



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EM TRICARBONATO DE  
AMÔNIO E URANILO (TCAU) PELO MÉTODO DE KARL FISCHER

Cristina SISTI e Tânia GRIGOLETTO

IPEN - PUB - 314

PUBLICAÇÃO IPEN 314

AGOSTO/1990

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EM TRICARBONATO DE  
AMÔNIO E URANILO (TCAU) PELO MÉTODO DE KARL FISCHER**

**Cristina SISTI e Tânia GRIGOLETTO**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

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

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11.20**

**AUC  
AMPEROMETRY**

---

**IPEN - Doc - 3730**

**Aprovado para publicação em 10/07/90.**

**Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EM TRICARBONATO DE AMÔNIO E  
URANILO (TCAU) PELO MÉTODO DE KARL FISCHER

Cristina SISTI e Tânia GRIGOLETTO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Posta 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - BRASIL

**RESUMO**

Comparam-se dois procedimentos para a determinação do teor de água em tricarbonato de amônio e uranilo (TCAU) utilizando-se o reagente de Karl Fischer. Em um deles assume-se que o carbonato reage estequiometricamente com o iodo presente no reagente de Karl Fischer de modo similar à água (1 mol de carbonato equivale a 1 mol de água). Assim, determina-se o teor de carbonato no TCAU e faz-se a correção apropriada descontando-se o número de moles de água aparente do número total de moles de água obtido pelo método de Karl Fischer. No outro procedimento extrai-se a água do TCAU com metanol em um recipiente independente, deixa-se em repouso para decantação e pipeta-se uma alíquota do sobrenadante para ser analisada pelo método de Karl Fischer.

**DETERMINATION OF THE WATER CONTENT IN TETRA-AMMONIUM  
URANYL TRICARBONATE BY THE KARL FISCHER REAGENT METHOD**

**Cristina SISTI and Tânia GRIGOLETTO**

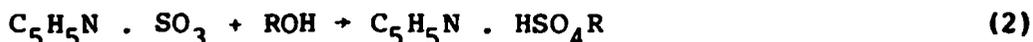
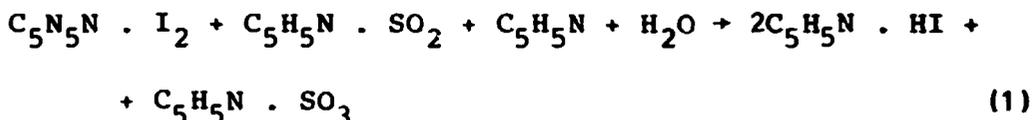
**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - BRASIL**

**ABSTRACT**

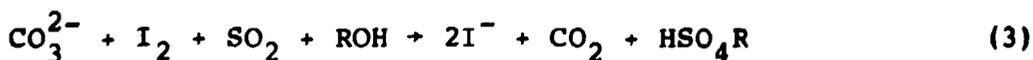
Two methods are compared for the determination of water content in tetra-ammonium uranyl tricarbonate by the Karl Fischer reagent method. In the first method it is known that the carbonate reacts stoichiometrically with the iodine content of the Karl Fischer reagent in the same way it reacts with the water (mole of apparent  $H_2O$  per mole of carbonate is produced). In this case, the carbonate content in the sample is determined and a suitable correction is applied to take into account the apparent water results. In the second method it is performed an extraction of the moisture by adding methanol to the sample in an independent flask. After the decantation, an aliquot of the clear supernatant methanol is taken for the determination of water content by the Karl Fischer reagent method.

