

## DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE URÂNIO EM SOLUÇÕES SIMULADAS DO PROCESSO PUREX POR ACIDIMETRIA

Victor Haim Cohen, Harko Tamura Matsuda, Bertha Floh de Araujo e José Adroaldo de Araujo  
Departamento de Engenharia Química  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)  
Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN/SP)

**SYNOPSIS.** — Cohen, V. H., Matsuda, H. T., Araújo, B. F. & Araujo, J. A. 1983/4. **Potentiometric determination of uranium in simulated Purex Process solutions by acidimetry.** *An Assoc. Brasil. Quím.* 34/35 (1-4), 55-60.

A potentiometric methods for sequential free acidity and uranium determination in simulated Purex Process solutions is described.

An oxalate solution or a mixture of fluoride-oxalate pellets were used as complexing agent for free titration. Following this first equivalent point, uranium is determined by indirect titration of  $H^+$  liberated in the peruranate reaction.

Some elements present in the standard fuel elements with a burn-up of 33.000 Mwd/t, neutron flux of  $3,2 \times 10^{13} n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$  and cooling time of two years were considered as interfering elements in uranium analyses. As a substitute of Pu-IV,  $Th(NO_3)_4$  solution was used.

The method can be applied to aqueous and organic (TBP/diluent) solutions with 2% precision and 2% accuracy.

### INTRODUÇÃO

As soluções do processo Purex contendo urânio e plutônio necessitam do controle constante do ácido livre, pois esta variável está diretamente ligada ao rendimento do processo de separação do urânio e do plutônio, pela técnica de extração por solventes.

A estabilidade das soluções contendo íons hidrolisáveis é dependente da concentração ácida para evitar problemas de precipitação durante a estocagem. A análise de físeis e férteis, por sua vez, é necessária para o balanço de materiais em diversas fases do tratamento químico do combustível irradiado. Essas determinações tornam-se difíceis não só pela complexidade química das soluções de processo, como também devido a alta radioatividade envolvida, principalmente, pela presença dos produtos de fissão. Essa característica é que determina o desenvolvimento de métodos analíticos simples e aplicáveis a operações por controle remoto, reduzindo-se ao máximo as separações químicas prévias.

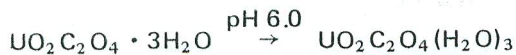
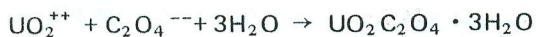
Há vários métodos potenciométricos de determinação do ácido livre em soluções de urânio<sup>1,7,12</sup>. A maior parte deles, baseia-se na titulação do ácido com solução de NaOH, após a precipitação ou complexação do urânio. Neste procedimento, as técnicas mais conhecidas são aquelas em que se procede à adição de oxalatos<sup>3,13,14,15</sup>, fluoretos<sup>7,9</sup>, sulfatos<sup>10</sup> ou ferrocianato e água oxigenada.<sup>11</sup>

O urânio pode ser determinado também por método potenciométrico. Assim, Motojima e Izawa<sup>10</sup> desenvolveram um método para a determinação de ácido livre e urânio, utilizando o sulfato de amônio como agente complexante. O urânio é determinado, por titulação indireta do  $H^+$  liberado na reação de formação de peróxidos.

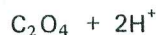
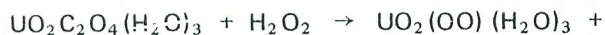
Neste trabalho, apresenta-se um método de determinação potenciométrica de acidez livre e de urânio por acidimetria em soluções puras de nitrato de urânio e em soluções sintéticas similares às aquelas encontradas no Processo Purex. O estudo tem por finalidade a adaptação do método às análises de urânio e acidez livre em soluções ativas que exigem operações por controle remoto.

