

DETERMINAÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE ÍONS METÁLICOS
TETRAVALENTES COM ELETRODO ÍON-SELETIVO.
APLICAÇÃO EM COMPOSTOS FLUORADOS

LÍDIA KATSUÓKA (PG), MARIA APARECIDA FAUSTINO PIRES (PQ), ELIZABETH
SONODA KEIKO DANTAS (PQ)

IPEN / CNEN -SP

C.P. 51049, PINHEIROS, CEP: 05422-970, S.P.

PALAVRAS CHAVE: FLUORETO, ELETRO ÍON-SELETIVO, COMPLEXANTES

INTRODUÇÃO

Compostos inorgânicos de fluoreto e de vidrotrem sido amplamente aplicados em programas de pesquisa, visando suas aplicações em sistemas ópticos de infravermelho com vidros fluorados de metais pesados (HMFGs - heavy metal fluoride glasses)⁽¹⁾. Os metais utilizados para os HMFGs (ZrF_4 , HfF_4 e ThF_4) são altamente higroscópicos, sendo essencial o controle da quantidade do teor de água e de fluoreto.

Na área nuclear, o controle analítico do íon fluoreto é de primordial importância nas várias etapas do processo de produção do elemento combustível^(2,3,4), quer como macro constituinte, quer como impureza.

A ASTM (American Standard Testing of Materials) especifica uma concentração máxima de fluoreto em pastilhas de UO_2 de $15\mu g/g$.

Os métodos utilizados para a determinação de fluoreto variam de acordo com a natureza do material a ser analisado e, conseqüentemente com os diversos íons que possam exercer interferências, tais como o fosfato, sulfato, alumínio, ferro, zircônio, tório, lantânio, etc.

De um modo geral, elementos interferentes devem ser removidos utilizando-se técnicas como destilação⁽⁵⁾, troca iônica⁽⁶⁾ e pirohidrólise⁽⁷⁾.

Das várias técnicas para a determinação de fluoreto, destaca-se a potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo. Essa técnica, considerada uma das mais seletivas para o ânion fluoreto, o potencial observado pela medida da atividade do fluoreto livre é afetada pela força iônica da solução e pelo pH do meio. A maior interferência no uso analítico do eletrodo íon-seletivo de fluoreto, é causado

7º Encontro Nacional de Química Analítica,
Belo Horizonte, MG, 3-6 de setembro, 1995

IPEN-DOC- 2874

pelo ânion OH^- . Bond e O'Donnel⁽⁸⁾, posteriormente mostraram que essa interferência se deve à formação de fluoreto básico na superfície do eletrodo.

A formação de complexos estáveis com cátions comuns como alumínio, ferro, magnésio e cálcio, geralmente presentes em amostras ambientais, e também com espécies específicas como urânio, tório, zircônio e terras raras é considerado um dos mais sérios problemas na análise quantitativa de fluoreto por eletrodo íon-seletivo.

Na prática, todos esses efeitos podem ser minimizados com o uso de uma solução tamponada, denominada TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). O Tisab elimina o efeito da mudança do pH e mantém constante a força iônica do meio, minimizando as variações entre a amostra e o padrão, evitando dessa forma a influência no potencial do eletrodo.

No presente trabalho, apresenta-se os resultados dos estudos realizados com vários agentes complexantes presentes em solução tampão, procurando-se comparar suas habilidades mascarantes e estabelecendo suas adequabilidades na análise de fluoreto por eletrodo íon-seletivo.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos:

- agitador magnético e barras de agitação
- analisador de íons marca Procyon modelo E - 920
- eletrodo íon-seletivo de fluoreto Orion, modelo 94-09-00
- eletrodo de referência Ag/AgCl de junção esmerilhada Orion modelo 90-00-01 com solução interna de KCl
- pHmetro digital Metronal modelo E - 120
- eletrodo de vidro combinado para pH

Reagentes:

Todos os reagentes usados são de grau analítico e a água utilizada é bidesionizada.

TISABs:

TISAB - sem complexante⁽⁹⁾

Transferir cerca de 500mL de água desionizada para um béquer de um litro e dissolver 58g de NaCl. Adicionar 57mL de ácido acético glacial. Acertar o valor do pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

TISAB - CDTA 0,06M⁽¹⁰⁾

Dissolver 384g de acetato de amônio em cerca de 500mL de água desionizada. Adicionar 13,5L de Hcl e 19,8g de CDTA a essa solução. Acertar o valor do pH e, 5,5 e completar o volume a um litro.

