

BR87 15734

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO E CÁLCIO EM ALUMINA
GRAU NUCLEAR POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS

Emílio Carlos Bassinello Hespanhol, Maria Aparecida Faustino Pires e
Laura Tognoli Atalla

PUBLICAÇÃO IPEN 115

JULHO/1987

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO E CÁLCIO EM ALUMINA GRAU
NUCLEAR POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS**

**Emílio Carlos Bassinello Hespanhol, Maria Aparecida Faustino Pires e
Laura Tognolli Atalla**

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

MAGNESIUM

CALCIUM

ALUMINA

ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO E CÁLCIO EM ALUMINA GRAU NUCLEAR POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Emílio Carlos Bassinello Hespanhol, Maria Aparecida Faustino Pires e
Laura Tognoli Atalla

RESUMO

Descreve-se um método simples para a solubilização de alumina e separação de cálcio e magnésio da matriz por meio de uma coprecipitação inicial destes elementos com hidróxido férrico. Cálcio e magnésio são, a seguir, isolados do ferro empregando uma resina aniônica Dowex 1-X 10.

As análises de cálcio e magnésio são realizadas por meio da técnica de cromatografia de íons.

Nas operações realizadas com o objetivo de separar cálcio e magnésio da alumina foi obtido um rendimento de 100%. Obteve-se uma precisão de 6% nas determinações de magnésio e 10% nas de cálcio em amostras de alumina com menos de 0,02% de magnésio e menos de 0,08% de cálcio.

DETERMINATION OF CALCIUM AND MAGNESIUM IN NUCLEAR GRADE ALUMINA BY ION CHROMATOGRAPHY TECHNIQUE

ABSTRACT

A simple method for solubilization of alumina and separation of magnesium and calcium from alumina matrix was developed by initial coprecipitation of those elements with iron(III) hydroxide. Calcium and magnesium were later separated from iron chloride anionic complex in a Dowex 1-X 10 anionic exchange resin.

The ion chromatography technique was employed for the analysis of calcium and magnesium.

One hundred percent recovery for calcium and magnesium was obtained in their separation from alumina. A precision of 6% and 10% for magnesium and calcium, respectively, was obtained in alumina samples analysis which contain less than 0,02% of magnesium and less than 0,08% of calcium.

INTRODUÇÃO

A alumina sinterizada possui um grande potencial para aplicações nucleares devido às suas propriedades físicas, químicas e nucleares. Entre estas, destacam-se sua estabilidade química, baixa seção de choque de absorção de neutrons e boa resistência a danos por irradiação.

Em reatores de água leve pressurizada, tipo PWR, a alumina é utilizada como isolante térmico, na forma de pastilhas cilíndricas, colocadas nas extremidades das varetas do elemento combustível. Além de isolante térmico, as pastilhas de alumina evitam que as molas que sustentam as pastilhas de óxido de urânio entrem em contato com o combustível a altas temperaturas.

As especificações quanto aos limites permitidos para as impurezas nas pastilhas sinterizadas de alumina que se destinam para fins nucleares são bastantes rígidas, principalmente para os elementos que possam de alguma forma comprometer a integridade da pastilha ou o desempenho do combustível no núcleo do reator.

De acordo com as especificações da norma ASTM C 785 para pastilha de alumina grau nuclear, os teores máximos para cálcio e magnésio são, respectivamente, 0,3% e 1,0%.

Tornou-se necessário, portanto, estabelecer um método analítico para verificar se os teores de cálcio e magnésio estão dentro das especificações exigidas.

A maior dificuldade na análise da alumina é a sua dissolução porque, se calcinada a uma temperatura superior a 1000°C, torna-se difícil a sua solubilização por meio de ácidos ou agentes alcalinos, mesmo concentrados⁽⁸⁾. Der Walt e Strelow⁽¹³⁾ usaram uma mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico concentrados para dissolver alumina e separar posteriormente o magnésio. O trabalho não faz referência, porém, à temperatura de calcinação da alumina e à determinação de cálcio.

O método mais usual para solubilizar alumina é a fusão ácida com piro-sulfato de potássio⁽⁴⁾. Recentemente, desenvolveu-se a aplicação do aquecimento em forno de microondas para solubilização de materiais refratários com ácidos. Fisher⁽²⁾, por exemplo, usou essa técnica para solubilizar vários tipos de rochas. Segundo esse autor, o aquecimento com microondas permite uma dissolução mais rápida da amostra face aos efeitos de polarização na sua superfície, expondo sucessivamente novas camadas ao ataque ácido.