## INTRODUÇÃO

Com o reagente de Karl Fischer pode-se determinar o conteúdo de água livre ou de hidratação em diversos materiais orgânicos e inorgânicos, sólidos ou líquidos. Porém, deve-se conhecer sempre as possíveis interferências. O reagente comum é constituído de iodo ( $I_2$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), piridina ( $C_5H_5N$ ) e, geralmente, metanol (ROH). O fato importante na reação da água com o reagente de Karl Fischer é a redução do iodo a iodeto. O ponto final da reação é determinado pelo aparecimento de iodo livre cuja detecção é feita visual ou amperometricamente. As equações fundamentais são as seguintes <sup>(1)</sup>:



A presença de um íon interferente que, por exemplo, possui uma valência diferente da que está presente na amostra pode reduzir o iodo ou oxidar o iodeto variando aparentemente a concentração de água no material. Muitos compostos reagem estequiometricamente com o reagente de Karl Fischer <sup>(1)</sup>. Nesses casos, fazendo-se análises para a determinação da concentração desses compostos interferentes pode-se corrigir o teor aparente da água. Esse é o caso do ânion carbonato <sup>(1)</sup>. A reação envolvida nesse caso, desconsiderando-se o sal de piridina formado para simplificar a formulação <sup>(2)</sup>, seria:



Para se caracterizar quimicamente o TCAU  $[(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3]$  determinam-se os teores de amônio, de

urânio e de carbonato. Os valores teóricos são: 45,60% U (51,73%  $\text{UO}_2$ ), 13,79%  $\text{NH}_4^+$  e 34,48%  $\text{CO}_3^{2-}$ . Na prática, porém, há uma pequena variação nesses valores, encontrando-se, também, um certo teor de água. Quando se determina o teor de água pelo método de Karl Fischer<sup>(4)</sup> encontram-se valores muito altos e, fazendo-se o balanço de massa, o valor obtido é bem maior que 100%. O erro é justamente devido à reação do carbonato com o reagente de Karl Fischer. Para exemplificar, se o TCAU tiver um teor de 33% de carbonato isso resultará em um teor de água de 9,9% ( $33 \div 60 \times 18$ ) devido apenas à reação do carbonato com o reagente de Karl Fischer. Por isso, deve-se determinar o teor de carbonato na amostra e descontar o valor calculado pela participação do carbonato do resultado aparente obtido para a água. O valor encontrado é o teor real de água no TCAU.

Uma outra forma de resolver esse problema é a extração da água da amostra com um solvente miscível com a água no qual o composto carbonatado é insolúvel. Em seguida separa-se o solvente da substância interferente por filtração ou por destilação usando um carreador que forma uma mistura azeotrópica homogênea<sup>(1)</sup>.

A literatura descreve um procedimento para a determinação de umidade em bicarbonato de sódio<sup>(3)</sup> em que a água é extraída pelo metanol em funil de separação; em seguida, filtra-se através de placa porosa, empregando sucção por vácuo, uma alíquota do metanol diretamente para a célula de titulação. O autor toma providências para não haver entrada de umidade no sistema colocando tubos secantes na saída e na entrada de ar do sistema. Esse procedimento foi experimentado com o TCAU produzido no IPEN, porém os resultados obtidos não foram bons devido à umidade presente no sistema e à grande variação do branco. Por isso, estudou-se um modo mais simples para separar o TCAU do metanol. Extraiu-se a água em um erlenmeyer fechado e sob agi-

tação magnética. Deixou-se o TCAU decantar e pipetou-se, com seringa cujo volume foi calibrado, uma alíquota do sobrenadante transferindo-a para a célula de titulação. Nessas condições obtiveram-se bons resultados.

## PARTE I: CORREÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA

### A) Experimental

Determinaram-se os teores de urânio, de amônio, de carbonato e de água em cinco amostras de TCAU. Os métodos utilizados nessas determinações foram:

- Para urânio, por gravimetria, veja PROCEDIMENTO IPEN-QI-041<sup>(5)</sup>.
- Para amônio, por microdifusão e titulação, veja PROCEDIMENTO IPEN-QI-080<sup>(7)</sup>.
- Para carbonato, por desprendimento de gás carbônico, absorção e titulação, veja PROCEDIMENTO IPEN-QI-081<sup>(8)</sup>.
- Para água, pelo método convencional de Karl Fischer, veja PROCEDIMENTO IPEN-QI-079<sup>(6)</sup>. A massa da amostra de TCAU usada nesse procedimento é de 100 mg ( $m_A$ ).