TISAB - aluminon 0,05M⁽¹¹⁾

Dissolver 10g de aluminon em 800mL de água desionizada, 29,41g de citrato trissódico e 58g de cloreto de sódio. Adicionar 57mL de ácido acético glacial. Acertar o valor do pH em 5,0. Completar o volume a um litro.

TISAB - SSA/EDTA - 0,8M SSA / 0,2M EDTA^(10,12)

Dissolver 204g de ácido sulfosalicílico, 74g de EDTA em cerca de 700mL de água desionizada. Acertar o valor do pH em 5,5. Acertar o volume a um litro.

TISAB - trietanolamina 0,5M^(13,14)

Dissolver 240g de trietanolamina em cerca de 500mL de água desionizada. Acertar o valor do pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

TISAB - ácido cítrico 0,04M^(15,16)

Dissolver 84,1g de ácido cítrico, 58g de cloreto de sódio em cerca de 500mL de água desionizada. Adicionar 57mL de ácido acético glacial a essa solução. Acertar o valor do pH em 5,5 e completar o volume a um litro.

TISAB - tris 2M tris / 1M tartarato^(11,12,15)

Dissolver 242g de tris (trishidróximetilaminometano) e 230g de tartarato de sódio em 500mL de água desionizada. Adicionar 84mL de HCl concentrado a essa solução e ajustar o pH em 5,5. Completar o volume a um litro.

TISAB - DTPA 0,04M⁽¹⁷⁾

Dissolver 15,7g de DTPA em 50mL de NaOH 25% em cerca de 500mL de água desionizada. Acertar o valor do pH em 5,5 com HNO₃. Completar o volume a um litro.

TÉCNICA DA MEDIDA

O método utilizado para a medida da concentração de fluoreto foi o método por potenciometria direta, com a utilização de uma solução tampão com complexantes para o ajuste da força iônica e a complexação dos metais interferentes.

Calibra-se o eletrodo íon-seletivo com soluções padrões de NaF, sob agitação. A leitura da concentração de fluoreto é dada em µg/mL, diretamente no display do analisador de íons.

ESTUDO DOS METAIS INTERFERENTES EM PRESENÇA DOS AGENTES COMPLEXANTES

Verificou-se a eficiência do DTPA na recuperação de fluoreto, em presença de tório, zircônio e urânio, a partir de soluções com concentrações conhecidas destes metais. A concentração de fluoreto na solução é de 1µg/mL.

Os resultados são apresentados na Figura 1.

Os resultados apresentados na Figura 1 mostra que o DTPA mascara o urânio em concentrações de até 100µg/mL, o tório em concentrações de até 30µg/mL. O zircônio é complexado pelo DTPA em concentrações de até 8µg/mL, devido a formação de complexos estáveis do zircônio com fluoreto.

Avaliou-se a eficiência dos agentes complexantes em presença das soluções tampão contendo ácido cítrico, tris, citrato trissódico, CDTA, aluminon, SSA/EDTA em presença de quantidades conhecidas de urânio, tório, zircônio e samário.

Mediu-se o fluoreto com concentração conhecida de $1\mu\text{g/mL}$ em soluções com quantidades conhecidas dos metais interferentes em presença das soluções tampão com os agentes complexantes e verificou-se a quantidade máxima de metal interferente para que se obtenha uma recuperação de 100% de fluoreto.

Os resultados são apresentados nas Figuras 2, 3 e 4.

PROCEDIMENTO PARA DISSOLUÇÃO DO UF_4 - DISSOLUÇÃO ALCALINA

Dissolver cerca de 0,2g de UF_4 , pesados analiticamente, previamente triturado, numa mistura de 0,5mL de H_2O_2 e 1mL de NaOH 25% com aquecimento até no máximo de $50\text{ }^\circ\text{C}$. Depois de frio, adicionar 5mL de HNO_3 1M. a solução foi transferida para um balão volumétrico de 250mL, com adição de 50mL de solução de DTPA 0,04M.

Utilizou-se o mesmo procedimento para se fazer a dissolução do UF_4 , porém sem a adição de DTPA, para a separação, para a separação do urânio por troca iônica e posterior medida do fluoreto por eletrodo íon-seletivo.

COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DO DTPA E A SEPARAÇÃO DO URÂNIO POR TROCA IÔNICA

Depois da dissolução do UF_4 por dissolução alcalina, mediu-se o fluoreto com adição de DTPA na solução para a complexação do urânio da amostra e comparou-se os resultados obtidos com a retirada do urânio por troca iônica, utilizando-se uma resina catiônica Dowex 50 W - X12, sem a adição de complexante na solução tampão. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

CONCLUSÃO

O DTPA mostrou ser uma boa alternativa como agente mascarante para urânio, na proporção de 1:100, não havendo a necessidade de separação prévia do urânio da matriz de UF_4 por troca iônica para a determinação do fluoreto, diminuindo-se o tempo e custo da análise em determinações rotineiras de fluoreto.

O tório foi efetivamente mascarado por ácido cítrico e tris, na proporção de 1:700. CDTA e citrato 0,4M mostraram ser eficientes como complexante para tório, como mostra a Figura 2.

O zircônio, que é considerado um dos mais sérios interferentes na determinação de fluoreto, devido a formação de complexos estáveis com o fluoreto, foi mascarado por ácido cítrico, citrato 0,4M e tris na proporção de 1:150. Citrato 1M foi eficiente em quantidades de zircônio de até $100\mu\text{g/mL}$, sendo que o DTPA e trietanolamina não mostraram a mesma eficiência, como mostra a Figura 3.

Samário foi efetivamente complexado com ácido cítrico em concentrações de até $5000\mu\text{g/mL}$. Citrato 0,4M complexou samário em concentrações de até $3000\mu\text{g/mL}$. Citrato 1M, CDTA e tris complexaram samário em níveis de até $2000\mu\text{g/mL}$. SSA/EDTA e trietanolamina não mostraram ser eficientes para descomplexar o samário, como mostra a Figura 5.

Dentre os agentes complexantes estudados, o que apresentou melhor eficiência na complexação dos metais interferentes estudados foi o ácido cítrico e o citrato trissódico, podendo ser usado nas determinações rotineiras de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, sem a necessidade de separação prévia dos interferentes.

Tabela 1 - Comparação das medidas de fluoreto utilizando DTPA como complexante para urânio, e a extração do urânio por troca iônica.

amostra	[F] (%)		
	[F] esperado	coluna	com DTPA
UF ₄ -E1	24,3	24,5	24,5
UF ₄ -E2		24,4	24,5
UF ₄ -E3		24,4	24,4
UF ₄ -F1	24,3	24,3	24,3
UF ₄ -F2		24,3	24,3
UF ₄ -F3		24,2	24,3

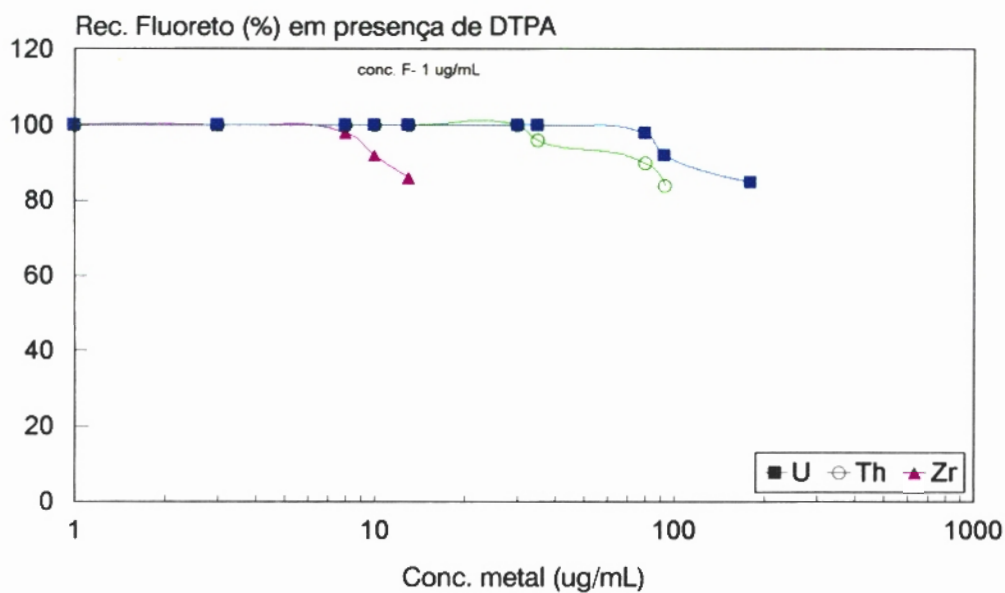


Figura 1 - Recuperação de fluoreto com DTPA em presença de urânio, tório e zircônio