No presente trabalho, procurou-se aplicar esse tipo de dissolução, mas houve dificuldades quanto à vedação do recipiente de teflon que seria utilizado; por esse motivo, optou-se pela fusão com piro-sulfato de potássio.

Encontram-se vários métodos na literatura científica para separar magnésio e cálcio de alumínio^(1,3,6,10,11,12) quase todos se referem às separações realizadas em amostras sintéticas em que a desproporção entre as massas de cálcio e magnésio em relação ao alumínio não é tão grande quanto no caso de alumina com pureza superior a 95%.

Um método rápido para a separação de magnésio e cálcio é a coprecipitação com hidróxido férrico, precipitado com NaOH em pH 12. Segundo Marshall⁽⁷⁾, 2 mg de Fe(III) são suficientes para coprecipitar quantitativamente o magnésio e o cálcio. Com esse procedimento, eliminam-se o alumínio e o potássio proveniente do fundente. Posteriormente o Fe(III) pode ser separado por troca iônica, usando-se uma resina aniônica forte, em meio ácido clorídrico 6 M, de acordo com Kraus e Nelson⁽⁵⁾.

Uma vez obtida a solução de cloreto de magnésio e de cálcio, os dois elementos podem ser determinados por uma técnica analítica adequada como, por exemplo, a leitura direta com eletrodos seletivos. No presente trabalho usou-se a cromatografia de íons por ser uma técnica já desenvolvida e em uso rotineiro no nosso laboratório⁽⁹⁾.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

Cromatógrafo de íons, marca Dionex, modelo 10.

Reagentes e Materiais

Resina aniônica Dowex 1-X 10, 50 a 100 mesh.
 Coluna de vidro com diâmetro interno de 0,8 cm.
 Solução-padrão de Mg (1,000 g/L):

Dissolver 0,8363 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ em água destilada e completar o volume para 100 mL em balão volumétrico. A solução-padrão de magnésio foi valorizada por volumetria de complexação empregando-se o sal dissódico de EDTA.

Solução-padrão de Ca (1,000 g/L):

Dissolver 0,1399 g de CaO secado previamente em estufa a $120^\circ C$ por 4 horas, em 5 mL de HCl 6M, transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

Pirossulfato de potássio, p.a.
 Solução de NaOH 10 M
 Solução de NaOH 0,01 M
 Solução de Fe(III) a 1%:

Transferir 8,5 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com HCl 0,1 M.

PROCEDIMENTO

Transferir 6 mL de resina para a coluna de vidro. Percolar pela resina 20 mL de HCl 6M.

Transferir analiticamente cerca de 0,8g de amostra de Al_2O_3 e 13g de $K_2S_2O_7$ em um cadinho de platina. Fundir na chama de um bico de Mecker até perceber visualmente que a fusão foi completa. Esta operação requer aproximadamente 10 minutos.

Dissolver a massa fundida em água destilada quente, transferir a solução para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.

Transferir 25 ou 50 mL da solução da amostra para um bequer, adicionar 1 mL da solução de Fe(III) e NaOH 10 M até atingir pH 12. Centrifugar, descartar o sobrenadante e dissolver o precipitado em 10 mL de HCl 6 M. Percolar esta solução pela resina com vazão de 0,3 mL/min. Lavar o tubo de centrifuga com 10 mL de HCl 6 M e percolar pela resina. Repetir a operação de lavagem. Evaporar o efluente da resina, dissolver o resíduo em HCl 0,01 M e levar a volume (10 ou 25 mL) em balão volumétrico.

Determinar cálcio e magnésio por cromatografia de íons segundo técnica já descrita⁽¹³⁾.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Para verificar a validade do método, empregou-se 1 g de Al_2O_3 p.a. ao qual se adicionaram massas conhecidas de cálcio e magnésio. A fusão com pirossulfato de potássio se obtém em cerca de 10 minutos, mas a dissolução da massa fundida é lenta e leva aproximadamente 1 hora.

As provas realizadas para a coprecipitação do cálcio e magnésio com hidróxido férrico, nessas soluções, mostraram que a separação desses elementos não é quantitativa quando se usam 4 mg de Fe(III), conforme os resultados relacionados na Tabela I. Para garantir um bom rendimento na separação, usaram-se 10 mg de Fe(III) visto que este aumento de massa não prejudica a separação posterior do ferro.

