

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM SISTEMA $UO_2 (NO_3)_2 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$
POR DENSIMETRIA DE PRECISÃO. (*)

Célia Maria Alem, 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, São Paulo (CENEN/SP)



RESUMO

Neste trabalho apresenta-se um método para a determinação de urânio, baseando-se na medida da variação da frequência, natural de um oscilador côncavo, quando cheio de amostra. Há uma relação direta entre a densidade da solução e a frequência (f), segundo a equação :

$$d_{(amostra)} = \frac{T_{(amostra)}^2 - T_{(água)}^2}{A} + d_{(água)}$$

onde :

d = densidade

T = período (1/f)

A = constante do equipamento, obtida por calibração, mediante amostras de densidades conhecidas.

Determinaram-se várias curvas de calibração (densidade em função da concentração de urânio) no intervalo de 25 a 200 g U/L, variando-se a acidez livre de 0 a 6M.

Por meio dessas curvas definiu-se uma equação matemática que permite o cálculo da concentração de urânio em qualquer solução de acidez conhecida, pela determinação da densidade.

(*) XXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, DE 10 A 15 DE OUTUBRO DE 1983, SÃO PAULO, SÃO PAULO.

URANIUM DETERMINATION IN $UO_2 (NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$ SYSTEM BY PRECISION DENSIMETRY. (*)

Célia Maria Alem, Harko Tamura Matsuda, Bertha Floh de Araujo¹ and José Adroaldo de Araujo.
Departamento de Engenharia Química
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo (CNEN/SP)

ABSTRACT

A method for uranium determination by digital density measurements is reported. The method is based on the variation of a hollow oscillator natural frequency when filled with a sample. There is a simple relationship between the density of the solution and the frequency (f) following the equation :

$$d_{(\text{sample})} = \frac{T^2(\text{sample}) - T^2_{H_2O}}{A} + d_{H_2O}$$

where :

d = density

T = period (1/f)

A = Apparatus constant obtained from two calibration measurements of known density samples.

Several calibrations curves (density) versus uranium concentration) in the range of 25 to 200 g U/L and 0 to 6 M HNO_3 were determined.

Based on the data a mathematical equation was defined. It makes possible to calculate uranium concentration in any solution with known acid concentration by density determination.

(*) XXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, DE 10 A 15 DE OUTUBRO DE 1983, SÃO PAULO, SÃO PAULO.

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento dos processos tecnológicos de purificação de actinídeos há uma necessidade em se obter respostas analíticas em um tempo relativamente curto. Desta forma, exigem-se técnicas que permitam uma análise rápida, simples e de reduzida margem de erro operacional. Tais análises são utilizadas, especialmente, para o controle dos reagentes de processo e, em alguns casos, nas linhas de produto.

A utilização da densidade para controle de processo é uma técnica de rotina de há muito empregada. Os densímetros de precisão, por sua vez, permitiram a utilização dessa técnica a uma série maior de soluções de processo⁽⁷⁾, já que a precisão tornou-se maior.

Neste trabalho, apresenta-se um método densimétrico para determinação de urânio em soluções aquosas de nitrato de urânio de acidez livre conhecida.

2. PRINCÍPIO DO MÉTODO

A determinação da densidade baseia-se na medida da variação da frequência natural de um tubo oscilador côncavo, contendo um líquido ou gás, diferente do ar^(1,7). A medida da frequência depende da temperatura de operação e da pressão atmosférica local.

Para efeito de cálculo considera-se um modelo representado por um corpo côncavo oco, de massa M , suspenso por uma mola espiral de elasticidade constante s , de volume V , contendo uma amostra de densidade d .

A frequência natural desse sistema será :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{s}{d \cdot V + M}}$$

como :

$$T = \frac{1}{f}$$

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{d \cdot V + M}{s}}$$

elevando-se ao quadrado, tem-se :

$$T^2 = A \cdot d + B$$

onde :

$$A = \frac{4 \pi^2 \cdot V}{s} \quad \text{e} \quad B = \frac{4 \pi^2 \cdot M}{s}$$

A diferença de densidade entre 2 amostras é dada por :

$$d_1 - d_2 = \frac{1}{A} (T_1^2 - T_2^2) \quad \text{(EQUAÇÃO 1)}$$

onde :

d_1 = densidade do ar úmido a pressão atmosférica local e a 25°C.

d_2 = densidade de água a 25°C.