## II – PRINCÍPIO DO MÉTODO

O método baseia-se na complexação prévia do íon urânio em pH 6,0, mediante a adição do íon oxalato com a formação de complexos tri-aquo oxalato de urânio<sup>5</sup> segundo a reação:



Titula-se, inicialmente, o ácido livre com uma solução de NaOH. Em seguida, adiciona-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o urânio é determinado por titulação indireta do  $\text{H}^+$  liberado na reação de formação de peruranatos:



A determinação do ponto de equivalência é efetuada segundo o monograma de Fortuin.<sup>6</sup>

Como a relação  $\text{UO}_2^{++} : [\text{O}-\text{O}]$  é de 1:1, liberam-se  $2\text{H}^+$  para cada mol de urânio. Dessa forma, usando-se uma solução de NaOH 0,1N, tem-se:

1 mL da solução NaOH 0,1N = 11,9 mg de urânio

## III – PARTE EXPERIMENTAL

### III.1. – Equipamento e Reagentes

Utilizou-se um conjunto de titulação do tipo Titroprint modelo EA-475, marca Metrohm, com eletrodo de vidro-calômelano.

As soluções de nitrato de urânio para os experimentos analíticos foram preparadas por dissolução de  $\text{U}_3\text{O}_8$  nucle-

armente puro com  $\text{HNO}_3$  e padronizadas no Laboratório Analítico do Departamento de Engenharia Química.<sup>8,4</sup>

O agente complexante foi preparado de duas formas diferentes:

- (a) – solução saturada de oxalato de potássio;
- (b) – sob forma de pastilhas compactadas contendo uma mistura de oxalato de potássio – fluoreto de sódio – amido, na proporção de  $\text{C}_2\text{O}_4^{--} : \text{F}^- : \text{amido}$  igual 1 : 1 : 0,4 m/m, pesando cada pastilha 160 mg.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

### III.2. – Procedimentos

- (A) – Colocar em um bequer de 60 mL uma alíquota da amostra (contendo no máximo 150 mg U), adicionar 0,1 mL da solução saturada de oxalato de potássio para cada 10 mg de urânio. Proceder a titulação do ácido livre, com solução de NaOH 0,1N até o ponto de inflexão. Adicionar 250  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  120 volumes e continuar a titulação, até o segundo ponto de inflexão. O volume de NaOH gasto na titulação do urânio será a somatória do excesso adicionado na titulação do ácido (1º ponto de equivalência) e aquele gasto na titulação do ácido liberado na reação de formação de perurato.
- (B) – É similar ao método (A), variando apenas na forma física do agente complexante que é usado em forma de pastilha. Colocar uma pastilha em um bequer de 60 ml contendo 10 ml de água destilada e adicionar uma alíquota da amostra (5 a 150 mg U). Continuar a análise segundo o procedimento A.

### III.3. – Estudo dos Interferentes

Realizaram-se os estudos da influência de diversos íons na análise potenciométrica de urânio, principalmente aqueles representados pelos produtos de fissão, de revestimento e de corrosão, sempre presentes em soluções de combustíveis irradiados.

Para tais estudos, considerou-se um elemento combustível padrão de um reator tipo PWR, com queima média de 33.000 Mwd/t U, fluxo neutrônico de  $3,2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  e um tempo de desativação de dois anos.<sup>2</sup> A composição média em produtos de fissão e transurânicos encontram-se na Figura 1 e Tabela 1.



