



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

VARIAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA O/OU DURANTE A ESTOCAGEM DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR UO_2

KÁTIA REGINA FERRARI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientador:
Dr. Kengo Imakuma

**São Paulo
1995**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

VARIAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA O/U DURANTE A
ESTOCAGEM DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR UO_2

KÁTIA REGINA FERRARI

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do grau de Mestre em Ciências
na Área de Tecnologia Nuclear.

ORIENTADOR : DR. KENGO IMAKUMA



SÃO PAULO
1995

AGRADECIMENTOS

Para que esta tese ficasse da maneira que foi planejada, o trabalho teve de se estender além dos diversos laboratórios do IPEN, abrangendo pessoas e institutos que prestaram serviços ou que se dispuseram a ajudar.

As pessoas e institutos citados a seguir, e a todos os amigos que ajudaram a fazer esta tese, o meu muito obrigado.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

DR. KENGO IMAKUMA

DR. HUMBERTO G. RIELLA

MESTRE JOSÉ OSCAR W. V. BUSTILLOS

Pela orientação, pelas valiosas discussões técnicas e principalmente pelo apoio.

INSTITUTO DE QUÍMICA - U.S.P.

Por colocarem a disposição o laboratório de termogravimetria, e o empenho em realizar as análises.

UNIVERSIDADE IBIRAPUERA

Prof. Carlos Carmelo

Pelo auxílio dispensado e pelo incentivo.

INSTITUTO POLITÉCNICO - U.S.P.

Por terem colocado o laboratório de difração de raios-x, incluindo todos os materiais à disposição.

CLAUDEMIR DOS SANTOS CASSIANO

Pela assistência na digitação e formatação do texto, dos gráficos e tabelas contidos nesta tese.

CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS - CNPq

Pelo suporte financeiro.

*“A ciência é a procura da verdade;
não é um jogo no qual uma pessoa tenta
derrubar seus oponentes,
prejudicar outras pessoas...”
Linus Pauling*

*Não há motivo de pesar
Quando fenece um botão
Mas somente de júbilo pela beleza que teve.
E nada jamais é perdido
E, sim, a Mim devolvido*

Esta tese é afetosamente dedicada
ao **Marco Antônio Ferrari**
aos meus familiares.
e amigos.

ÍNDICE

<i>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</i>	PÁGINA
I.1. Combustível Nuclear	01
I.2. Objetivo	04
 <i>CAPÍTULO II - OS ÓXIDOS DE URÂNIO</i>	
II.1. Variação Estequiométrica do Dióxido de Urânio	05
II.2. Hiperestequiometria dos Óxidos de Urânio	12
 <i>CAPÍTULO III - DETERMINAÇÃO DA PROPRIEDADES FÍSICAS DO UO_2</i>	
III.1. Distribuição Granulométrica	15
III.2. Área de Superfície Específica	16
III.3. Densidade	17
 <i>CAPÍTULO IV - DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA (O/U)</i>	
IV.1. Métodos da Determinação da Razão O/U	19
IV.1.1. Método Volumétrico	20
IV.1.2. Método Voltamétrico	21
IV.1.3. Método Gravimétrico	22
IV.2. Avaliação dos Métodos	24

CAPÍTULO V - AMOSTRAS DE UO₂

V.1.	Obtenção do pó de UO ₂	28
V.2.	Caracterização Química e Física do pó de UO ₂	29

CAPÍTULO VI

VI.1.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
-------	---------------------------------	----

CAPÍTULO VII

VII.1.	CONCLUSÕES	46
VII.2.	TRABALHOS FUTUROS.	47
VII.3.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

ÍNDICE DE TABELAS

PÁGINA

TABELA II.a. Densidade dos óxidos de urânio entre UO_2 e U_3O_8 . Os resultados são dados g/cm^3	07
TABELA IV.a. Relação dos parâmetros para avaliar os métodos analíticos	24
TABELA V.a. Características químicas e físicas do pó de UO_2	29
TABELA VI.a. Resultados das análises da razão O/U para comparação dos três métodos analíticos	31
TABELA VI.b. Razão O/U em função da variação do teor de H_2O . Para 0,00% de umidade, tem-se $\text{O/U} = 2,120$. A partir do aumento dos valores teóricos da umidade, pode-se observar a variação da razão O/U	34