A = constante do equipamento, obtida pela medida de calibração de amostras de densidades conhecidas (água e ar).

T_1 = período do ar.

T_2 = período da água.

A equação 1 aplica-se ao cálculo da densidade de amostras líquidas ou gasosas, onde :

d_1 = densidade da amostra a 25°C.

T_1 = período da amostra.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Equipamento

- Densímetro de precisão modelo DMA 02C, marca Anton. Paar com termômetro de alta precisão, ultratermostato e uma impressora.

3.2. Reagentes

- Solução de HNO_3 1 a 6 M
Obtidas pela diluição de ácido nítrico concentrado P.A. MERCK e padronizadas por titulação potenciométrica.

- Solução estoque 1 de nitrato de urânio 215 g U/L, HNO_3 0,05M.
Preparada a partir da dissolução de cristais de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ com solução de ácido nítrico diluída e desnitrada segundo a técnica descrita por FORBICINI⁽⁴⁾ até a obtenção de solução com acidez livre de 0,05M.

Todas as soluções no intervalo de 25 a 200 g U/L foram preparadas a partir da diluição da solução estoque 1 e padronizadas segundo o método de Davies e Gray⁽⁶⁾.

- Solução estoque 2 de nitrato de urânio 382 g U/L, HNO_3 4,7 M.
Preparada a partir da dissolução de U_3O_8 nuclearmente puro com HNO_3 concentrado.
A partir dessa solução estoque

procederam-se diluições de forma a se obter soluções no intervalo de 25 a 200 g U/L e 1 a 6 M em HNO_3 .

Todas as soluções foram padronizadas pelo método de Davies e Gray⁽⁶⁾.

3.3. Procedimento

Com o equipamento termostaticado a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$, verifica-se a pressão atmosférica local e registra-se o período correspondente ao ar, após um intervalo de tempo de 5 minutos para se atingir o equilíbrio térmico.

Em seguida, com auxílio de uma seringa hipodérmica injeta-se água destilada e aguarda-se o tempo necessário para se atingir a temperatura de equilíbrio iniciando-se em seguida as medidas.

O volume de líquido necessário para o enchimento do tubo capilar é de aproximadamente 0,7 mL.

A partir dos valores dos períodos de água e do ar e conhecendo-se a densidade do ar úmido à pressão atmosférica local e temperatura de 25°C , determina-se a constante (A), segundo a relação :

$$A = \frac{T_{(\text{ar})}^2 - T_{(\text{água})}^2}{d_{(\text{ar})} - d_{(\text{H}_2\text{O})}}$$

onde :

- T = número de períodos
- d = densidade (g/cm^3)
- A = constante do equipamento

Após a determinação, retira-se a água e lava-se o tubo capilar com álcool etílico ou metílico, seca-se por meio de injeção de ar. A medida do período do ar deve ser repetida após cada injeção de amostra para o controle de limpeza do capilar.

A amostra a analisar é, então injetada seguindo-se o procedimento descrito para a água.

Calcula-se a densidade da amostra segundo a relação :

$$d_{\text{(amostra)}} = \frac{T^2(\text{amostra}) - T^2(\text{água})}{A} + d_{\text{H}_2\text{O}}$$

Todos os conjuntos de resultados foram submetidos a um tratamento estatístico para verificar melhor ajuste. Para isso, aplicou-se o método dos mínimos quadrados para regressão linear e parabólica (2). Todos os dados constituem em uma média de 6 determinações. A precisão das medidas foi inferior a 0,05%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Determinação da Constante A

Determinou-se a constante A mediante a medida de período de amostras de densidades conhecidas, água e ar, segundo o procedimento descrito anteriormente. Os períodos correspondentes foram registrados à temperatura de 25°C e a pressão atmosférica local de 711 mm Hg.

De acordo com a fórmula :

$$A = \frac{T_2^2 - T_1^2}{d_1 - d_2}$$

tem-se :

$$T_1 = \text{n}^\circ \text{ de períodos de ar} = 159091$$

$$T_2 = \text{n}^\circ \text{ de períodos de água} = 219230$$

$$d_1 = \text{densidade do ar úmido a } 25^\circ\text{C} = 0,00118 \text{ g/cm}^3$$

$$d_2 = \text{densidade da água a } 25^\circ\text{C} = 0,99707 \text{ g/cm}^3$$

logo :

$$A = 228432 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Durante o desenvolvimento do trabalho, o valor dessa constante foi rigorosamente controlado.