Pode-se ver, pelos resultados também apresentados na Tabela I que, nessas condições, o rendimento da separação é praticamente 100%. A Figura 1 mostra o cromatograma obtido numa dessas análises.

O procedimento descrito foi aplicado à determinação do teor de magnésio e cálcio em duas amostras de alumina.

Observa-se na Tabela II, que, no caso da amostra I, com menos de 0,02% de magnésio e menos de 0,08% de cálcio, o erro relativo dos resultados devido à precisão, é de 6% e 10%, respectivamente, para magnésio e cálcio. Os resultados da amostra II, com cerca de 0,5% de magnésio e 0,8% de cálcio, são mais precisos, registrando um erro relativo de 1,3% para magnésio e 0,5% para cálcio.

A exatidão das análises ficou comprovada pelos resultados apresentados na Tabela I onde as massas encontradas diferem pouco das massas adicionadas, quando se usam 10 mg de Fe(III) para a coprecipitação.

A sensibilidade depende da técnica analítica usada para a determinação dos dois elementos. Para a finalidade que se destinam as análises, a técnica da cromatografia de íons é satisfatória, simples e relativamente rápida.

Tabela I

Recuperação da Ca e Mg no Procedimento Analítico, por Coprecipitação com Fe(OH)₃

| Fe(III) (mg) | Mg | | Ca | |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | adicionado (mg) | encontrado (mg) | adicionado (mg) | encontrado (mg) |
| 4 | 0,50 | 0,46 | 0,50 | 0,44 |
| 4 | 0,50 | 0,48 | 0,50 | 0,37 |
| 4 | 0,50 | 0,49 | 0,50 | 0,31 |
| 10 | 0,50 | 0,48 | 0,50 | 0,49 |
| 10 | 0,50 | 0,49 | 0,50 | 0,49 |
| 10 | 0,50 | 0,49 | 0,50 | 0,51 |
| 10 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,47 |
| 10 | 0,50 | 0,53 | 0,50 | 0,52 |
| 10 | 0,50 | 0,54 | 0,50 | 0,48 |
| 10 | 0,50 | 0,52 | 0,50 | 0,49 |
| 10 | 0,50 | 0,55 | 0,50 | 0,50 |
| 10 | 0,50 | 0,51 | 0,50 | 0,47 |
| Média 0,51 ± 0,02 | | | Média 0,49 ± 0,02 | |