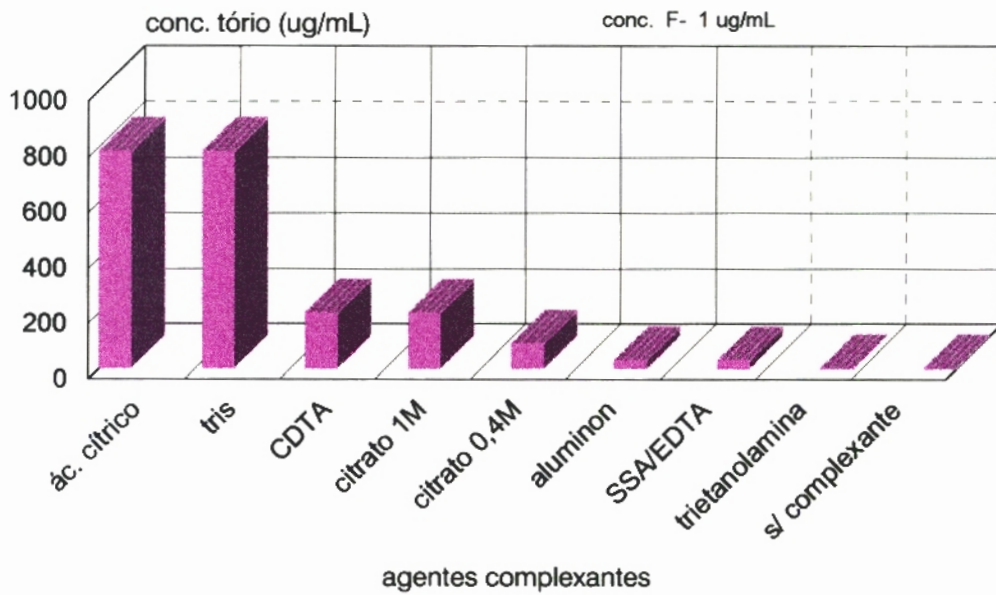


Figura 2 - Concentração máxima de tório em solução para que se obtenha uma recuperação de 100% de fluoreto em presença dos agentes complexantes

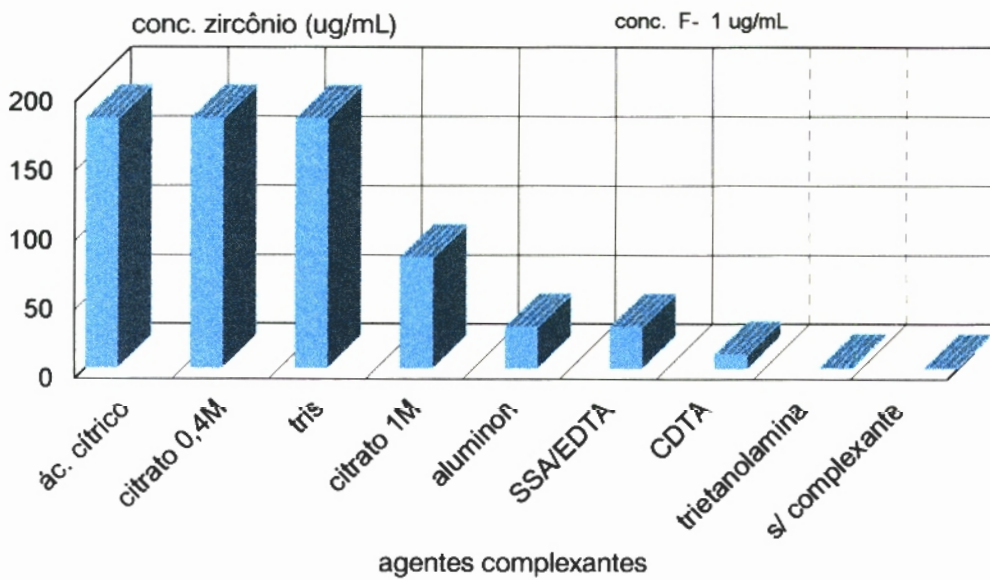


Figura 3 - Concentração máxima de zircônio em solução para que se obtenha uma recuperação de 100% de fluoreto em presença dos agentes complexantes

