

BR8920373

NUCLEBRÁS

Empresas Nucleares Brasileiras SA

RECUPERAÇÃO DE UM ELETRODO SELETIVO A
IONS FLUORETO

Roberto Pellacani Guedes Monteiro
NUCLEBRÁS/CDTN-604

CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR

CAIXA POSTAL, 1941 - 30.000 - BELO HORIZONTE - BRASIL

EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A. - NUCLEBRÁS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA

RECUPERAÇÃO DE UM ELETRODO SELETIVO A ÍONS FLUORETO

Roberto Pellacani Guedes Monteiro
NUCLEBRÁS/CDTN-604

Trabalho apresentado no 40º Encontro da Sociedade Brasileira
Para o Progresso da Ciência, São Paulo, 10-17 julho de 1988.

Belo Horizonte
1988

RECUPERAÇÃO DE UM ELETRODO SELETIVO A ÍONS FLUORETO

Roberto Pellacani Guedes Monteiro

Departamento de Tecnologia Química

NUCLEBRÁS/Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Belo Horizonte - MG

Resumo

Tendo em vista a crescente utilização de eletrodos seletivos a íons fluoreto na indústria e pesquisa, e o seu custo relativamente elevado, foi desenvolvida uma técnica para a sua recuperação a partir da radiografia de um eletrodo desativado, e introdução de uma solução de regeneração.

O eletrodo foi testado com soluções padrões de fluoreto (10^{-5} a 10^{-1} M) e apresentou respostas estáveis e repetitivas, revelando-se completamente operacional.

Abstract

Fluoride selective electrodes are widely used in industry and research. Since such electrodes are expensive we have developed a restoration procedure, based upon the body radiography of inactive electrode and introduction of appropriate internal regeneration solution.

The electrode restored by this procedure has been tested in standard solutions of fluoride ions (10^{-5} M to 10^{-1} M) showing as good performance as the new one.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	4
2	PARTE EXPERIMENTAL	5
3	RESULTADOS	7
4	CONCLUSÃO	9
5	BIBLIOGRAFIA	9

1. INTRODUÇÃO

A determinação de flúor através de medidas potenciométricas com eletrodo seletivo, é de considerável importância nas análises de águas, materiais biológicos, materiais geológicos e outras matrizes (1), tendo em vista a precisão, sensibilidade e reduzido tempo de operação associados a esta técnica.

No caso particular do ciclo do combustível nuclear, a sua utilização encontra aplicação no controle de qualidade das pastilhas de óxido misto de tório e urânio $(Th, U)O_2$, e das pastilhas de óxido de urânio, UO_2 .

O flúor, quando presente nestas pastilhas, em teor acima do limite especificado (< 10 ppm), pode atuar na depassivação local da camada de óxido da parede interna do tubo de Zircaloy, dando início a um processo de corrosão (2).

Sabe-se que muitos tipos de eletrodos seletivos podem ser construídos em laboratório, sem dificuldades, partindo-se de matérias primas acessíveis. Uma prática já comum em muitos laboratórios acadêmicos (3,4,5,6).

Apesar de possuir uma estrutura simples, o eletrodo seletivo a íons fluoreto conforme projetado por Frant e Ross (7) apresenta uma séria dificuldade para a sua completa montagem em laboratório, ou seja, a disponibilidade da membrana monocristalina de fluoreto de lantânio, LaF_3 , dopada com fluoreto de európio, EuF_2 .

Geralmente, a produção do monocristal envolve técnicas relativamente sofisticadas, para o crescimento do monocristal, ou técnicas de prensagem e sinterização do LaF_3 a temperaturas

elevadas, $>1000^{\circ}\text{C}$, e quase sempre envolvendo atmosfera de ácido fluorídrico (8,9). Embora a literatura mostre alguns trabalhos sobre a produção de membranas de policristais de LaF_3 dispersos em uma matriz inerte, borracha de silicone por exemplo (10), os procedimentos experimentais empregados são pouco informativos.

Tendo em vista estas dificuldades e custo relativamente elevado de um eletrodo seletivo a íons fluoreto, foi desenvolvido um procedimento simples para a sua recuperação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Acredita-se que a perda de sensibilidade de um eletrodo seletivo a íons fluoreto, resulte da evaporação lenta de sua solução interna ou do vazamento da mesma por alguma junção danificada (11,12). Geralmente o procedimento adotado na recuperação de eletrodos inoperantes, envolve o corte do corpo do eletrodo.