Assim, conhecendo-se os teores de carbonato nas amostras e sabendo-se que o carbonato reage estequiometricamente com o reagente de Karl Fischer, proporcionando 1 mol de  $H_2O$  aparente para 1 mol de carbonato, calcularam-se os teores aparentes de água em amostras de TCAU empregando o reagente de Karl Fischer. Os cálculos estão indicados no item B. A Tabela 1 apresenta uma ilustração dos cálculos efetuados para uma amostra de TCAU. Com os demais valores medidos (%  $NH_4^+$  e %  $UO_2$ ) pode-se fazer o balanço de massa das amostras. Os resultados estão indicados na Tabela 3.

**B) Cálculos**

A porcentagem aparente de H<sub>2</sub>O na amostra de TCAU é obtida pelas equações:

$$\frac{\% \text{CO}_3^{2-}}{100} \times m_A = \text{g CO}_3^{2-}$$

$$\frac{\text{g CO}_3^{2-}}{60,01} \times 18 \times \frac{100}{m_A} = \% \text{H}_2\text{O aparente}$$

onde:

$\% \text{CO}_3^{2-}$  : Teor de carbonato medido por meio do PROCEDIMENTO IPEN-QI-081 para determinada amostra de TCAU.

$m_A$  : Massa da amostra de TCAU utilizada para a determinação de água pelo método de Karl Fischer (ítem A).

A porcentagem de H<sub>2</sub>O obtida diretamente em amostra de TCAU pelo método de Karl Fischer, englobando a porcentagem aparente devida ao carbonato, é dada pela equação:

$$\frac{V_A \times T_{K.F.} \times 100}{1000 \times m_A} = \% \text{H}_2\text{O}_{K.F.}$$

onde:

$V_A$  = volume (mL) do reagente gasto na titulação da água da amostra. Para detalhes veja PROCEDIMENTO IPEN-QI-079.

$T_{K.F.}$  = título do reagente de Karl Fischer. Para detalhes veja PROCEDIMENTO IPEN-QI-079.

Desse modo, a porcentagem real de  $H_2O$  é obtida pela equação:

$$\% H_2O_{\text{real}} = \% H_2O_{\text{K.F.}} - \% H_2O_{\text{aparente}}$$

## PARTE II: SEPARAÇÃO DO TCAU DO METANOL

### C) Experimental

O procedimento convencional utilizado para a determinação de água pelo método de Karl Fischer envolve a extração da água presente na amostra com metanol isento de água na própria célula de titulação. O metanol é titulado previamente com o reagente de Karl Fischer eliminando-se assim o branco.

No estudo realizado, extraiu-se a água presente no TCAU em um erlenmeyer com tampa e com agitação magnética. Após decantação, transferiu-se uma alíquota desse metanol para a célula de titulação. Nesse caso, determina-se o branco separadamente.

#### C.1) Equipamentos

Além dos equipamentos empregados no método tradicional de Karl Fischer utilizam-se:

- Erlenmeyer com capacidade para 250mL com tampa esmerilhada.
- Seringa com capacidade para 20mL cujo volume foi calibrado.
- Agitador magnético e barrinha agitadora de teflon.

#### C.2) Procedimento

Colocam-se 2g de TCAU, pesados analiticamente, em um erlenmeyer e adicionam-se 100mL de metanol p.a. com baixo teor de água. Agita-se magneticamente por 30 minutos. Dei-

xa-se em repouso até decantação total dos sólidos (20 minutos no mínimo). Coleta-se com a seringa uma alíquota de 20mL do sobrenadante e transfere-se para a célula de titulação. Proceda-se, então, a determinação de água pelo método convencional de Karl Fischer.

A prova em branco consiste em titular separadamente pelo mesmo procedimento 20mL de metanol puro, coletados com a mesma seringa. Os cálculos estão indicados no item C.3. A Tabela 2 apresenta uma ilustração dos cálculos efetuados para uma amostra de TCAU. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para cinco amostras de TCAU.

### C.3) Cálculos

A porcentagem de H<sub>2</sub>O na amostra de TCAU é dada pela equação:

$$H_2O (\%) = \frac{(V_A - V_b) \times T_{K.F.} \times 100 \times 100}{1000 \times m_A \times V_S}$$

onde:

$V_b$  = volume (mL) da solução de Karl Fischer para titular o metanol (branco) cujo volume é o da seringa utilizada.