4.2. Determinação das densidades das soluções de HNO₃.

Registram-se inicialmente os períodos correspondentes às soluções de HNO₃ no intervalo de concentração de 1 a 6 M e calcularam-se as densidades, aplicando-se a relação :

$$d_{(amostra)} = \frac{T^2_{(amostra)} - T^2_{(água)}}{A} + d_{H_2O}$$

Os resultados encontram-se na Tabela 1.

TABELA I - VALORES DE DENSIDADES DAS SOLUÇÕES DE HNO₃.

HNO ₃ (M)	DENSIDADE A 25°C (g/cm ³)
0,00	0,99707
1,00	1,02732
2,00	1,05811
3,00	1,08822
4,00	1,11862
5,00	1,14626
6,00	1,17449

Na Figura 1 tem-se a curva de calibração (densidade X concentração de HNO₃).

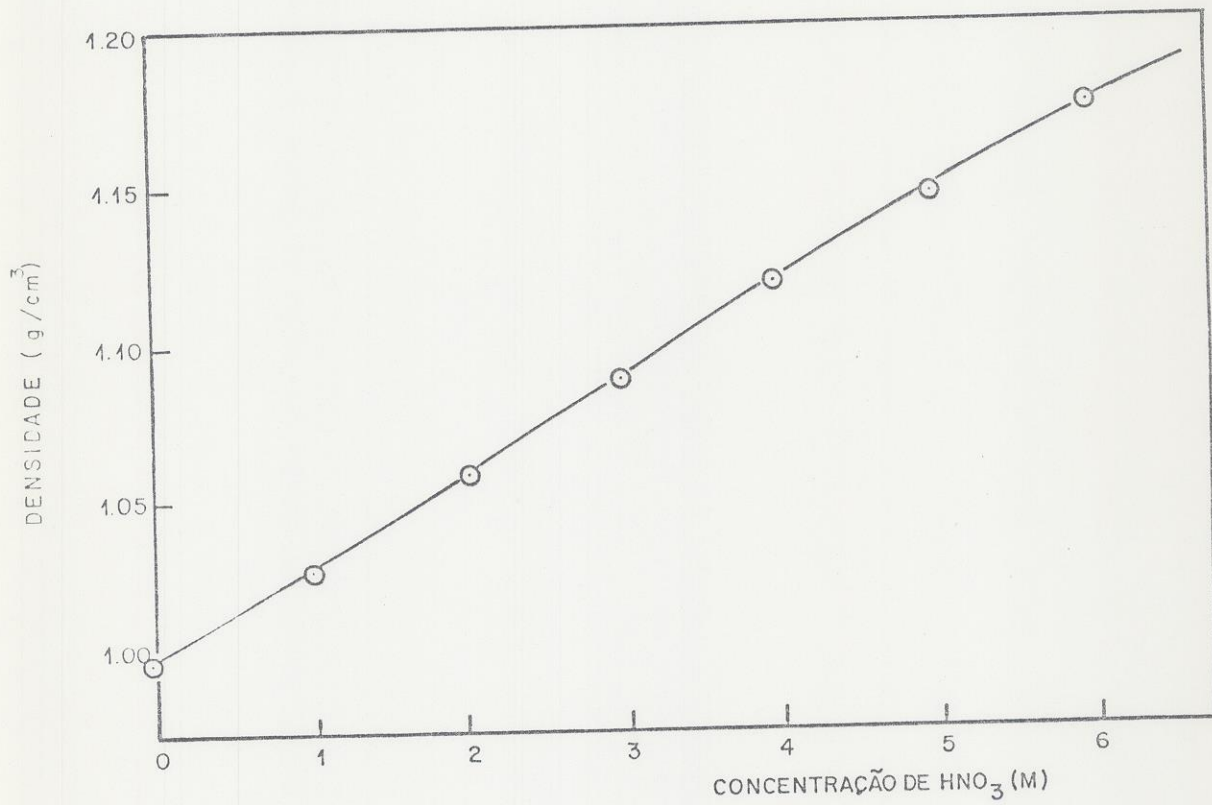


FIG.1 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HNO₃ POR MEDIDA DA DENSIDADE (TEMPERATURA DE OPERAÇÃO = 25°C PRESSÃO ATMOSFÉRICA = 711 mm Hg, A = 228432.10 cm³/g)