ÍNDICE DE TABELAS

PÁGINA

TABELA II.a. Densidade dos óxidos de urânio entre UO_2 e U_3O_8 . Os resultados são dados g/cm^3	07
TABELA IV.a. Relação dos parâmetros para avaliar os métodos analíticos	24
TABELA V.a. Características químicas e físicas do pó de UO_2	29
TABELA VI.a. Resultados das análises da razão O/U para comparação dos três métodos analíticos	31
TABELA VI.b. Razão O/U em função da variação do teor de H_2O . Para 0,00% de umidade, tem-se $\text{O/U} = 2,120$. A partir do aumento dos valores teóricos da umidade, pode-se observar a variação da razão O/U	34

TABELA VI.c. Acompanhamento analítico do comportamento do pó de UO_2 estocado em três ambientes (I, II e III), com condições atmosféricas distintas, dada pela média das temperaturas e umidade relativa	37
TABELA VI.d. Comparação dos resultados da razão O/U entre os métodos volumétrico e gravimétrico, após subtrair os teores de umidade (medidos) dos valores O/U obtidos pelo método gravimétrico. E a comparação dos teores de umidade calculados teoricamente com os medidos pelo determinador Du Pont. (AMBIENTE I - 20° C e 70%)	42
TABELA VI.e. Comparação dos resultados da razão O/U entre os métodos volumétrico e gravimétrico, após subtrair os teores de umidade (medidos) dos valores O/U obtidos pelo método gravimétrico. E a comparação dos teores de umidade calculados teoricamente com os medidos pelo determinador Du Pont. (AMBIENTE II - 25° C e 60%)	43

TABELA VI.f. Comparação dos resultados da razão O/U entre os métodos

volumétrico e gravimétrico, após subtrair os teores de umidade (medidos) dos valores O/U obtidos pelo método gravimétrico. E a comparação dos teores de umidade calculados teoricamente com os medidos pelo determinador Du Pont. (AMBIENTE III - 25° C e 30%)	44
--	----

TABELA VI.g. Resultados dos teores de voláteis obtidos pelos métodos

Karl Fischer (KF) e Termogravimétricos (TG)	45
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
FIGURA I.a. Diagrama de bloco para produção de pastilhas de dióxido de urânio	03
FIGURA II.a. Diagrama de fases do dióxido de urânio (UO_2)	06
FIGURA II.b. Variação da densidade da pastilha sinterizada com a relação O/U do pó de UO_2	09
FIGURA II.c. Variação da condutibilidade térmica do UO_2 com relação a razão O/U	10
FIGURA II.d. Estrutura cristalina do dióxido de urânio (UO_2)	11
FIGURA II.e. Oxigênio intersticial do UO_{2+x} , localizado no cubo formado pelos oito íons de oxigênio da estrutura fluorita. Região intersticial tipo 1, direção $[110]$	12

FIGURA II.f. Oxigênio intersticial do UO_{2+x} , localizado no cubo formado pelos oito íons de oxigênio da estrutura fluorita. Região intersticial tipo 2, direção $[111]$	13
FIGURA IV.a. Gráfico relacionando o custo da análise com o método analítico utilizado	25
FIGURA IV.b. Gráfico comparativo dos métodos em relação a quantidade de análises realizadas por dia	26
FIGURA VI.a. Gráfico relacionando os resultados da razão O/U dos três métodos	31
FIGURA VI.b. Gráfico da influência da variação dos teores de H_2O no resultado da razão O/U, quando realizado pelo método gravimétrico	35
FIGURA VI.c. Variação da área de superfície específica nos ambientes I, II e III	38
FIGURA VI.d. Variação da razão estequiométrica (método volumétrico), em cada ambiente de estocagem	39