$V_A$  = volume (mL) do reagente usado na titulação da água presente na alíquota, medida com a seringa, do metanol contactado com o TCAU.

$T_{K.F.}$  = título do reagente de Karl Fischer (veja PROCEDIMENTO IPEN-QI-079).

$V_S$  = volume (mL) calibrado da seringa.

$m_A$  = massa (g) da amostra de TCAU.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se os dados relativos a quatro determinações do teor de água em uma amostra de TCAU efetuadas pelo método convencional de Karl Fischer (Parte I).

TABELA 1: Resultados de quatro determinações de água em uma amostra de TCAU (Lote 05/89-I) pelo método descrito na Parte I. O teor de carbonato na amostra é 33,2%  $\text{CO}_3^{2-}$  o que corresponde a 9,96%  $\text{H}_2\text{O}$  aparente. O título do reagente de Karl Fischer é 5,65mg  $\text{H}_2\text{O}$  por mL do reagente.

$m_A$ (g)	$V_A$ (mL)	% $\text{H}_2\text{O}_{\text{K.F.}}$
0,1290	2,40	10,5
0,1053	1,96	10,5
0,1211	2,24	10,5
0,1245	2,32	10,5

Obs.: %  $\text{H}_2\text{O}_{\text{K.F.}}$  médio : 10,5%

$m_A$  = massa da amostra utilizada em cada determinação.

$V_A$  = volume do reagente de Karl Fischer para titular a água presente no TCAU mais a aparente.

O teor de carbonato medido nessa amostra de TCAU, segundo PROCEDIMENTO IPEN-QI-081<sup>(8)</sup>, foi 33,2%. Efetuando-se os cálculos estequiométricos esse teor corresponde a 9,96%  $\text{H}_2\text{O}$  aparente. Fazendo-se a diferença entre o valor médio do teor de água medido pelo método convencional apresentado na Tabela 1 e o teor de água aparente obtém-se o valor do teor real de água na amostra (0,54%).

Na Tabela 2 apresentam-se os dados relativos a três determinações do teor de água em uma amostra de TCAU efetuadas pelo método da separação do TCAU do metanol (Parte II).

Tabela 2: Resultados de três determinações de água em uma amostra de TCAU (Lote 05/89-I) pelo método descrito na Parte II. O título do reagente de Karl Fischer é 5,65mg H<sub>2</sub>O por mL do reagente.

$\frac{m_A \text{ (g)}}{100\text{mL CH}_3\text{OH}}$	$V_S$ (mL)	$V_A$ (mL)	$V_b$ (mL)	H <sub>2</sub> O (%)
1,9273	20,38	6,16	5,77	0,56
1,8522	20,10	6,06	5,69	0,56
1,8531	20,60	6,20	5,83	0,55

Obs.:  $m_A$  = massa da amostra utilizada

$V_S$  = volume calibrado das seringas utilizadas

$V_A$  = volume do reagente empregado na titulação da água na alíquota de metanol contactado com o TCAU

$V_b$  = volume da solução de Karl Fischer para titular um volume de metanol puro igual ao da alíquota contactada com a amostra

A Tabela 3 mostra os teores de água medidos para cinco amostras de TCAU pelos métodos descritos na Parte I e II, assim como os teores determinados dos demais componentes do TCAU (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

Tabela 3: Determinação dos teores dos componentes de cinco amostras de TCAU analisadas pelos métodos descritos nas Partes I e II.

AMOSTRA TCAU	% $\text{CO}_3^{2-}$ (a)	% $\text{NH}_4^+$ (b)	% $\text{UO}_2^{2+}$ (c)	Total a+b+c	% $\text{H}_2\text{O}$ (I)	% $\text{H}_2\text{O}$ (II)
Lote $R_2$ (MC)	30,9	14,5	51,1	96,5	1,33	1,30
Lote $R_1$ (MC)	32,2	14,5	51,3	98,0	2,04	2,01
Lote 06/88-II	33,2	13,4	51,4	98,0	1,58	1,53
Lote 05/89-I	33,2	13,4	51,7	98,3	0,54	0,56
Lote 08/88-II	34,4	12,8	51,8	99,0	0,65	0,64

Obs.: Em a, b e c : média de dois resultados cuja relação da diferença com a média, expressa em %, é  $\leq 0,3\%$ .