Obteve-se o melhor ajuste dos pontos por regressão parabólica ($dH = a + bH + cH^2$), resultando a equação:

$$dH(\text{g/cm}^3) = 0,99665 + 3,15 \cdot 10^{-2}H - 3,01 \cdot 10^{-4}H^2 \quad (\text{EQUAÇÃO 2})$$

A inversão da equação 2 permite o cálculo da concentração ácida, conhecendo-se a densidade.

$$H_{(M)} = -20,0939 + 8,6834 \frac{dH}{H} + 11,5180 \frac{dH^2}{H^2} \quad (\text{EQUAÇÃO 3})$$

4.3. Determinação de densidades de soluções aquosas neutras de nitrato de urânio.

Registraram-se os períodos correspondentes às soluções aquosas neutras de nitrato de urânio, no intervalo de 25 a 200 g U/L. Os resultados encontram-se na Tabela 2:

TABELA 2 - VALORES DE DENSIDADES DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE NITRATO DE URANILO.

U. g/L	DENSIDADE A 25°C g/cm ³
0,00	0,99707
23,41	1,02989
59,95	1,06810
75,11	1,08501
96,80	1,11781
150,0	1,19081
200,0	1,22403

Foram calculados os mínimos quadrados para regressão linear e parabólica e obteve-se o melhor ajuste dos pontos por regressão linear :

$$d U \text{ (g/cm}^3\text{)} = 0,998161 + 1,203 \cdot 10^{-3} U \quad \text{(EQUAÇÃO 4)}$$

A inversão da equação 4 permite o cálculo da concentração de urânio de soluções de densidades conhecidas :

$$U \text{ (g/L)} = -829,73 + 831,26 d U \quad \text{(EQUAÇÃO 5)}$$

onde :

U = concentração de urânio (g/L)

Na Figura 2 tem-se a curva de calibração (densidade X concentração de urânio).