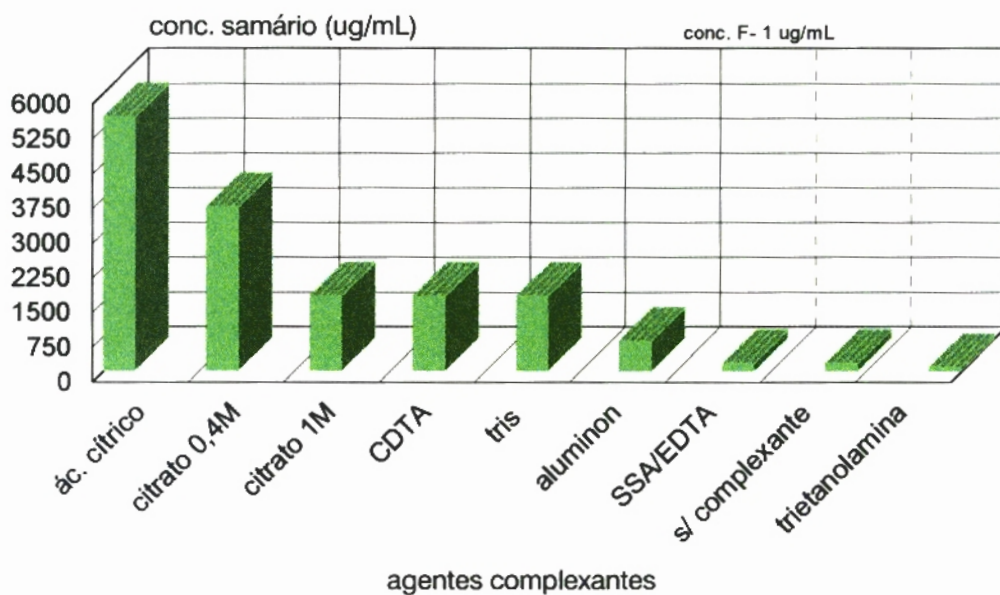


Figura 4 - Concentração máxima de samário em solução para que se obtenha uma recuperação de 100% de fluoreto em presença dos agentes complexantes

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - POULAIN, M.; POULAIN, M.; BRUN, P.; LUCAS, J. J. *Mater Res. Bull.* 10, 243, 1975.
- 2 - FRANÇA JR, J. M. IEA - Instituto de Energia Atomica, Publ. 149, 1971.
- 3 - RIBAS, A. G. S. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, São Paulo, 1973.
- 4 - SANTOS, L. R. Dissertação de mestrado, IPEN/CNEN/SP, 1989.
- 5 - Colombara, R. Dissertação de mestrado, IQ - USP, 1992.
- 6 - PIRES, M. A. F.; ABRÃO, A. *Anais Assoc. Bras. Quim.* 33, 47, 1982.
- 7 - PIRES, M. A. F.; DANTAS, E. S. K. Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais, Ouro Preto, M. G., 1981.
- 8 - BOND, A. M.; O'DONNELL, T. A. *Analytical Chemistry*, 40, 1405, 1968.
- 9 - HARWOOD, J. E. *Water Research*, 3, 273, 1969.
- 10 - TZIMOU-TSITOURIDOU, R.; KABASAKALIS, B.; ALEXIADES, C. A. *Microchemical Journal*, 32, 3763, 1985.
- 11 - TANIKAWA, S.; KIRIHARA, H.; SHIRAISHI, N.; NAKAGAWA, G.; KODAMA, K. *Analytical Letters*, 8, 879, 1985.
- 12 - MOECKEN, H. H.; ESCHRICH, H.; WILLEBORTS, G. *Analytica Chimica Acta*, 45, 233, 1969.
- 13 - CHANG, F. C.; TSAI, H. T.; WU, S. C. *Analytica Chimica Acta*, 71, 477, 1974.
- 14 - KAURANEN, P. *Analytical Letters*, 10, 451, 1977.
- 15 - NICHOLSON, K.; DUFF, E. J. *Analytical Letters*, 14, 887, 1081.
- 16 - YUCHI, A.; NIWA, T.; WADA, H. *Analyst*, 120, 167, 1995.