânio, ferro, titânio, silício, fluoreto, cromo, vanádio e alumínio. O ácido foi fornecido pela ARAFERTIL e é proveniente da Apatita de Araxá, encontrando-se com teor aproximado de 30% em P_2O_5 .

Resina de Troca Iônica: Usou-se resina catiônica forte DOWEX 50W-X12, 50-100 mesh, na forma hidrogênio. A resina foi regenerada com HCl 6 M e depois lavada com água desionizada até eliminação completa do ácido. Trabalhou-se com leitos de resina de 43 mm e 110 mm, acondicionados em colunas de plástico de 8,6 mm de diâmetro interno e em coluna de vidro de 6 mm de diâmetro interno, respectivamente.

Procedimento A

Retenção de Urânio e Outros Metais em Resina por Simples Diluição

Inicialmente estudou-se a retenção do urânio em resina catiônica forte por simples diluição do ácido fosfórico e percolação na resina. Fez-se a diluição 1:100 com água, resultando uma solução aproximadamente 0,05 M em H_3PO_4 , adicionando-se, a seguir, ácido nítrico suficiente para se ter uma concentração final 0,3 M em HNO_3 . Esta acidificação é necessária para evitar a hidrólise com o aparecimento de precipitado, especialmente fosfato de titânio.

Percola-se essa solução na resina e lava-se, em seguida, a coluna com 50 mL de água desionizada. No efluente podem ser determinados os ânions fluoreto, sulfato e, especialmente, o próprio fosfato por cromatografia de íons⁽⁷⁾.

Eluem-se os cátions com 10 mL de HCl 6 M. No eluído determina-se o urânio por voltametria de gota pendente de mercúrio, após a separação com TBP 10% – éter de petróleo⁽⁸⁾.

Procedimento B

Para se evitar a formação de precipitado pela diluição do ácido e se ter uma fixação seletiva do urânio na resina catiônica fez-se a complexação dos cátions com EDTA.

Adiciona-se 1 mL do ácido fosfórico comercial a 50 mL de EDTA 0,01 M, em um copo de 100 mL. Aquece-se esta solução durante 40 - 60 minutos em banho-maria à temperatura aproximada de 70°C. Em seguida resfria-se e percola-se na resina com vazão de 0,5 - 0,8 mL/min. Lava-se a coluna com 50 mL de água destilada e elui-se o urânio com 10 mL de HCl 6 M. Evapora-se o eluído para a eliminação do HCl e adicionam-se ácido sulfúrico suficiente para tornar a solução final 1 M em H₂SO₄ e algumas gotas de solução de cloreto de hidroxilamina. Aquece-se a solução durante 10 minutos para reduzir algum ferro eluído juntamente com o urânio, esfria-se e transfere-se para balão volumétrico de 25 mL, completando-se o volume com água.

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO URÂNIO

À célula polarográfica adicionam-se 5 mL de H₂SO₄ 1 M (eletrólito suporte) e 2 mL da solução a analisar, a qual deve conter no mínimo 0,10 µg/mL de urânio. Borbulha-se nitrogênio durante 3 minutos. Retira-se o tubo borbulhador, mantém-se a atmosfera de nitrogênio durante o registro da curva corrente X potencial.

Para a determinação voltamétrica varre-se o potencial de 0,0 a -0,3 V x ECS. Escolheu-se o método de adição padrão para a determinação do urânio. Assim, após registrado o primeiro voltamograma, adiciona-se 0,01 mL de solução padrão 0,5 g U/L, registrando-se a segunda curva. Traça-se o gráfico com três adições de padrão. Para cada registro coloca-se nova gota de mercúrio, todos com a mesma área controlada pelo parafuso micrométrico. Mede-se graficamente o valor da corrente para cada polarograma, prolongando-se a linha de base e traçando-se uma perpendicular ao eixo potencial.

RESULTADOS

Na Figura 1 apresentam-se os voltamogramas para a determinação de urânio utilizando-se o eletrodo de gota pendente de mercúrio.

