

ESTUDO COMPARATIVO SOBRE A DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ LIVRE, EM SOLUÇÕES DILUÍDAS DE ÍONS URÂNIO

Herenilton Paulino Oliveira, Devaney Ribeiro do Carmo e José Fernando de Andrade - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Dept^o de Química/USP

ABSTRACT

Several procedures have been developed for determination of free acidity in solutions of hydrolyzable metals (as uranyl), using different techniques such as ionic exchange, classic and potentiometric titrations (in presence and absence of masking agents). In this work, a comparative study involving some of the principal methods was made, taking as reference the results of a standard addition method recently developed. The Gran's graphic methodologies showed the most satisfactory results for the two different concentrations studied.

INTRODUÇÃO

A química do urânio, quer seja considerada sob o ponto de vista inorgânico ou analítico, é de considerável importância por ser material estratégico, ligado à tecnologia nuclear.

A determinação da acidez livre em soluções padronizadas de cátions metálicos é de fundamental importância para que se possa extrair resultados confiáveis, necessários à compreensão e interpretação dos estudos de equilíbrio, principalmente em de o balanço de massa e os cálculos exigem conhecimento exato deste parâmetro. Neste trabalho, fez-se um estudo comparativo envolvendo alguns diferentes métodos da literatura, principalmente potenciométricos, para a determinação de acidez livre em soluções de íons urânio. O método tomado como referência baseia-se na adição de padrões ácidos, de mesma força iônica, utilizando um eletrodo combinado de vidro⁽¹⁾. Testaram-se e compararam-se diversos estudos volumétricos clássicos e de titulações potenciométricas, diretas e indiretas, na presença ou não de agentes complexantes⁽²⁾ e precipitantes⁽³⁾. Utilizaram-se também resinas catiônicas⁽⁴⁾, substituindo os agentes "mascarantes" na prevenção da hidrólise.

Pretendeu-se verificar qual método seria o mais rápido, simples e confiável, qual seria o melhor agente "mascarante" e a influência de diferentes concentrações de ácido forte e do metal.

PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Empregou-se um potenciômetro da Micronal (B-375) com eletrodo combinado de vidro, EA-121, Metrohm.

O perclorato de urânio foi preparado a partir do sal (mescla) diuranato de amônio e nitrato de urânio, que foi levado a óxido de urânio (U₃O₈) e dissolvido em ácido perclórico (à quente). A solução foi padronizada gravimetricamente com oxima⁽⁵⁾, obtendo-se uma solução estoque de 0,194 M em U-VI. Por diluições adequadas preparam-se soluções de trabalho 10,7 e 97,0mM em urânio, com força iônica ajustada (1,0M) e outro par de mesmas concentrações, sem o ajuste iônico.

Para os testes envolvendo a troca iônica, empregou-se uma resina catiônica forte Dowex 50W- X-8 (20-50 mesh). Os reagentes todos foram de grau analítico. O método das adições padrões foi testado e tomado como referência. Considerando os efeitos de diluição, decorrentes da adição de ácido padrão (mesma força iônica), fez-se um estudo da resposta do eletrodo. A inclinação média da reta encontrada (potencial vs. pH calculado), obtida pe

lo método dos mínimos quadrados, foi 0,05849 V.mol⁻¹. Portanto, 98,78% do valor teórico. A acidez livre (HClO₄) determinada para cada amostra e tomada como real foi de 7,00mM e 11,6mM, respectivamente, para as soluções de 97,0mM e 10,7mM em metal.

Dentre os métodos clássicos empregados, o da "hidrólise forçada"⁽⁶⁾ não funciona bem, contrariando estudo análogo (soluções férricas).

Experimentos com peróxido de hidrogênio, "precipitante"⁽⁷⁾, também não conduziram a resultados satisfatórios, sendo pior para as soluções mais concentradas em urânio.

O método da resina mostrou grande eficiência e precisão. O erro médio foi da ordem de 1,0%(97,0mM) e zero %(10,7mM).

Empregando-se o método de Gran sem complexante (direto) e em presença de complexante, titularam-se alíquotas de 10,0ml de cada solução do metal com NaOH padronizado. Em presença de mascarantes, as soluções de urânio foram saturadas com excesso do sal (Na₂C₂O₄, Na₂SO₄, NaF ou NaF + Na₂C₂O₄). A Tabela I fornece uma visão geral dos principais estudos potenciométricos realizados.

Tabela I - Valores médios da acidez livre encontrada (mM)

Solução de UO ₂ ²⁺ (mM)	Método Adições Padrões (real)	Titulações Potenciométricas Aplicando Gran (II)							
		sem complex.	E _r %	C ₂ O ₄ ²⁻	E _r %	F ⁻	E _r %	SO ₄ ²⁻	E _r %
97,0	7,00	8,00	14	7,00	0	6,91	-1,3	8,94	27
10,7	11,6	11,6	0	11,5	-0,9	11,6	0	11,6	0

Os resultados de Gran depende da força do complexo entre urânio e complexante e da concentração do metal, sendo que o erro torna-se maior com o aumento desta última. Quanto aos mascarantes, o oxalato e o fluoreto foram os mais eficazes nas condições de estudo.

CONCLUSÕES

Vários métodos podem ser igualmente empregados com êxito para as soluções diluídas (≈10mM), sendo que o método de Gran (direto) parece ser o mais simples. Para soluções concentradas (≈100mM), recomenda-se o mesmo método, porém em presença de íons oxalato (excesso).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio da FAPESP e CNPq.

REFERÊNCIAS

1. Neves, E.F.A. & Silva, T.V., Anais do IV Simp.Bras.Eletróquim. e Eletroanal. (1984), p.63.
2. Menis, O.; Manning, O.L. & Goldstein, G.; "Determination of free acid in solutions of uranyl sulfate". U.S.At. Energy Comm., Rept. ORNL-2178 (1956).
3. Analytical Chemistry of the Manhattan Project, NNES VIII-1, New York (1950), p.214.
4. Korgaonkar, V.G.; Indian J.Chem. (1963), 1, 195.
5. Chierice, G.O., Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo(1979), p.181.
6. Shumb, W.C. & Sweetser, S., J.Am.Chem.Soc.(1935), 57, 872.
7. Cohen, V.H. et al., Anais Assoc.Brasil.Química (1983/4), 34/35, 55.