

BR8715733

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM MATERIAIS DE INTERESSE NUCLEAR
PELO MÉTODO DE KARL FISCHER**

Walter Pereira, Soraya Maria Rizzo Rocha, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

PUBLICAÇÃO IPEN 108

JUNHO/1987

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM MATERIAIS DE INTERESSE NUCLEAR
PELO MÉTODO DE KARL FISCHER**

Walter Pereira, Soraya Maria Rizzo Rocha, 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

B11

**QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS
TITRATION
URANIUM COMPOUNDS
WATER**

DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM MATERIAIS DE INTERESSE NUCLEAR PELO MÉTODO DE KARL FISCHER

Walter Pereira, Soraya Maria Rizzo Rocha, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

RESUMO

Adaptou-se o método de Karl Fischer para determinar o teor de água em compostos de urânio e outros materiais de interesse nuclear, utilizando um aparelho comercial determinador de umidade.

Fizeram-se ensaios para estabelecer as condições de análise para os compostos: U_3O_8 , UO_3 , UO_2 , UF_4 , $KF.nHF$ e $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$. Estudou-se a influência do tipo e tempo de agitação, de determinação do ponto final da reação, da massa e da granulometria da amostra na exatidão e precisão dos resultados.

DETERMINATION OF WATER IN NUCLEAR MATERIALS BY MEANS OF THE KARL FISCHER METHOD

ABSTRACT

Karl Fischer Method was adapted for water determination in uranium compounds and substances of nuclear interest, by using a commercial equipment. The experimental conditions for the analysis of U_3O_8 , UO_3 , UO_2 , UF_4 , $KF.nHF$ and $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ were established. The influence of the agitation and contact time between sample and solvent, of the sample weight, of the reaction end point determination and of the sample granulometry on the precision and accuracy of results was also studied.

INTRODUÇÃO

O ciclo do combustível nuclear envolve a preparação de vários compostos de urânio, entre os quais o UF_4 . Além do grau de pureza desses compostos, é necessário conhecer o teor de água neles contido. A água em produtos como UO_2 , UF_4 , TCAU (Tricarbonato de amônio e urânio) e $KF.nHF$ é um fator limitante para sua utilização. Por exemplo, o $KF.nHF$, eletrólito para a produção de flúor elementar, deve ser totalmente isento de água; a presença de água em UF_4 impede seu uso para a produção de urânio metálico e de hexafluoreto de urânio, o UO_2 utilizado para fabricação de pastilhas usadas para a fabricação de elementos combustíveis, não pode conter água.

Para a determinação da água usa-se, geralmente, o método "Du Pont"⁽³⁾ em que o aquecimento da amostra é feito em forno de indução. A água liberada é arrastada com gás inerte (nitrogênio ultra-seco) e absorvida por um filme de pentóxido de fósforo localizado sobre um fio de platina; este é um dos componentes da célula eletrolítica onde se faz, posteriormente, a decomposição da água. Este método, muito engenhoso e de alta sensibilidade aplica-se exclusivamente para a análise de amostras sólidas, isentas

de ion fluoreto. Esta limitação impede o uso do equipamento para a determinação de água em compostos como os anteriormente citados.

O TCAU, embora não tenha fluor na sua composição, é produzido a partir da hidrólise do UF_6 e fica bastante contaminado com fluoreto; este, mesmo como impureza, danifica a célula.

A termogravimetria também tem sido utilizada para determinar o teor de água nesses compostos mas esta técnica apresenta dois inconvenientes: um deles é a limitação da massa da amostra a alguns miligramas e o segundo é a possibilidade do desprendimento de outras substâncias voláteis simultaneamente com a água. O primeiro causa imprecisão nos resultados quando o teor de umidade na amostra é baixo (< 0,5%) e o segundo afeta a exatidão das análises⁽¹⁾.