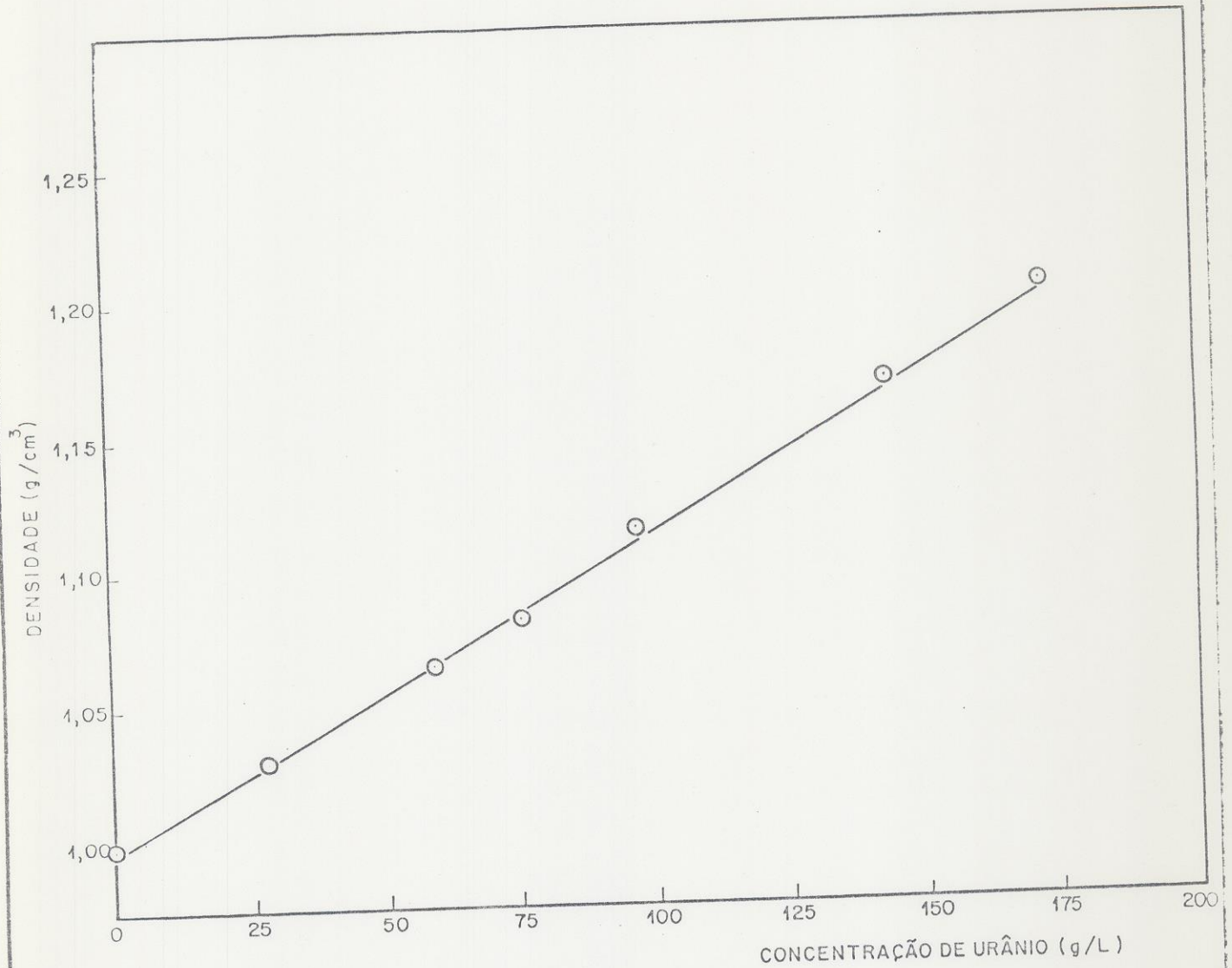


FIG. 2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO POR MEDIDA DA DENSIDADE (TEMPERATURA DE OPERAÇÃO=25°C PRESSÃO ATMOSFÉRICA 709 mm Hg, $A = 228404 \cdot 10 \text{ cm}^3/\text{g}$)

4.4. Determinação de densidades das soluções de $UO_2(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$.

Registraram-se os períodos correspondentes às soluções de nitrato de urânio no intervalo de 25 a 200 g U/L e acidez livre, variando de 1 a 6 M em HNO_3 . Os valores das densidades calculadas, encontram-se na Tabela 3 e, na Figura 3 têm-se as curvas de calibração correspondentes.

Obteve-se melhor ajuste dos pontos por regressão linear, resultando as seguintes equações :

$$\begin{aligned}d U, H_{(1)} \text{ (g/cm}^3\text{)} &= 1,029057 + 1,3627 \cdot 10^{-3}U \longrightarrow HNO_3 \text{ 1 M} \\d U, H_{(2)} \text{ (g/cm}^3\text{)} &= 1,060660 + 1,4228 \cdot 10^{-3}U \longrightarrow HNO_3 \text{ 2 M} \\d U, H_{(3)} \text{ (g/cm}^3\text{)} &= 1,088685 + 1,4675 \cdot 10^{-3}U \longrightarrow HNO_3 \text{ 3 M} \\d U, H_{(4)} \text{ (g/cm}^3\text{)} &= 1,117659 + 1,4290 \cdot 10^{-3}U \longrightarrow HNO_3 \text{ 4 M} \\d U, H_{(5)} \text{ (g/cm}^3\text{)} &= 1,148237 + 1,3990 \cdot 10^{-3}U \longrightarrow HNO_3 \text{ 5 M} \\d U, H_{(6)} \text{ (g/cm}^3\text{)} &= 1,173113 + 1,3093 \cdot 10^{-3}U \longrightarrow HNO_3 \text{ 6 M}\end{aligned}$$

4.5. Cálculos

4.5.1. Definição da equação que relaciona a densidade da solução com sua acidez livre e concentração de urânio.

Pelas curvas de calibração e pelas equações obtidas para soluções aquosas de HNO_3 (Figura 1 - equação 2), soluções aquosas de $UO_2(NO_3)_2$ (Figura 2 - equação 4) e soluções de $UO_2(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$, verificou-se uma dependência linear entre a densidade da solução e a concentração de urânio, para uma determinada acidez. Esse fator possibilita

TABELA 3 - VALORES DE DENSIDADES DAS SOLUÇÕES DE
 $UO_2 (NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$.