Para evitar este corte, no presente trabalho, o eletrodo foi radiografado de modo a se obter as informações necessárias sobre a sua estrutura interna.

Foi utilizado um eletrodo da marca Metrohm, modelo 306F, e a sua estrutura é apresentada na figura 1.

Uma vez identificadas as partes internas do eletrodo, foram feitas duas perfurações de aproximadamente 1mm de diâmetro, 20mm acima da base do eletrodo.

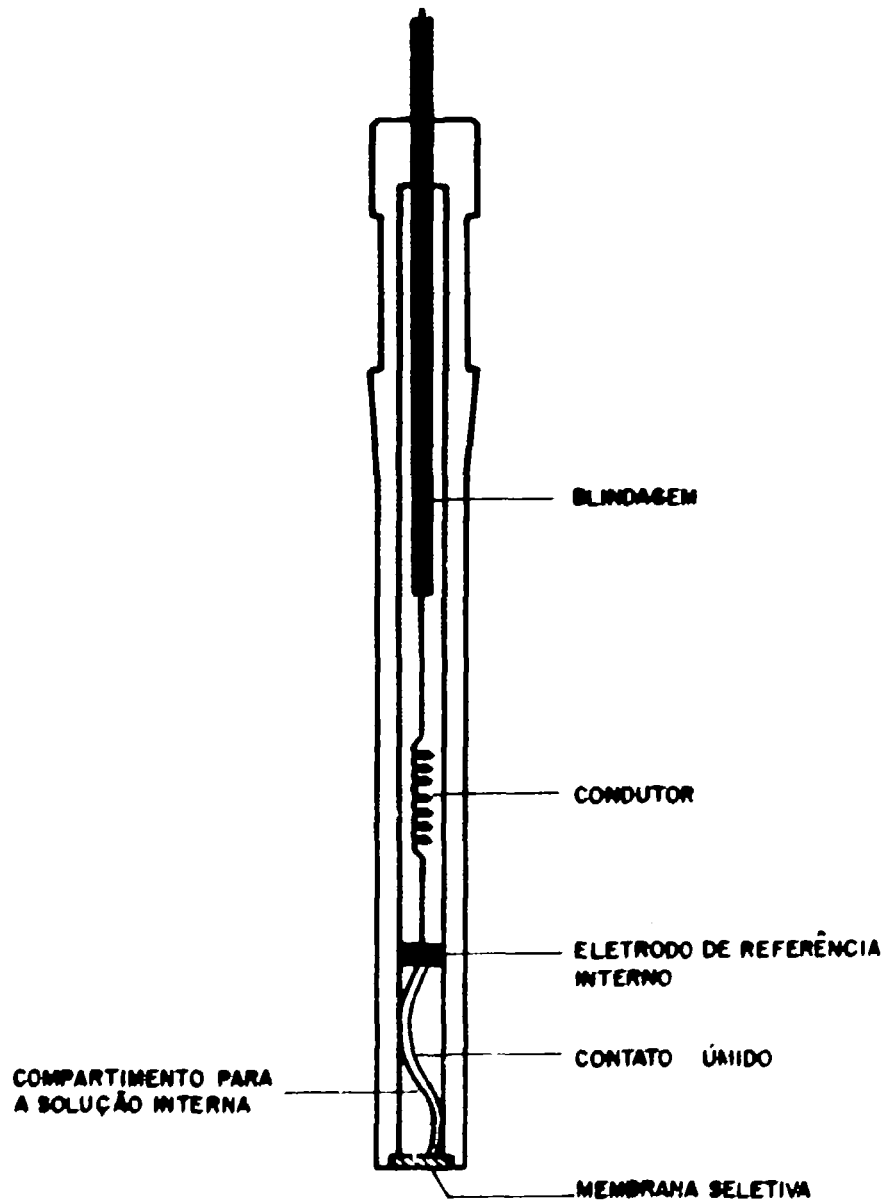


FIGURA I - ESTRUTURA INTERNA DO ELETRODO SELETIVO DE FLUORETO, METROHM EA 306-F.