- FIGURA VI.e.** Valores da razão O/U obtidos pelo método gravimétrico e a demonstração destes valores com a umidade medida já subtraída, comparados com a razão O/U do método volumétrico.(AMBIENTE I) 42
- FIGURA VI.f.** Valores da razão O/U obtidos pelo método gravimétrico e a demonstração destes valores já com a umidade medida e subtraída, comparados com a razão O/U do método volumétrico.(AMBIENTE II) 43
- FIGURA VI.g.** Valores da razão O/U obtidos pelo método gravimétrico e a demonstração destes valores já com a umidade medida e subtraída, comparados com a razão O/U do método volumétrico.(AMBIENTE III) 44

VARIAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA O/U DURANTE A ESTOCAGEM DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR UO_2 .

KÁTIA REGINA FERRARI

RESUMO

A determinação da razão estequiométrica (O/U) no dióxido de urânio, é um parâmetro importante para sua qualificação, pois o desvio estequiométrico, no sentido de oxigênio em excesso, acarreta alterações em suas propriedades físicas e químicas. Como exemplo, pode-se citar alterações na cinética de sinterização, condutibilidade térmica, entre outras, todas relacionadas com o desempenho deste material no reator.

Este trabalho tem como objetivo acompanhar, durante a estocagem do pó de UO_2 , a influência da atmosfera sobre a variação da razão oxigênio-urânio (O/U). Análises complementares tais como área de superfície específica, determinação do teor de umidade, bem como a caracterização do material durante a fabricação foram utilizadas para auxiliar a interpretação do comportamento do pó estocado. Verificou-se que o pó de UO_2 pode ser estocado em ambientes de atmosfera comum, porém com umidade relativa em torno de 30%. A umidade relativa também exerce influência nos resultados da razão estequiométrica realizada pelo método gravimétrico e também nos resultados da área de superfície específica realizada pelo método de adsorção gasosa (Brunauer, Emmette e Teller - B.E.T.).

Para as análises de determinação da razão O/U, os laboratórios de caracterização química do IPEN utilizam, nas análises de rotina, os métodos volumétrico, voltamétrico e gravimétrico, que podem ser considerados os mais comumente empregados.

Estas análises mostraram que a razão estequiométrica do pó de UO_2 , após a fabricação, tem estabilidade maior se seu valor estiver acima do utilizado que é de aproximadamente 2,12.

No decorrer de um processo de pesquisa, naturalmente algumas questões surgem, umas são passíveis de resolução, porém outras não, seja pela falta de tempo hábil ou mesmo para não sair da meta do trabalho original. Com este trabalho não foi diferente, e as questões não esclarecidas foram sugeridas como tema para futuros trabalhos.

THE VARIANCE OF THE O/U STOICHIOMETRIC RATIO DURING STORAGE OF THE UO_2 NUCLEAR FUEL

KÁTIA REGINA FERRARI

SUMMARY

The determination of O/U stoichiometric ratio in the uranium dioxide, is an important parameter for its qualification, since the stoichiometric deviation as far as the excess of oxygen is concerned, yields alterations in its physical and chemical properties. As an example, one can point out alterations in its density, sinterability and thermal conductivity, among many others, all related to the performance of this material in the reactor core

This paper aims at following, the influence of the atmosphere in the variance of the O/U ratio during the storage of UO_2 . Complementary analyses such as specific surface area, determination of moisture contents, as well as the material characterization, were used to help the interpretation of the behavior of the stored powder. It was seen that the UO_2 powder can be stored in common atmosphere environment, but with relative moisture around 30 %. The relative moisture also influences the results of the stoichiometric ratios carried out by the gravimetric method and also in the results of specific surface area carried out by gaseous adsorption (Brunauer, Emmette and Tellet - B.E.T.).

In order to determine the O/U ratio the techniques used were: volumetric, voltametric and gravimetric, since they are the most appropriate. The analyses were performed at the chemical characterization laboratory in the IPEN.