HNO ₃ (M)	U g/L	DENSIDADE A 25°C (g/cm ³)
1	-	1,02732
	23,21	1,05967
	46,63	1,09250
	74,64	1,12927
	97,02	1,16048
	146,03	1,22805
	195,12	1,29495
2	-	1,05811
	49,09	1,13146
	74,80	1,16709
	94,10	1,19118
	144,54	1,26631
	192,32	1,33430
3	-	1,08822
	27,76	1,13020
	52,05	1,16587
	77,15	1,19949
	94,85	1,22917
	146,27	1,30333
4	-	1,11862
	24,93	1,15328
	49,37	1,19131
	76,51	1,22940
	99,80	1,26030
	136,07	1,31896
	189,19	1,38869
5	-	1,14626
	29,04	1,18851
	51,96	1,22089
	84,43	1,26598
	106,06	1,29184
	136,90	1,33860
6	-	1,17449
	28,04	1,21110
	48,63	1,23840
	75,12	1,27147
	104,55	1,31011
	148,90	1,36768
	195,40	1,42791

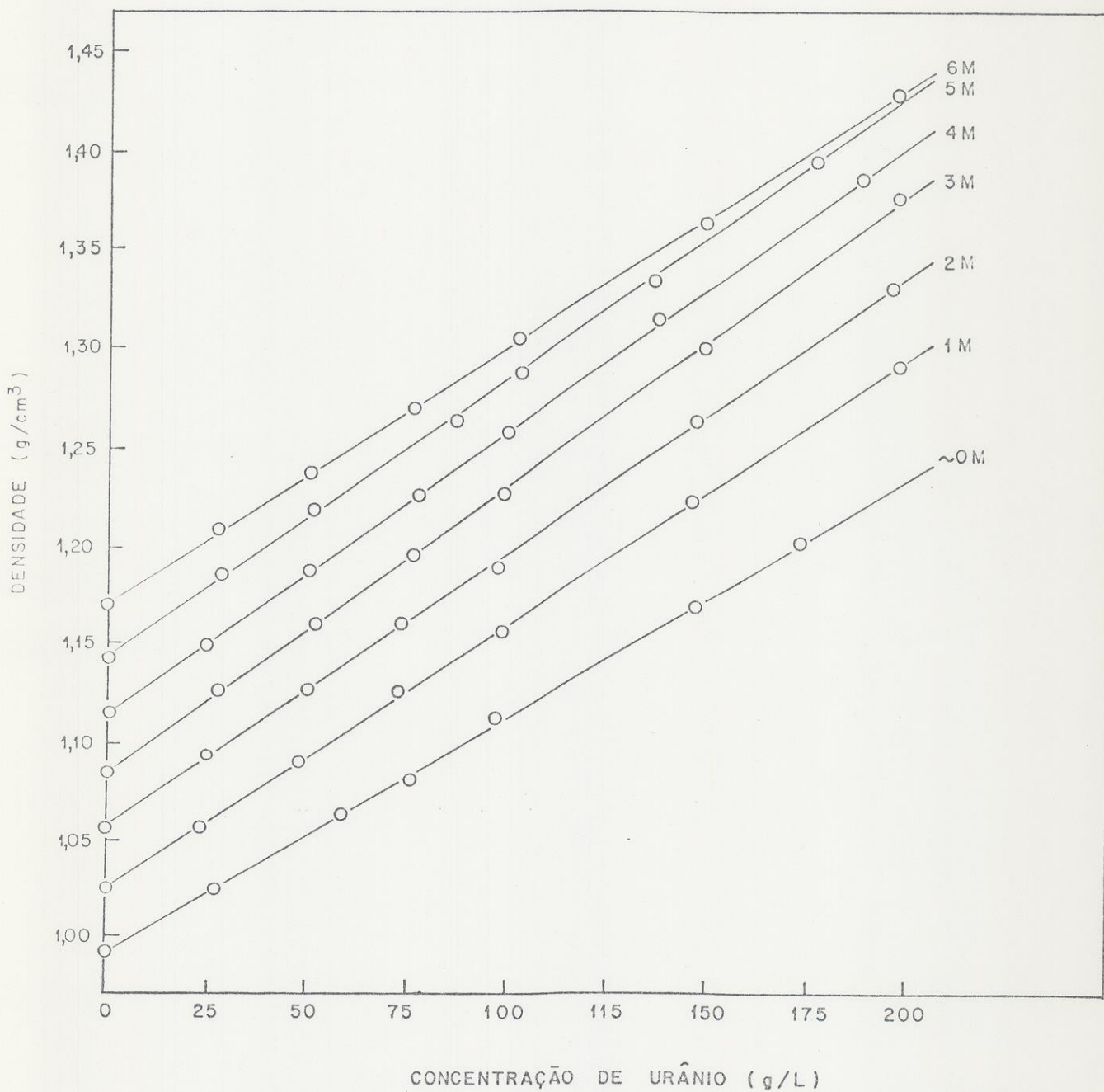


FIGURA 3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE URÂNIO NO SISTEMA $UO_2(NO_3)_2 \cdot HNO_3 - H_2O$ - (TEMPERATURA DE OPERAÇÃO: 25°C PRESSÃO ATMOSFÉRICA: 709 mmHg A = 228404.105 cm³/g)

o estabelecimento de uma equação que permite o cálculo de densidade de uma solução no sistema $UO_2 (NO_3)_2 + HNO_3 - H_2O$ pela relação :

$$d_{U.H} \text{ (g/cm}^3\text{)} = d_H + Q.U$$

(EQUAÇÃO 6)

onde :

$d_{U.H}$ = densidade da solução de $UO_2 (NO_3)_2 / HNO_3 - H_2O$ a $25^\circ C$ (g/cm^3).

d_H = densidade da solução de HNO_3 com concentração correspondente a da solução de nitrato de urânio (g/cm^3).

$$Q = \left(\frac{\delta d}{\delta U} \right)_H$$

U = concentração de urânio (g/L)

O parâmetro Q é obtido relacionando-se a acidez livre da solução de nitrato de urânio e o coeficiente angular da reta correspondente, conforme os dados da Tabela 4.

TABELA 4 - VALORES DOS COEFICIENTES ANGULARES DAS RETAS CORRESPONDENTES ÀS SOLUÇÕES DE NITRATO DE URANILO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM HNO₃.

HNO ₃ (M)	COEFICIENTE ANGULAR (X 10 ⁻³)