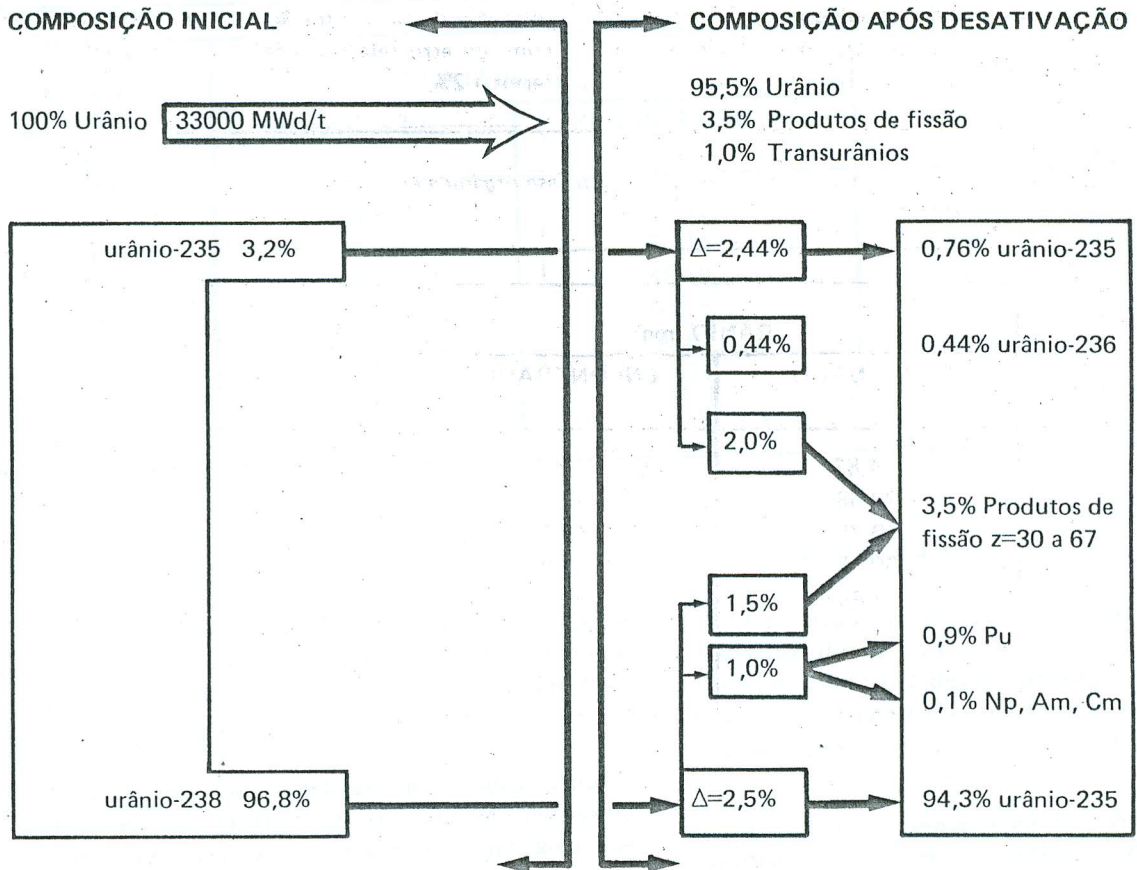


Figura 1 – Composição aproximada de um elemento combustível irradiado padrão (Reator: Água Pressurizada-PWR; Queima 33000 MWd/t, Fluxo térmico:  $3,2 \times 10^{13}$  nêutrons  $\cdot$   $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Período de desativação: 2 anos)

**TABELA I** – Distribuição de Produtos de Fissão em Grupos de Elementos<sup>2</sup>

PRODUTOS DE FISSÃO	MASSA (%)
Gases: Kr, Xe, I	17,5
H <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>	$2,3 \times 10^{-7}$
Terras Raras	30,7
Alcalinos e Alcalinos terrosos	15,0
Metais Nobres (Pd, Ru, Rh)	11,4
Elementos de Transição: Zr	10,5
Mo	10,0
Tc	2,4
Telúrio	1,6
Prata e Alumínio	0,6
<b>Total</b>	<b>99,7</b>

**IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

**IV.1. – Limites de Determinação**

O estudo realizado com soluções aquosas puras de ni-

trato de urânio mostrou que o método aplica-se a uma faixa de 5 a 150 mg de urânio, independente da concentração do ácido livre até 5N, conforme os dados relacionados na Tabela II.

O erro em relação a uma análise volumétrica<sup>8,4</sup> é inferior a 2%, com um desvio padrão também inferior a 2%. Essas determinações foram realizadas segundo o procedimento (A).