During the research process, it is natural that some questions arise. Some can be solved, but others can't, either because of the lack of time or not to lose objectivity. This also applies for this paper, and the remaining questions were suggested to be solved in a future paper.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. COMBUSTÍVEL NUCLEAR

No contexto da fabricação de combustíveis nucleares o dióxido de urânio (UO_2) é, dos compostos de urânio, o mais estudado devido sua importância na produção de elemento combustível para reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) utilizado em Angra dos Reis (Angra 1) /1,2,3,4/.

As propriedades da pastilha de UO_2 como quantidade de impurezas e razão estequiométrica (O/U), estão interrelacionadas com o processo de produção. Deve-se portanto realizar um controle individual das etapas de produção do material para garantir as propriedades desejadas do produto final. As etapas de produção das pastilhas de dióxido de urânio (UO_2) estão resumidas no fluxograma apresentado pela Figura I.a. /5/.

Um dos parâmetros importantes na obtenção do combustível nuclear está no controle de processo, sendo necessária uma análise rigorosa das propriedades físicas e químicas das matérias primas e produtos intermediários garantindo um produto com alto grau de qualidade, confiabilidade e principalmente segurança. O controle durante o processo de produção, é realizado no material intermediário para garantir a reprodutibilidade e desempenho do combustível no reator /5, 6, 7/.

Para a produção do UO_2 , a matéria prima, que pode ser TCAU - (Tricarbonato de Amônio Uranilo) - $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ou DUA - (Diuranato de Amônio Uranilo) - $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, recebe um tratamento térmico em atmosfera redutora (H_2 /vapor d'água) de 30

minutos à temperatura de aproximadamente 600°C, obtendo-se o dióxido de urânio. Antes de manuseá-lo na atmosfera, o pó de UO_2 deve sofrer um processo de estabilização, objetivando uma relação O/U de 2,10 a 2,17, pois dependendo da razão estequiométrica e da granulometria, o material pode apresentar piroforicidade /5/.

Em muitos casos, os pós de UO_2 não vão diretamente para a compactação e sinterização após o processo de redução, neste caso, este material fica armazenado. O ambiente de estocagem exerce grande influência sobre as propriedades iniciais do pó, alterando-as, principalmente a relação oxigênio-urânio (O/U), pois o UO_2 tem relativa facilidade em reagir com o oxigênio da atmosfera. Por este motivo deve-se realizar uma nova caracterização física, visando definir os parâmetros do processo de produção, acarretando a demora na liberação do material e consequentemente o aumento de seu custo.