Em I e II : média de três ou quatro resultados com desvio padrão relativo  $< 5\%$ .

Os teores medidos dos íons urânio, carbonato e amônio estão coerentes com os encontrados na literatura<sup>(9)</sup>.

Analisando-se a Tabela 3 observa-se que os resultados obtidos pelos dois métodos são concordantes e que ambos são satisfatórios para a medida dos teores de água em amostras de TCAU empregando-se o reagente de Karl Fischer.

Na amostra de TCAU lote  $R_2$  (MC) o balanço de massa soma 97,8%, inferior aos obtidos para as outras amostras. Supõe-se que a amostra deve conter alguma impureza não identificada e/ou quantificada. O valor mais diferenciado das outras amostras é o de carbonato. Porém, a água calculada com esse teor de carbonato coincide com a água

determinada pelo método da extração o que é mais um índice de que esse teor é exato, além de um valor médio de duas determinações cuja relação da diferença com a média, expressa em %, é  $\leq 0,3\%$ .

### **CONCLUSÃO**

O procedimento que envolve a separação do metanol do TCAU (Parte II) mostra-se mais prático em trabalhos de rotina pois é um método direto. Nesse caso, não há necessidade de uma análise adicional para a determinação do teor real de água como ocorre com o primeiro procedimento em que se determina o teor de carbonato em cada amostra analisada.

### **AGRADECIMENTOS**

As autoras agradecem ao Dr. Antonio Roberto Lordello, chefe da Divisão de Caracterização de Material Nuclear (MEC) pela leitura do texto, ao Dr. Spero Penha Morato, gerente do Departamento de Processos Especiais (ME) e ao Dr. Cláudio Rodrigues, superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), cargos esses ocupados na época da execução desse trabalho.

As autoras agradecem também à Laurelisa Nolla pelo esmerado trabalho de datilografia.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for water using Karl Fischer reagent. 1980. (ASTM E 203-75). In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards, part 30: Soap, engine coolants; polishes; halogenated organic solvents; activated carbon; industrial chemicals. p.781-90.
2. MITCHELL JR.,J.; SMITH,D.M.; ASHBY,E.C.; BRYANT,W.M.D. Analytical procedures employing Karl Fischer reagent. IX. Reactions with inorganic oxides and related compounds. Oxidation and oxides and related compounds. Oxidation and reduction reactions. J. Am. Chem. Soc., 63:2927-30, 1941.
3. GARD,L.N. & BUTLER,R.C. Determination of moisture in sodium bicarbonate - Karl Fischer method. Anal.Chem., 26(8):1367-8, 1954.
4. PEREIRA,W.; ROCHA,S.M.R.; ATALLA,L.T.; ABRÃO,A. Determinação de água em materiais de interesse nuclear pelo método de Karl Fischer. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, junho 1987. (Publicação IPEN-108).
5. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Departamento de Processos Especiais. Determinação do teor de urânio total em composto de urânio por gravimetria. Setembro, 1989. (PROCEDIMENTO IPEN-QI-041).
6. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Departamento de Processos Especiais. Determinação do teor de água pelo método de Karl Fischer. Maio, 1990. (PROCEDIMENTO IPEN-QI-079).
7. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Departamento de Processos Especiais. Determinação da

concentração de amônia por microdifusão e titulação.  
Maio, 1990. (PROCEDIMENTO IPEN-QI-080).

8. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Departamento de Processos Especiais. Determinação de carbonato em tricarbonato de amônio e uranilo por desprendimento e absorção de dióxido de carbono. Julho, 1990. (PROCEDIMENTO IPEN-QI-081).
9. JENSEN, M. Investigations on methods of producing crystalline ammonium-uranyl carbonate and its applicability for production of uranium-dioxide powder and pellets. Roskilde, Denmark, Riso National Lab., may, 1967. (Risø Report nº 153).