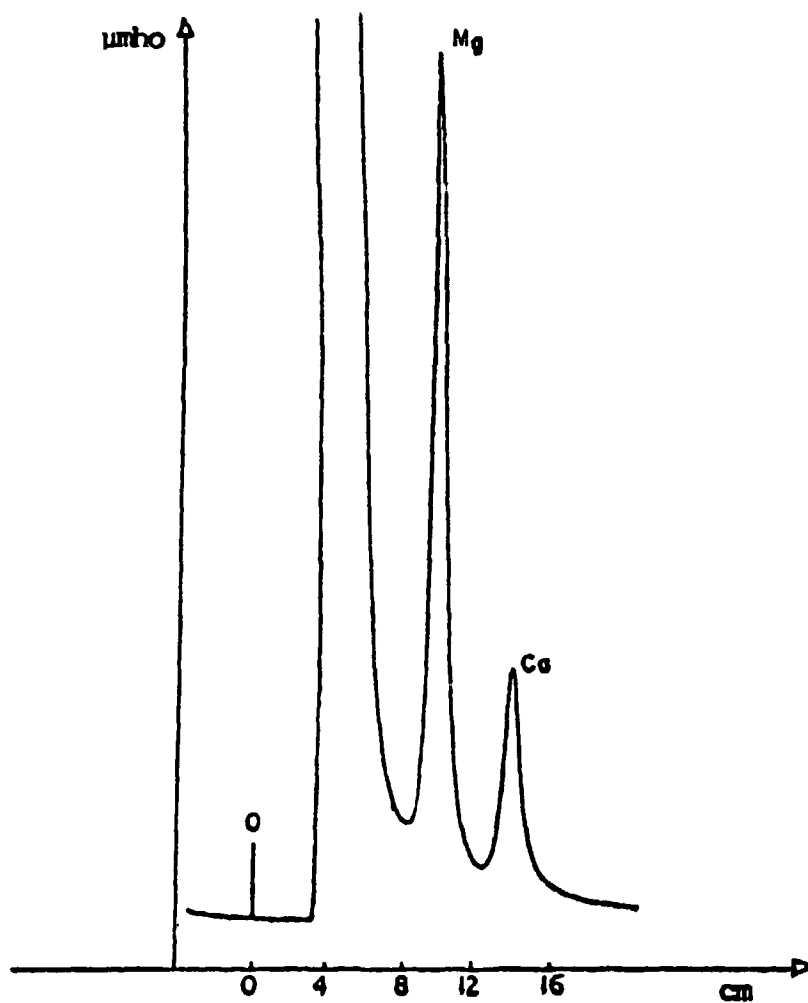


Figura 1 – Cromatograma de uma amostra sintética de Mg ($20\mu\text{g/mL}$) e Ca ($20\mu\text{g/mL}$) em Al_2O_3 . Veloc. papel $0,25\text{ cm/min.}$; fundo de escala, $30\mu\text{mho}$.

Tabela II

Resultados de Análises de Mg e Ca em duas Amostras de Al_2O_3

| Amostra I | | Amostra II | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Mg, % | Ca, % | Mg, % | Ca, % |
| 0,017 | 0,076 | 0,471 | 0,759 |
| 0,016 | 0,064 | 0,474 | 0,767 |
| 0,017 | 0,065 | 0,459 | 0,767 |
| 0,017 | 0,079 | 0,464 | 0,767 |
| $0,017 \pm 0,001$ | $0,071 \pm 0,008$ | $0,467 \pm 0,007$ | $0,765 \pm 0,004$ |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARGUELLO, M. D. & FRITZ, J. S. Ion exchange separation and determination of calcium and magnesium, *Anal. Chem.*, 49(11):1595-8, 1977.
2. FISHER, L. B. Microwave dissolution of geologic material: application to isotope dilution analysis, *Anal. Chem.*, 58(1):261-3, 1966.
3. FRITZ, J. S. & KANAKER, S. K. Ion exchange separations-chromatographic separations based on ion charge *Anal. Chem.* 31(5):921, 1959.
4. FURMAN, N. H.; Scott's standard methods of chemical analysis, Editor Fifth Edition, 1939.
5. KRAUS, K. A. & NELSON, F. Anion exchange studies of the fission products. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference . . . held in Geneva, 8-20 August, 1955, v.7: Nuclear chemistry and effect of irradiation. New York. 1956. p.113-25.
6. MARHOL, M. & CHENG, K. L. Simple ion exchange separation of magnesium from calcium and other metals ions using ethylenoglycol-Bis(2-Aminoethylether) tetraacetic acid as a complexing agent. *Anal. Chem.*, 42(6):652-5, 1970.
7. MARSHALL, G. B. & WEST, T. S. Determination of traces of calcium, magnesium, iron and nickel in aluminium salts by atomic absorption spectrophotometry with a microwave-excited source and hollow cathode lamps. *Talanta*, 14:823-31, 1967.
8. OHLWEILER, O. A. Química analítica quantitativa, 2ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1976. p. 252.
9. PIRES, M. A. F. Determinação de alcalinos e alcalino-terrosos em compostos de urânio por cromatografia de íons, (a ser publicado nos Anais da Associação Brasileira de Química).
10. RILEY, J. P. & ABDULLAN, M. I. Titrimetric determination of calcium and magnesium in silicate rocks, *Anal. Chim. Acta*, 33:391-6, 1965.
11. STRELOW, F. W. E.; LIEBENBERG, C. J.; VICTOR, A. H. Accurate determination of ten major and minor elements in silicate rocks based on separation by cation exchange chromatography on a single column. *Anal. Chem.*, 46(11):1409-14, 1974.
12. STRELOW, F. W. E. & VAN ZYL, C. R. The quantitative separation of calcium from magnesium, aluminium and other elements by cation-exchange chromatography in ethanol-hydrochloric acid, *Anal. Chim. Acta*, 41:529-36, 1968.
13. VAN DER WALT, T. N. & STRELOW, F. W. E. Determination of magnesium in alumina ceramics by atomic absorption spectrometry after separation by cation exchange chromatography, *Anal. Chem.*, 57(4):2889-91, 1985.