0,0	1,20294
1,0	1,36266
2,0	1,42281
3,0	1,46750
4,0	1,42906
5,0	1,39973
6,0	1,30934

Obteve-se o melhor ajuste por regressão parabólica $Q = (m + nH + qH^2)$, chegando-se a seguinte equação:

$$Q = 1,2158 \cdot 10^{-3} + 1,4982 \cdot 10^{-4} H - 2,2762 \cdot 10^{-5} H^2 \quad (\text{EQUAÇÃO 7})$$

A densidade de uma solução aquosa de nitrato de urânio em ácido nítrico pode ser expressa, então, como uma função linear de acidez e da concentração de urânio⁽³⁾. Substituindo-se os valores de dH e Q na equação 6, tem-se :

$$dU,H \text{ (g/cm}^3\text{)} = \left[a + bH + cH^2 + (m + nH + qH^2) \cdot U \right]$$

O rearranjo dessa expressão permite calcular, pela medida da densidade, a concentração de urânio em soluções de UO₂ (NO₃) - HNO₃ - H₂O, para qualquer concentração ácida da solução, desde que seja conhecida.

$$U \text{ (g/L)} = \left[\frac{d U, H - (a + bH + cH^2)}{m + nH + qH^2} \right]$$

Substituindo-se os valores das equações 2 e 7, tem-se :

EQUAÇÃO 8

$$U \text{ (g/L)} = \left[\frac{d U.H - (0,99665 + 3,15 \cdot 10^{-2}H - 3,01 \cdot 10^{-4}H^2)}{1,2158 \cdot 10^{-3} + 1,4982 \cdot 10^{-4}H - 2,2762 \cdot 10^{-5}H^2} \right]$$

4.3.2. Aplicação da equação na determinação da concentração de urânio.

Aplicou-se a equação 8 a todos os pontos descritos na Tabela 3, calculando-se as concentrações de urânio para cada, valor de densidade medida.

Os valores obtidos estão descritos na Tabela 5.

Comparando-se os valores de concentração de urânio determinados experimentalmente, com os valores calculados, observou-se um erro relativo máximo de cerca de 3,5%.

Verificou-se também que a equação é mais precisa, a medida que aumenta a concentração de urânio e acidez livre de solução, diminuindo conseqüentemente o erro relativo.