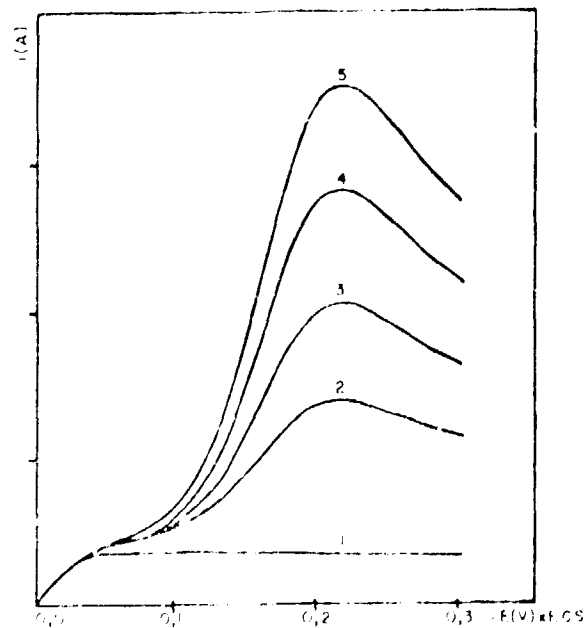


Figura 1 Determinação de Urânio por Voltametria de Gota Pendente. Método da Adição Padrão.

1. Eletrólito Suporte
2. Amostra
- 3, 4 e 5. Adições de Padrão

Analisaram-se quatro amostras diferentes de ácido fosfórico, obtendo-se os seguintes resultados:

(1) - $(56,8 \pm 5,7) \mu\text{g U/mL}$

(2) - $(54,7 \pm 4,1) \mu\text{g U/mL}$

(3) - $(43,1 \pm 4,3) \mu\text{g U/mL}$

(4) - $(39,3 \pm 2,4) \mu\text{g U/mL}$

A precisão do método pode ser avaliada pelo valor do desvio padrão relativo, correspondente a sete grupos de análise. Verificou-se um erro do método não superior a 10%.

DISCUSSÃO

A separação e determinação de analitos em ácido fosfórico comercial é uma tarefa difícil. Especialmente o urânio, nosso interesse maior, tem sua separação dificultada pela presença, no ácido fosfórico comercial, de matéria orgânica (ácidos húmicos e outras espécies), fluoreto e sulfato de um lado, e por elementos como titânio, zircônio e vanádio, de outro. O próprio fosfato, atuando como ligante na formação de complexos solúveis e de precipitados com os analitos nele contido, é um fator complicante. Há pouca literatura concernente ao assunto.

Inicialmente a pesquisa foi orientada para a retenção do cátion UO_2^{2+} numa resina catiônica forte, o que, de imediato, forçou a uma diluição do ácido fosfórico. Os primeiros ensaios indicaram que o urânio-VI poderia ser retido pela resina a partir de uma diluição 1:20 (H_3PO_4 0,25 M), podendo-se trabalhar com segurança com um fator de diluição de 50 a 100 (H_3PO_4 0,1 a 0,05 M). Com uma diluição tão elevada tem-se aumento de pH e hidrólise, aparecendo, em consequência, precipitação. O precipitado contém titânio, zircônio e ferro, na forma de seus fosfatos, correndo-se o risco de ele arrastar o próprio urânio, na forma de fosfato de urânio. Para evitar este inconveniente acidificou-se a solução para se ter uma concentração final 0,3 M em HNO_3 , evitando-se assim a formação do precipitado. Percolando-se esta solução na resina catiônica retém-se quantitativamente o urânio, cálcio, magnésio, alumínio e manganês, passando no efluente apenas traços de Fe-III, titânio e zircônio, estes dois últimos apenas parcialmente fixados pela resina. Fez-se a eluição total de todos os cátions com HCl 6 M, separando-se depois o urânio por extração com fosfato de tri-n-butila (TBP) para a determinação voltamétrica⁽⁸⁾. Este procedimento permite a retenção de vários metais na resina facilitando a determinação de ânions, entre eles fluoreto, sulfato e, especialmente, o próprio fosfato por cromatografia de íons⁽⁷⁾. Ainda com o objetivo de fixar o urânio na resina, mas procurando evitar o inconveniente da fixação conjunta de outros cátions, especialmente ferro, titânio e zircônio, adicionou-se ácido fosfórico à solução de EDTA, provocando-se a formação de complexos solúveis e estáveis. Com este artifício reteve-se seletivamente o urânio acompanhado de traços de ferro. Demonstrou-se que a retenção do urânio é, nestas condições, quantitativa, não formando complexos aniônicos com o EDTA ou com o ácido fosfórico. A diluição na presença de EDTA dispensa a adição de ácido nítrico, não ocorrendo precipitação.