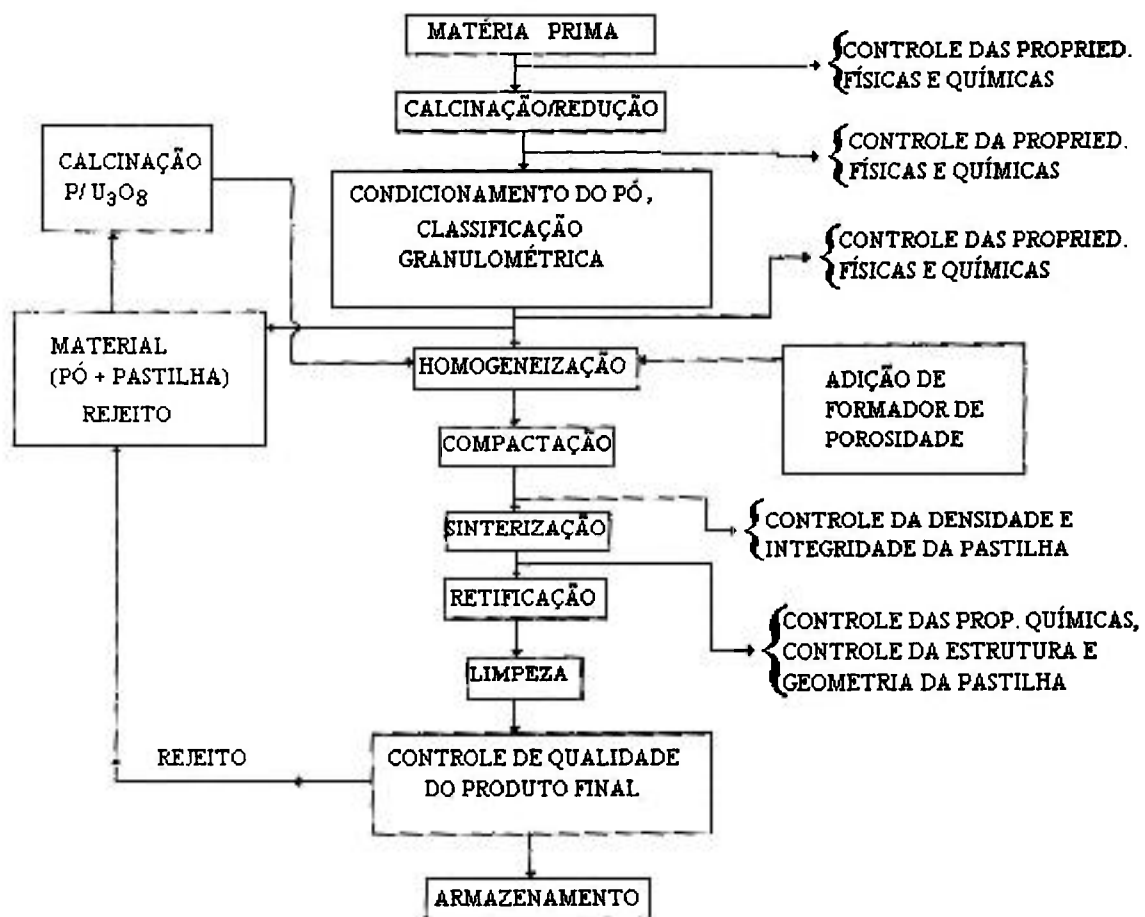


FIGURA I.a. - Fluxograma para produção de pastilhas de dióxido de urânio./5/

I.2. OBJETIVO

Este trabalho visa determinar a influência do ambiente de estocagem sobre a variação da razão O/U do pó de UO_2 .

Para esta determinação estabeleceram-se três ambientes para a estocagem. Para cada ambiente apresentam-se os valores médios da temperatura e umidade relativa, registrado durante o período de estocagem (12 meses).

I : Ao ar (20°C e 70%);

II : Ao ar (25°C e 60%) e

III: sob atmosfera de nitrogênio grau SS (25°C e 30%).

O interesse de se estabelecer um local definitivo para a armazenagem do material excedente do processo de produção, surgiu para tentar minimizar as alterações ocorridas no pó por influência da atmosfera em que se encontrava. Para viabilizar esse processo de estocagem, escolheu-se os três locais acima citados, considerando a relação custo/benefício e procurando preservar as condições em que o pó se encontrava inicialmente, e com controle analítico periódico para determinar as possíveis alterações ocorridas no material.

Para determinar a variação estequiométrica, foram estudados vários métodos. Este trabalho apresenta os métodos volumétrico, voltamétrico e gravimétrico, para acompanhar o comportamento do pó de UO_2 durante a estocagem. Escolheu-se como análises complementares, a determinação da área de superfície específica pelo método de adsorção gasosa (B.E.T.) e a determinação do teor de umidade no pó.

CAPÍTULO II

OS ÓXIDOS DE URÂNIO

II.1. VARIAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA DO DIÓXIDO DE URÂNIO

Os óxidos de urânio apresentam quatro fases cristalinas termodinamicamente estáveis, UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 e UO_3 , coexistindo com vários estados metaestáveis como U_3O_7 e U_2O_5 .

Destes óxidos, o dióxido de urânio (UO_2), é o mais importante devido sua estabilidade química e térmica a altas temperaturas, utilizado com sucesso como combustível nuclear.

A complexidade deste óxido provém do comportamento dos íons de urânio que podem assumir vários estados de valência, como (U^{4+} , U^{5+} e U^{6+}), garantindo a neutralidade elétrica do cristal quando os íons de oxigênio são removidos ou adicionados ao material estequiométrico /2, 8, 9/.