As determinações de urânio realizadas em diversas soluções de concentrações variadas em urânio e acidez livre mostraram resultados com erro relativo máximo de 5%.

TABELA 5 - DADOS COMPARATIVOS DE CONCENTRAÇÕES DE URÂNIO DETERMINADA E CALCULADA.

HNO ₃ M	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO (g/L)		DENSIDADE DA SOLUÇÃO. (g/cm ³)	ERRO RELATIVO (%)
	DETERMINADA	CALCULADA		
0	0,00	0,34	0,99707	-
	27,41	27,34	1,02989	- 0,26
	59,95	58,77	1,06810	- 1,97
	75,11	72,68	1,08501	- 3,24
	96,80	99,66	1,11781	2,95
	146,54	146,13	1,17430	- 0,28
	172,52	171,79	1,20550	- 0,43
	1	0,00	0,39	1,02732
23,21		23,70	1,05967	2,11
46,63		47,44	1,09250	1,73
74,64		75,53	1,12927	1,19
97,02		98,77	1,16048	1,80
146,03		146,09	1,22805	0,04
195,12		198,91	1,29495	1,94
2		0,00	0,24	1,05811
	49,09	50,55	1,13146	2,97
	74,80	76,27	1,16709	1,96
	94,10	93,18	1,19118	- 0,98
	144,54	145,94	1,26631	0,97
	192,32	193,67	1,33430	0,70
	3	0,00	0,15	1,08822
27,76		28,59	1,13020	2,99
52,05		53,02	1,16587	1,86
77,15		76,04	1,19949	- 1,44
94,85		96,37	1,22917	1,60
146,27		147,15	1,30333	0,60
198,57		199,71	1,38009	0,57
4		0,00	0,54	1,11862
	24,93	24,43	1,15328	- 0,98
	49,37	50,64	1,19131	2,57
	76,51	76,90	1,22940	0,51
	99,80	98,19	1,26030	- 0,61
	136,07	138,63	1,31896	1,88
	189,19	186,69	1,38869	- 1,32
	5	0,00	0,26	1,14626
29,04		30,01	1,18851	3,34
51,96		53,21	1,22089	2,41
84,43		85,51	1,26598	1,28
106,06		104,04	1,29184	- 1,90
136,90		137,54	1,33860	0,47
179,51		179,72	1,39748	0,12
6		0,00	0,25	1,17449
	28,04	28,02	1,21110	- 0,07
	48,63	49,09	1,23840	0,95
	75,12	74,62	1,27147	- 0,67
	104,55	104,46	1,31011	- 0,09
	148,90	148,90	1,36768	0,00
	195,40	195,40	1,42791	0,00

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - ANTON PAAR KG COMPANY. s.d. Digital precision density meter. Instruction manual.
- (2) - ATALLA, L.T. 1978. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, IPEN. p. 119-158. (IEA-Inf-60).
- (3) - BROWN, M.L.; COUBROUGH, A.; ALLAN, C.G. 1980. The use of a digital density meter for reprocessing plant analysis of aqueous uranyl nitrate in nitric acid. Risley, U.K. Risley Nuclear Power Development Establishment. (NDR-419).
- (4) - FORBICINI, S. 1980. Dissolução de pastilhas de ThO₂ e ajuste de alimentação por desnitração. Aplicação à separação de U-Th por extração com TBP. São Paulo, IPEN p. 58-60; 62; 71-6. (Dissertação de Mestrado).
- (5) - GRANT, W.E. et al. 1948. J. Phys. Colloid Chem., 52 1227.
- (6) - KUHN, E. et al. 1979. The NBL potentiometric titrations of uranium. Vienna IAEA. (IAEA/RL/62).
- (7) - MATSUDA, H.T. et al. 1981. Determinação de fosfato de tri-n-butila (TBP) por densimetria de precisão no sistema TBP-Varsol. HNO₃. São Paulo, IPEN. (IPEN-Pub-23).
- (8) - PERRY, R.H.; CHILTON, C.H.; KIRPATRICK, S.D. Chemical engineers' handbook. 4. ed. New York, McGraw-Hill. p.3-70; 3-75.
- (9) - WASHBURN, E.W. 1928. International critical tables. New York, McGraw-Hill. v.3 p. 58-59.