Cum o objetivo de se encontrar um método mais geral que permitisse a determinação rotineira de umidade em compostos que contém flúor, fez-se um estudo das melhores condições para a adaptação do método de Karl Fischer. Este método, desenvolvido em 1835 para determinar água em dióxido de enxofre, baseia-se na titulação direta da água por meio de um reagente constituído de iodo, dióxido de enxofre, metanol e piridina anidros. Posteriormente, verificou-se que este reagente pode ser usado para a determinação de água em substâncias tais como: óleos, solventes não aquosos, sólidos pulverizados e outros materiais que apresentavam problemas na determinação de água pelas técnicas disponíveis^(2,5).

Na titulação da água com o reagente ocorre a seguinte reação⁽²⁾:



O iodo é o dióxido de enxofre, dissolvidos num meio totalmente anidro, reagem quantitativamente com a água produzindo sais piridínicos que provocam a redução do iodo^(4,5).

Os interferentes que impedem a utilização do reagente são⁽⁵⁾:

- a) Substâncias oxidantes porque podem oxidar o iodeto de piridônio;
- b) Substâncias redutoras que reduzem o iodo do reagente a iodeto;
- c) Certos óxidos básicos e sais de oxiácidos fracos por reagirem parcialmente com o iodeto de piridônio formando água.

Existem comercialmente buretas especiais para a titulação e o ponto final da reação pode ser observado visualmente ou potenciométricamente. O método instrumental, além de ser mais preciso, permite a titulação de substâncias impossíveis de serem dosadas visualmente.

Parte Experimental

Equipamento: Aparelho para determinação de umidade pelo método de Karl Fischer; marca Quimis Aparelhos Científicos Ltda., modelo Q-343.

Reagentes: Reativo Karl Fischer estável; título: 5,0mg H_2O/mL .

Álcool metílico p.a., 0,2% H_2O

Tartarato de sódio p.a., 15,65% H_2O

Ácido oxálico p.a., 28,58% H_2O

Acetato de sódio cristalizado p.a., 39,72% H_2O

Fluoreto de potássio p.a., 38,28% H_2O

Procedimento:

O reativo contido em uma bureta automática é adicionado, gota a gota, ao metanol anidro na célula de titulação com agitação constante até atingir o ponto de viragem. Este ponto é indicado pela deflexão da agulha do galvanômetro ou pela viragem da cor, de amarelo para marrom, cor característica do iodo. Aguardam-se 30 segundos e observa-se o comportamento da agulha ou a permanência da cor. Se houver alguma alteração, adiciona-se mais reagente e esperam-se mais 30 segundos.

Após a titulação do pequeno teor de água contido no metanol, adiciona-se à amostra e procede-se como descrito acima, anotando o volume de reagente gasto. Para se obter uma boa precisão na determinação, é aconselhável que este volume seja de 5 a 8 mL (limite máximo da bureta). Por este motivo, a massa ideal de amostra deve ser determinada por uma análise prévia.

Determinação do Título do Reagente

Para verificar o título do reagente usaram-se as seguintes substâncias: água destilada; tartarato de sódio p.a.; fluoreto de potássio p.a.; ácido oxálico p.a. e acetato de sódio p.a. Os sais usados tiveram o seu teor de água padronizado por termogravimetria. Usou-se o procedimento descrito e calculou-se o título, E, em mg H₂O/mL, por meio de uma das equações seguintes:

$$E = \frac{m A/100}{C} \quad (\text{para padrões sólidos})$$

$$E = \frac{V B}{C} \quad (\text{para padrões líquidos})$$

onde:

- m é a massa de padrão usada (mg)
- A é a porcentagem de água no padrão
- C é o volume de reagente gasto na titulação (mL)
- V é o volume de solução padrão usado (mL)
- B é a concentração de água no padrão (mg/mL)

Fizeram-se 5 determinações do título para cada padrão e calcularam-se as médias e os desvios-padrões. Os resultados obtidos estão na Tabela I.