O UO_2 pode absorver oxigênio a temperaturas baixas, mas a verdadeira solubilidade do oxigênio na rede é pequena abaixo de 300°C . O diagrama de fases da Figura II.a, ilustra as mudanças da rede cristalina deste óxido.

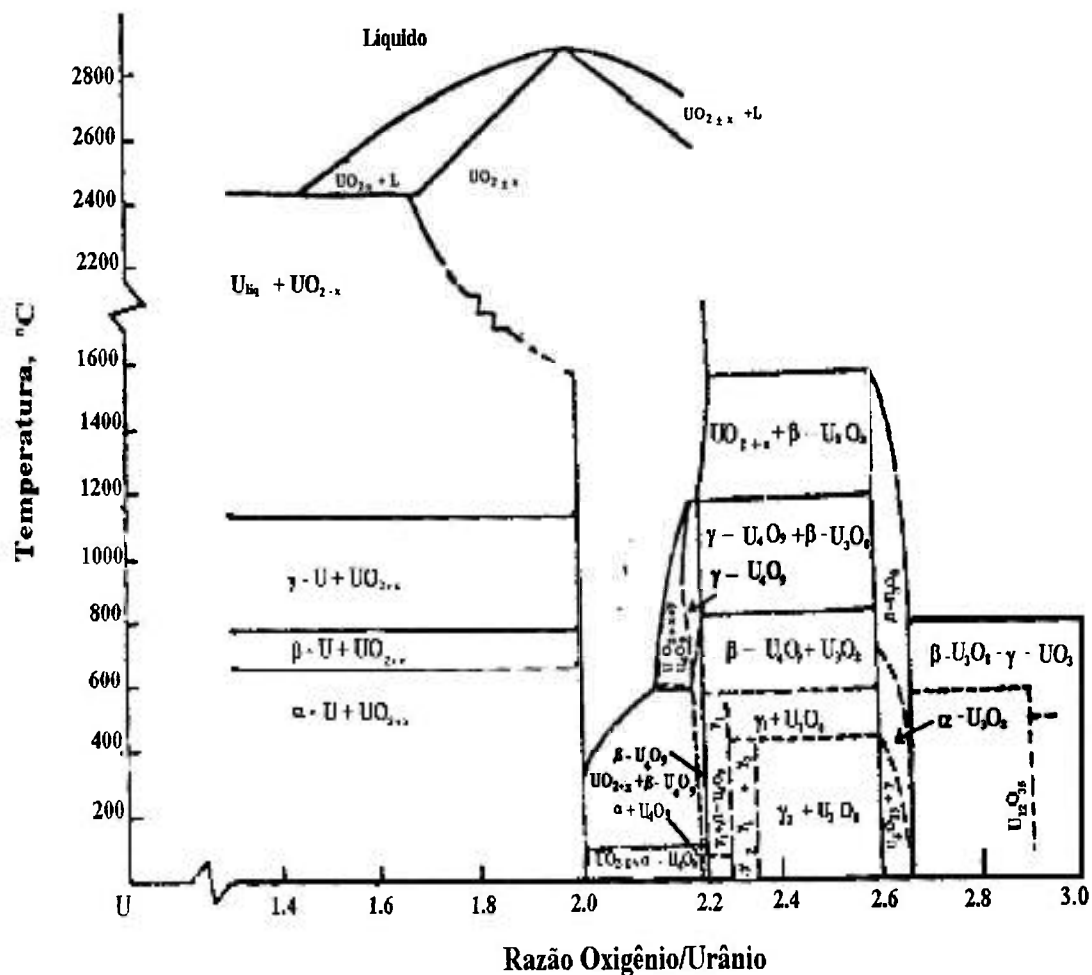


FIGURA II.a. - Diagrama de fases do dióxido de urânio (UO_2) /10/.

Acima de 300°C há uma solubilidade genuína do oxigênio na estrutura do UO_2 , a célula unitária contrai linearmente com o aumento da concentração de oxigênio. A contração é indubitavelmente própria do fato que o raio do íon U^{5+} ou U^{6+} ser menor que do íon U^{4+} /1, 2, 5, 6, 8/.