**TABELA II** – Análise Potenciométrica de Urânio em Soluções Puras de Nitrato de Urânio

ACIDEZ LIVRE (M)	URÂNIO (mg)		ERRO RELATIVO (%)	σ (%)
	ADICIONADO	ENCONTRADO*		
0,5	6,40	6,30	1,56	1,05
	12,80	12,48	2,50	0,98
	25,60	25,10	1,95	0,88
	51,06	50,80	0,51	0,91
	76,80	75,98	1,07	1,10
	102,40	101,97	0,42	0,81
	153,60	152,10	0,70	0,51
2,0	6,40	6,29	1,72	0,97
	12,80	12,50	2,34	1,21
	25,60	25,13	1,83	0,71
	51,06	50,76	0,59	0,84
	76,80	76,01	1,03	1,14
	102,40	101,80	0,59	0,71
	153,60	152,15	0,66	0,94
5,0	6,40	6,32	1,25	0,70
	12,80	12,55	1,95	1,26
	25,60	25,20	1,56	0,33
	51,06	50,70	0,71	0,80
	76,80	76,10	0,91	0,91
	102,40	101,70	0,68	0,63
	153,60	152,40	0,78	0,93

\* Valor médio de 10 determinações



Realizou-se o mesmo estudo em soluções orgânicas constituídas por TBP 30% – Varsol v/v, no intervalo de 5 a 130 g U/l. Os resultados da Tabela III mostram que nesse

intervalo de concentração, o urânio pode ser determinado com um erro relativo inferior a 3% e um desvio padrão inferior a 2%.

**TABELA III** – *Análise Potenciométrica de Urânio em fase orgânica constituída por TBP 30% – Varsol v/v*

ACIDEZ LIVRE (M)	URÂNIO (mg)		ERRO (%)	$\sigma$ (%)
	ADICIONADO	ENCONTRADO		
0,10	4,83	4,70	2,69	1,42
0,06	28,88	28,15	2,53	1,04
0,07	49,70	49,10	1,21	0,89
0,11	60,42	59,98	0,73	1,07
0,08	91,46	90,91	0,60	0,92
0,06	118,83	117,80	0,87	1,11

#### IV.2. – Interferentes

Nestes estudos utilizou-se como agente complexante, o oxalato e, em alguns casos, uma mistura oxalato-fluoreto, pois alguns elementos têm maior afinidade pelos íons fluoreto do que por oxalato.

A quantidade de cada interferente em relação ao urânio (m/m) foi sempre superior à encontrada em soluções do processo Purex. Experimentos preliminares indicaram que é recomendável um excesso de complexante e de água oxigenada, sem que haja alteração nos resultados.

Na escolha dos interferentes adotou-se como critério a distribuição em TBP/diluyente e, também, considerando-se a quantidade e a atividade de cada um dos elementos nas soluções de combustível irradiado. Dessa forma, verificou-se a influência de: zircônio; rutênio; molibdênio; terras raras representadas em quantidades equivalentes por lantânio, cério, praseodímio, európio, gadolínio e neodímio; ítrio; alumínio; ferro; tório; fosfato.

Verificou-se a influência desses elementos tanto na acidez média de extração (2N) quanto para lavagens ácidas (5N). Os resultados encontram-se nas Tabelas IV a VII.

As determinações realizadas na presença de zircônio, rutênio e molibdênio (Tabela IV) mostraram que esses elementos não interferem na análise de urânio até a relação

U/interferente igual a 90.

Com relação aos produtos de fissão representados por elementos das terras raras, as análises feitas em soluções contendo a mistura desses elementos e mais o ítrio, em quantidades equivalentes, (Tabela IV) mostraram que o urânio pode ser determinado até a relação U/TR igual a 30.