Em geral, os complexos de EDTA com metais tri e tetravalentes são estáveis mesmo em pH 1.^(1,3) Ferro-III, macrocomponente no ácido fosfórico comercial, forma complexos de elevada constante de estabilidade ($\log K = 25,1$) com EDTA^(10,11).

Por outro lado, o cátion UO_2^{2+} forma apenas complexos catiônicos com o íon fosfato, prevalecendo as espécies UO_2^{2+} e $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ na concentração de ácido fosfórico usada para a retenção do urânio na resina catiônica⁽¹¹⁾. Tem-se, assim, um conveniente sistema para a separação do urânio em resina catiônica, passando no efluente a maioria dos metais presentes no ácido fosfórico comercial. Com o ácido fosfórico sintético estudou-se o comportamento da retenção do urânio na faixa de pH 1-3. Verificou-se que abaixo de pH 2 a retenção do urânio foi quantitativa na presença de EDTA, não havendo,

porém, separação total do ferro. Em pH maior que 2 o ferro é totalmente separado no efluente, mas à medida que sobe o pH, o urânio é eluído. Neste estudo acompanhou-se o comportamento do urânio por observação da fluorescência emitida sob luz ultravioleta, pela espécie formada entre o íon uranilo e o fluoreto de sódio⁽²⁾. A complexação de ferro e outros metais pelo EDTA é melhorada pelo aquecimento da solução. Para a separação quantitativa e seletiva do urânio escolheram-se, portanto, como condições ótimas: H_2PO_4 0,1 a 0,05, EDTA 0,01 M, pH 1-2, aquecimento a 70°C por 40-60 minutos. O único interferente encontrado junto com o urânio é ferro em quantidade de traços, que para a determinação voltamétrica foi reduzido com hidroxilamina.

O método polarográfico com eletrodo de gota pendente de mercúrio é muito sensível, podendo-se determinar urânio em soluções a partir de 10^{-7} M em urânio⁽⁸⁾.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALTSCHULER, Z. S. et alii. *The geochemistry of uranium in apatite and phosphorite*. 1955. (USGS professional paper 314-D).
2. BARNES, H. L. *Uranium prospecting*. New York, Dover, 1956.
3. FLASCHKA, H. A. *EDTA titrations*. London: Pergamon, 1959.
4. GONZAGA, M. & ABRÃO, A. *Aproveitamento de urânio como subproduto do fosforito do Nordeste brasileiro*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1976. (Publicação IEA-416).
5. HURST, F. J.; CROUSE, D. J.; BROWN, K. B. Recovery of uranium from wet process phosphoric acid. *Ind. Eng. Chem. Process Dev.*, 11:122-8, 1972.
6. NOBRE, J. S. M. *Separação e concentração de urânio por cromatografia de extração: sistema U(VI)- H_2PO_4* . São Paulo, 1981. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
7. PIRES, M. A. F., ATALLA, I. T., ABRÃO, A. *Aplicação da cromatografia de íons para a determinação de fosfatos e de outros ânions em ácido fosfórico industrial*. (apresentado no Congresso bras. de Química realizado no Rio de Janeiro, 1984). (Separata).
8. SEQUEIRA, F. M. C. & ABRÃO, A. Determinação de urânio em materiais fosfatados por polarografia de gota pendente. In: *ELETRQUÍMICA e eletroanalítica, anais do 3º simpósio brasileiro, realizado em São Carlos 1982* p.251.
9. SHREVE, R. N. & BRINK JR., J. A. *Indústrias de processos*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980 p.217.
10. STEVENS, D. N. Uranium recovery from phosphoric acid. In: *URANIUM resource technology seminar*. Golden, Co. School of Mines, 1979.
11. THAMER, B. J. Spectrophotometric and solvent extraction studies of uranyl phosphate complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 79:4298-305, 1957.
12. URANIUM extraction from H_2PO_4 . A review. *Phosphorus & Potassium* (108): 20-3, July-Aug. 1980.
13. WELCHER, F. J. *The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid*. New York, Van Nostrand, 1958.