Tabela I

Título do Reagente de Karl Fischer Obtido com Seis Padrões e Água

Padrão	Título (*) (mg H ₂ O/mL)
Água	5,17 ± 0,02
Tartarato de Sódio	5,14 ± 0,02
Fluoreto de Potássio	5,01 ± 0,10
Ácido Oxálico	5,12 ± 0,03
Acetato de Sódio	5,18 ± 0,03

(*) Média e desvio padrão de 5 resultados

Ensaio com Sais de Urânio e KF.nHF

Fizeram-se ensaios para estabelecer as condições que favorecem a reprodutibilidade e a exatidão dos resultados. Usaram-se alguns compostos (U_3O_8 , UO_3 , UO_2 e UF_4) cujo teor de água foi determinado por termogravimetria, uma amostra de UF_4 , procedente do Canadá, com 0,11% de umidade e também KF.nHF e $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ com teor de água desconhecido.

a) Tipo e Tempo de Agitação

Observou-se que a agitação deve ser intensa e constante para que a solução ou suspensão se torne homogênea com maior rapidez quando se adiciona o reagente, mas não deve ser turbulenta.

Para estabelecer o tempo de agitação mais conveniente antes de iniciar a titulação, usaram-se, além dos sais citados, acetato de sódio e ácido oxálico com teor de água conhecido.

Obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela II.

Tabela II

Influência do Tempo de Contacto (min) entre a Amostra e o Solvente na Exatidão dos Resultados.

Material	H ₂ O (%)				
	Real	2 min.	5 min.	10 min.	15 min.
Acetato de Sódio	39,72	39,91 ± 0,32	40,00 ± 0,05	41,72 ± 0,80	
Ácido Oxálico	28,58	28,81 ± 0,18	29,84 ± 0,34	30,01 ± 0,30	30,78 ± 0,41
UF ₄	0,11	0,07 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,01
U ₃ O ₈	1,11		0,97 ± 0,05	1,23 ± 0,11	1,09 ± 0,14
UO ₂	1,38	1,12 ± 0,11	1,33 ± 0,06	1,43 ± 0,15	
UO ₃	1,52	1,34 ± 0,01	1,59 ± 0,07	1,81 ± 0,18	
$(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$		6,20 ± 0,69	7,62 ± 0,13	7,61 ± 0,17	8,75 ± 0,09
KF.nHF		0,17 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,37 ± 0,02	

b) Granulometria da Amostra

Para verificar a influência da granulometria da amostra na precisão e exatidão dos resultados, analisaram-se três amostras de UF_4 antes e depois de terem sido pulverizadas em almofariz de ágata. Os resultados estão relacionados na Tabela III.

c) Determinação do Ponto Final de Reação

O ponto final da reação, determinado pela permanência da agulha do galvanômetro por 30 segundos na faixa vermelha da escala, é bem definido para amostras solúveis em metanol. Quando as amostras são insolúveis ou pouco solúveis, observa-se uma certa dificuldade na definição do ponto de viragem. Para tentar melhorar a leitura, substituiu-se o galvanômetro original por outro com escala numérica. Fizeram-se análises de UF_4 (0,11% H₂O), usando os dois tipos de galvanômetros e obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela IV.

Tabela III

Influência da Granulometria da Amostra na Precisão e Exatidão dos Resultados

Material	H ₂ O (%)		
	Real (*)	Amostra Original	Amostra Pulverizada
UF ₄	2,05	1,41 ± 0,12	2,01 ± 0,05
UF ₄	1,28	0,66 ± 0,11	1,23 ± 0,03
UF ₄	1,20	0,50 ± 0,12	1,23 ± 0,03

(*) Valores obtidos por termogravimetria

Os resultados são a média e desvio padrão de 4 determinações.

Tabela IV

Influência do Tipo de Escala do Galvanômetro na Precisão e Exatidão dos Resultados

Material	Massa (g)	Escala	H ₂ O (%)
UF ₄ (*)	1,0	Colorida	0,20 ± 0,06
UF ₄ (*)	1,0	Númerica	0,17 ± 0,01

(*) Amostra Canadense com 0,11% H₂O

d) Massa da Amostra

Fizeram-se ensaios com UF₄ (0,11% H₂O) para verificar qual a massa mais conveniente de amostra para se obter resultados confiáveis. Os resultados estão na Tabela V.