Foi introduzida uma solução saturada em cloreto de cálcio, 1M em ácido clorídrico contendo gotas de solução de nitrato de prata 1M (13) e os orifícios foram imediatamente selados com parafina e um anel de "Tygon".

O eletrodo ficou estucado por um período de 48 horas e foi posteriormente testado em uma série de soluções padrões de fluoreto, $10^{-1}M$ - $10^{-5}M$, conforme o procedimento adotado na rotina analítica (14).

As medidas potenciométricas foram efetuadas, utilizando-se um ajustador de força iônica misturado à cada solução padrão na proporção de 1:1.

3. RESULTADOS

A Tabela 1 mostra os potenciais medidos em milivolt, versus concentrações de íon fluoreto nas soluções padrões, em $\mu g/ml$. As variações observadas nos potenciais medidos em diferentes ocasiões, para as mesmas soluções, foram inferiores a 2 mV.

Para os dados da tabela 1, obtêm-se a seguinte equação para a curva de calibração:

$$E(mV) = -196,51 - 55,80 \log C(\mu g/ml)$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,9980$$

TABELA 1

Potenciais medidos com o eletrodo seletivo de fluoreto utilizando-se um eletrodo de calomelano saturado como referência, a 25°C

POTENCIAL, E(mV)	CONC. DA SOLUÇÃO (µg/ml)
-147,6	0,1
-190,8	1,0
-216,0	2,0
-231,2	5,0
-249,2	10,0
-266,8	20,0
-292,8	50,0
-308,6	100,0
-367,8	1000,0

4. CONCLUSÃO

Em vista dos resultados obtidos, e da simplicidade da técnica de recuperação adotada conclui-se, mais uma vez, a viabilidade deste procedimento que estende a vida útil do eletrodo, o qual vem funcionando normalmente há 7 meses, um período concordante com aquele previsto na literatura (13).

Uma vantagem da presente técnica sobre as demais conhecidas, é a de não ser necessário cortar o corpo do eletrodo além de não ser descartada a hipótese de uma segunda reutilização, através da simples ruptura do lacre de parafina.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) KORYTA, J. Theory and applications of ion-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 111: 1-56, December 1979.
- (2) SANTOS, A.M.M. dos et alii. Caracterização física e química do combustível nuclear de óxido misto (Th,U)O₂. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 1, Rio de Janeiro, 17-20.
- (3) LAMB, R.E. et alii. Laboratory experiments with ion selective electrodes. *Journal of Chemical Education*, 50(6): 432-434, June 1973.
- (4) LLOYD, B.W. & KUNTZ, M.J. Student preparation and analysis of chloride and calcium ion selective electrodes. *Journal of Chemical Education*, 53(5): 328-330, May 1976.

- (5) FRICKE, G.H. et alii. Inexpensive solid-state ion-selective electrodes for student use. *Journal of Chemical Education*, 54(8): 517-520, August 1977.
- (6) PAPASTATHOPOULOS, D.S. & KARAYANNIS, M.I. Construction and evaluation of a solid-state iodide selective electrode. *Journal of Chemical Education*, 57(12): 904-906, December 1980.
- (7) FRANT, M.S. & ROSS, J.W. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. *Science*, 154: 1553-1555, December 1966.
- (8) HIRATA, H. & AYUZAWA, M. Lanthanum fluoride ceramic membranes as selective electrode for fluoride ion. *Chemistry Letters*: 1451-1452, September 1974.
- (9) BAUSOVA, M.V. et alii. Electrode for determining fluoride-ion concentration. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 28(10): 2042-2044, October 1973.
- (10) MACDONALD, A.M.G. & TOTH, K. The development of fluoride-sensitive membrane electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 41: 99-106, 1968.
- (11) BIXLER, J.W. & SOLOMON, L.S. Restoration of unresponsive fluoride ion selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 56(14): 3004-3005, December, 1984.
- (12) KOMLJENOVIC, J. et alii. All-solid-state fluoride electrode. *Analytical Chemistry*, 58(13): 2893-2895, November 1986.

- (13) STAHR, H.M. et alii. An improved selective fluoride electrode. *Microchemical Journal*, 25(2): 232-234, 1980.
- (14) METRONM, Herisan. *Ion-specific electrode*. Herisan/s.d./