Já, o alumínio, presente em solução, como produto de corrosão, não interfere na análise de urânio até a relação U/Al igual a 50, conforme os dados da Tabela V. Quantidades crescentes de alumínio interferem na determinação de urânio, só tornando possível a sua análise pela adição de íons fluoreto como complexante. Nessas condições, é possível determinar o urânio até uma relação aproximada de U/Al igual a 10.

Um outro elemento presente como produto de corrosão é o ferro. Os estudos realizados (Tabela V) mostraram que até relação U/Fe, de aproximadamente 20, esse elemento não interfere na análise de urânio.

No tratamento químico do combustível irradiado pelo processo Purex há, ainda, íons fosfatos provenientes do agente extrator e de seus produtos de degradação. Os resultados da Tabela VI mostram que até uma relação U/PO<sub>4</sub><sup>-</sup> igual a 1000, não há qualquer interferência na determinação de urânio.



TABELA IV Estudo da Interferência dos Produtos de Fissão na Análise Potenciométrica de Urânio

ELEMENTO INTERFERENTE	ACIDEZ LIVRE (N)	U/INTERFERENTE (mg/ml)	URÂNIO (mg)		ERRO RELATIVO (%)	σ (%)
			ADICIONADO	ENCONTRADO		
Zr	2,0	260	102,40	101,46	0,92	0,77
		130		100,32	2,03	1,11
		90		101,26	1,11	1,35
	5,0	260	102,40	100,96	1,40	1,11
		130		100,16	2,19	0,92
		90		100,08	2,27	1,38
Ru	2,0	260	102,40	103,10	0,68	0,83
		130		103,60	1,17	0,91
		90		103,91	1,47	0,74
	5,0	260	102,40	102,91	0,50	0,69
		130		103,65	1,22	1,26
		90		104,05	1,60	0,91
Mo	2,0	260	102,40	103,71	1,28	0,91
		130		104,21	1,77	0,63
		90		103,92	1,48	1,42
	5,0	260	102,40	102,18	0,21	1,35
		130		104,15	1,71	0,92
		90		104,85	2,39	0,73
TR	2,0	90	102,40	104,11	1,67	0,95
		45		104,25	1,81	1,42
		30		103,92	1,48	1,11
	5,0	90	102,40	103,75	1,32	2,14
		45		104,85	2,39	1,25
		30		103,98	1,54	1,32

TABELA V Estudo da Influência do Alumínio e do Ferro na Análise Potenciométrica de Urânio

ELEMENTO INTERFERENTE	ACIDEZ LIVRE (N)	U/INTERFERENTE (mg/ml)	AGENTE COMPLEXANTE	URÂNIO (mg)		ERRO RELATIVO (%)	σ (%)
				ADICIONADO	ENCONTRADO		
Al	2,0	125	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	102,40	103,21	0,79	0,91
		50			103,45	1,03	1,60
		35			104,21	1,77	1,32
		18			103,99	1,55	1,71
		9			104,18	1,74	0,98
		9			104,18	1,74	0,98
	5,0	125	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	102,40	104,04	1,60	1,04
		50			103,21	0,79	1,11
		35			104,62	2,17	1,15
		18			103,20	0,78	1,26
		9			103,60	1,17	0,86
		9			103,60	1,17	0,86
Fe	2,0	88	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	102,40	103,25	0,83	1,65
		44			103,72	1,29	1,14
		22			104,63	2,18	1,23
		18			103,92	1,48	0,96
		18			103,18	0,76	0,84
		18			104,70	2,25	1,18
	5,0	88	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	102,40	104,11	1,67	0,79
		44			104,11	1,67	0,79
		22			103,86	1,42	0,92
		18			103,86	1,42	0,92
		18			103,86	1,42	0,92
		18			103,86	1,42	0,92

TABELA VI Estudo da Interferência de Fosfato na Análise Potenciométrica de Urânio