Tabela V

Influência da Massa da Amostra na Precisão e Exatidão dos Resultados

UF ₄ (g)	H ₂ O (%)	
	Real	Encontrada
0,5	0,11	0,35; 0,41; 0,34
1,0	0,11	0,17; 0,17; 0,18
2,0	0,11	0,12; 0,12; 0,11
3,0	0,11	0,09; 0,07; 0,09

CONCLUSÕES

Pelos resultados apresentados na Tabela I, verifica-se que o título do reagente pode ser determinado por vários tipos de padrões, entre os quais a água destilada adicionada diretamente ao metanol. Entre os sais usados, o fluoreto de potássio não é aconselhável como padrão, visto que o título obtido é mais baixo e mais impreciso que os demais. Na realização do trabalho, usou-se o título obtido com tartarato de sódio.

Os ensaios realizados para estabelecer as condições analíticas que devem ser adotadas para os sais de urânio permitiram chegar às seguintes conclusões:

- 1) O tempo de contacto entre a amostra e o solvente, mantendo-se agitação constante, não deve ser superior a 5 minutos. Observa-se, na Tabela II, que, para os compostos de urânio, os resultados obtidos com 2 minutos de agitação são baixos. Este comportamento faz supor que o tempo de contacto não foi suficiente para toda a água da amostra passar para o solvente. Aumentando-se o tempo de agitação para 10 minutos, os resultados são altos para todos os materiais analisados o que só pode ser explicado pela absorção de água do meio ambiente. Embora se tomem cuidados com a vedação da célula, é difícil evitar a penetração da umidade do ar.
- 2) A amostra deve ser pulverizada antes de ser submetida à análise para facilitar a transferência de água para o solvente. Os resultados apresentados na Tabela III mostram que, nas mesmas condições, as análises das amostras não pulverizadas são valores de cerca de 50% abaixo daqueles esperados. A imprecisão das análises também é maior o que indica falta de homogeneidade da amostra.
- 3) De acordo com a Tabela IV, a utilização de um galvanômetro de escala numérica favorece a precisão das análises. A dificuldade na definição do ponto de viragem foi observada principalmente nas análises de UF_4 .
- 4) Para diminuir o erro das análises de materiais com baixo teor de água, é conveniente aumentar a massa da amostra. Teoricamente, o limite para a massa da amostra é determinado pela capacidade da célula. Verificou-se, porém, que essa massa deve ser da ordem de 2 gramas. Para massas maiores (Tabela V), a dificuldade de transferência da água da amostra para o solvente deve aumentar e, conseqüentemente, os resultados são mais baixos do que os esperados.

O método proposto para a determinação de água em compostos de urânio mostrou ser eficiente no que diz respeito à confiabilidade dos resultados. Como esses compostos contém, normalmente, um teor baixo de água, a massa de amostra para a análise deve ser da ordem de 2 gramas, conforme foi visto. Por este motivo, não devem ser feitas análises seqüenciais, isto é, depois de titulada a primeira amostra, adicionar a segunda à mesma solução, titular e assim por diante. Esta técnica é usada para a análise de materiais com teor alto de água (> 10%). A impossibilidade de se fazerem análises seqüenciais exige a disponibilidade de várias células para uma substituição imediata quando são solicitadas muitas análises como rotina. Havendo essa disponibilidade, a análise é rápida porque só depende da pesagem da amostra e da titulação.

O método vem sendo usado com sucesso nas determinações rotineiras em grande número de amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DANTAS, J.M. *Estudo e caracterização de diuranato de amônio e trióxido de urânio por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo, IPEN, 1983. (Dissertação de Mestrado)

2. GUENTHER, W. B. *Quantitative chemistry. Measurements and equilibrium.* Reading, Mass., Addison-Wesley, 1968. Cap. 25, p. 289, 290.
3. INSTRUCTION manual. Wilmington, DE., Du Pont Instruments, Dez. 1977. (902 & 902H Moisture Evolution Analyzer).
4. MARSDEN, C. *Solvents and allied substances, manual.* London, Cleaver-Hume, 1954. p. 387/9, Appendix, 15.
5. MILTON, R. F. & WALTERS, W. A. *Methods of quantitative micro-analysis.* London, Edward Arnold, 1955. p. 193, 194.