ACIDEZ LIVRE (M)	URÂNIO ADICIONADO (mg)	U/PO <sub>4</sub>	URÂNIO ENCONTRADO (mg)	ERRO (%)	σ (%)
2,0	102,40	4850	102,98	0,57	0,94
		2500	103,25	0,83	1,42
		1500	103,86	1,43	1,60
		1000	103,30	0,88	1,04
5,0	102,40	4850	103,14	0,72	1,11
		2500	103,62	1,19	0,86
		1500	103,40	0,98	1,18
		1000	104,15	1,71	1,35

TABELA VII - Estudo da Interferência do Tório na Determinação Potenciométrica de Urânio

ACIDEZ LIVRE (M)	URÂNIO ADICIONADO (mg)	U/Th	URÂNIO ENCONTRADO (mg)	ERRO (%)	σ (%)
2,0	102,40	100	103,15	0,73	0,60
		50	104,06	1,62	0,85
		30	103,92	1,48	0,92
5,0	102,40	100	103,90	1,46	1,25
		50	104,15	1,71	1,36
		30	103,96	1,52	0,93

Além desses elementos, estudou-se também o efeito do tório, a fim de simular o comportamento do PU-IV, presente juntamente com o urânio em soluções de combustível irradiado. Os dados da Tabela VII indicam que o tório não interfere na análise de urânio até uma relação U/Th, de aproximadamente 30, independente da acidez da solução.

Após esses estudos, realizaram-se análises de urânio em soluções de nitrato de urânio contendo a mistura de todos os elementos, a fim de simular a composição de uma solução do Processo Purex. Pelos dados da Tabela VIII, pode-se observar que o urânio pode ser determinado com um erro relativo inferior a 3%.

TABELA VIII - Análise Potenciométrica de Urânio em solução simulada do Processo Purex

URÂNIO ADICIONADO (mg)	URÂNIO ENCONTRADO (mg)	ERRO (%)	σ (%)
12,80	13,15	2,73	1,29
25,60	26,18	2,26	1,08
51,06	52,46	2,74	1,48
102,40	104,88	2,42	1,73
153,60	156,20	1,69	0,89

### IV.3. Aplicação à determinação de urânio em soluções ativas

Visando a aplicação do método à determinação de urânio em soluções ativas, introduziram-se algumas modificações a fim de facilitar as operações por controle remoto.

Dessa forma, procurou-se verificar o comportamento do agente complexante, adicionando-o sob a forma sólida em substituição à solução de oxalato de potássio.

Desenvolveram-se esses estudos, utilizando pastilhas compactadas contendo a mistura dos dois agentes complexantes (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> + F<sup>-</sup>) em partes iguais e mais 20% em amido, com uma massa total de 160 mg. Nesses experimentos seguiu-se o procedimento B. Os dados da Tabela IX mostram que até 150 mg de urânio a acidez livre de 5,0 N, as análises podem ser efetuadas em soluções puras, com erro inferior a 2%. A Tabela X mostra os resultados das determinações de acidez livre e de urânio nas soluções simuladas do processo Purex.

TABELA IX Análise Potenciométrica de Urânio em soluções puras de Nitrato de Urânio usando agente complexante em forma de pastilha

ACIDEZ LIVRE (N)	URÂNIO ADICIONADO (mg)	ACIDEZ LIVRE ENCONTRADA (N)	U ENCONTRADO (mg)	ERRO (%)	σ (%)
1,0	6,40	1,01	6,50	1,56	0,91
	76,80	1,02	77,30	0,65	0,98
	153,60	0,99	155,14	1,00	0,65
3,01	6,40	3,02	6,52	1,87	1,60
	76,80	3,02	77,45	0,85	1,04
	153,60	3,01	154,92	0,86	0,80
5,02	6,40	5,03	6,48	1,25	1,25
	76,80	5,01	77,60	1,04	1,32
	153,60	5,01	154,80	0,78	1,04



**TABELA X** – Análise Potenciométrica de Urânio e de acidez livre em soluções simuladas do Processo Purex  
(Agente Complexante = Pastilha de  $C_2O_4^{2-} + F^- + Amido$ )

AMOSTRA	ACIDEZ LIVRE		URÂNIO			
	ADICIONADO (N)	ENCONTRADO (N)	ADICIONADO (mg)	ENCONTRADO (mg)	ERRO (%)	$\sigma$ (%)
A	2,04	2,08	51,06	52,41	2,64	0,98
B	3,01	3,10	51,06	52,60	3,02	1,45
C	4,08	4,16	51,06	52,30	2,43	1,72
D	5,08	5,12	51,06	52,68	3,17	1,84

### V – CONCLUSÃO

O método é simples e rápido possibilitando a análise seqüencial de acidez livre e de urânio em uma mesma solução. Por outro lado, mostrou a viabilidade de aplicação à análise de soluções ativas que exigem operações por controle remoto.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARMSON, J.; MASON, H.; COCKADAY, R.E. & WORTHINGTON, R.E. 1949. An investigation into the determination of trace quantities (0,3 – 0,5%) of free nitric acid in uranyl nitrate and uranyl nitrate liquors. U.S. At. Energy Comm., Rept. SCS – R. 4.
- BAUNGÄRTNER, F. 1973. The Chemistry of nuclear fuel reprocessing. ORNL – 4628.
- BOOMON, G.L.; ELLIOT, M.C.; RIMBOLL, R.B.; CORTON, F.O. REIN, J.E. 1958. Determination of free acid in the presence of hydrolyzable ions. Atomic Energy Division, Phillips Petroleum Co. Idaho Falls, Idaho. Anal. Chem. 30. 284.
- BRIL, K.S.; BRIL, S.; FEDERGRÜN, L.; HOLSER, S.; MADGAR, J.B.; RETHY, B. 1959. Métodos Analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório. Relatório do Laboratório de Pesquisas da ORQUIMA S/A, LPO-2, São Paulo.
- CHERYARK, I.I. Editor. 1966. Complex Compounds of Uranium. Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem.
- FORTUIN, J.M.H. 1961. Method for determination of the equivalence point in potentiometric titrations. *Analyt. Chem. Acta*, 24; 175-91.
- JONES, M.E.; RIDER, B.F.; HENDRICHSON, H.C. 1956. The determination of free acid in solutions of aluminium and thorium and uranyl nitrates. U.S. At. Energy Comm., Rept. KAPL – 1497.
- MAIN, A.R. 1954. Determination of uranium by reduction with stannous chloride. Canada Department of mines and technical Surveys, Radioactivity Division. 30 Lydia – St., Ottawa, Canada. *Anal. Chem.* 26, 1507.
- MENIS, O.; MANNING, O.L.; GOLDSTEIN, G. 1956. Determination of free acid in solutions of uranyl sulfate. U.S. At. Energy Comm., Rept. ORNL – 2178.
- MOTOJIMA, K.; IZAWA, K. 1964. Potentiometric titration of free acid and uranium in uranium (VI) solutions with alkali. Division of Chemistry, Japan Atomic Energy Research, Takai-mura, Ibaraki-Keñ, Japan. *Anal. Chem.* 36, n<sup>o</sup> 4, 733-5.
- PARLOUR, A.K. 1955. Determination of free nitric acid in unhydrolyzed solutions. Problem assignment n<sup>o</sup> 208-X-2A. Rept. CC-1432.
- SANDERSON, S.R. 1948. The determination of low nitric acid concentration in uranyl nitrate hexahydrate. Rept. SCS-M-104.
- SANDERSON, J. 1950. The determination of free nitric acid in uranyl nitrate solutions. Rept. SCS-M-129.
- SCHNEIDER, R.A.; ROSMUSSEN, M.J. 1959. Plutonium oxidation-reduction titrations. Rept. HW-53368.
- SHEPHERD, M.J.; REIN, J.E. 1956. The potentiometric determination of nitric acid in solution containing uranium and aluminium with oxalate complexing. USAEC – Rept. IDO – 14316.