Esta afirmação é melhor ilustrada com os valores da densidade dos vários óxidos de urânio apresentados na Tabela II.a. Observa-se que até o U_4O_9 o valor da densidade aumenta, pois a massa está aumentando (adição de oxigênio) e o inverso ocorre com o volume, pois o íon formado nesta oxidação, possui raio menor, sem que com isto ocorra mudança na estrutura cristalina, que continua sendo cúbica de face centrada. Para os óxidos seguintes, ocorre a mudança na estrutura cristalina, aumentando, portanto o volume e consequentemente, diminuindo a densidade.

TABELA II.a. - Densidade dos óxidos de urânio entre UO_2 e U_3O_8 . Os resultados são dados em g/cm^3 /11/.

AMOSTRA	DENSIDADE	AMOSTRA	DENSIDADE
$UO_{2,00}$	10,793	$UO_{2,40}$	9,735
$UO_{2,05}$	10,891	$UO_{2,45}$	9,349
$UO_{2,10}$	10,959	$UO_{2,50}$	8,987
$UO_{2,20}$	11,077	$UO_{2,55}$	8,739
$UO_{2,25}$	11,159	$UO_{2,60}$	8,436
$UO_{2,30}$	10,586	$UO_{2,633}$	8,408
$UO_{2,35}$	10,132	$UO_{2,667}$	8,378

O dióxido de urânio hipoestequiométrico (UO_{2-x}) apresenta falta de oxigênio na rede cristalina e existe somente à temperaturas superiores a $1300^\circ C$ em sistemas com baixa pressão de oxigênio, (FIG.II.a.). À temperatura ambiente este óxido não existe, o que se observa são pequenas partículas de urânio metálico na matriz de UO_2 , que se formam devido a desproporcionalidade de resfriamento deste material. A falta de oxigênio no UO_{2-x} manifesta-se com espaços vazios da sub-rede do oxigênio /1, 2, 8, 9, 12/.

No óxido estequiométrico, $\text{UO}_{2,00}$, os íons metálicos tem carga U^{4+} , porém esta forma é muito instável devido sua facilidade de reagir com o oxigênio. Acima desta estequiometria o óxido apresentará maiores alterações em sua rede cristalina, chegando a óxidos superiores de estequiometria mais estáveis, (ver Figura II.a.) /1, 2, 5, 6, 8/.

Dependendo da temperatura e da pressão parcial de oxigênio, o UO_2 pode exibir grandes desvios estequiométricos tanto para a falta de oxigênio, no UO_{2-x} , como para oxigênio em excesso, no UO_{2+x} . Todavia, para o UO_2 conservar sua estrutura cristalina, é preciso estabelecer um limite para os desvios estequiométricos, representado pela letra “x”. Portanto para o UO_{2-x} , “x” deve ser $\leq 0,39$, ou seja, $\text{UO}_{1,61}$ e para o UO_{2+x} , “x” deve ser $\leq 0,25$, ou seja, $\text{UO}_{2,25}$ /1/.

A determinação da razão estequiométrica (O/U) no dióxido de urânio, é um parâmetro importante para sua qualificação, pois o desvio estequiométrico deste material está relacionado tanto com a caracterização dos estados físicos e químicos no controle de processo das etapas de produção, como também seu desempenho no reator /5/.

O desvio da estequiometria, no sentido de oxigênio em excesso, tem uma influência muito grande na sinterização de pós de UO_2 , que pode ser analisado sob dois aspectos diferentes: UO_2 em fase de sinterização e UO_2 como combustível nuclear.

Sob o primeiro aspecto, nota-se que um ligeiro desvio da estequiometria favorece a sinterização, pois na oxidação parcial do UO_2 , os íons U^{4+} passam a U^{5+} ou U^{6+} os quais possuem raio iônico menores que o urânio tetravalente, obtendo-se pastilhas de maiores densidades, como mostra a Tabela II.a. e a Figura II.b.. Isto ocorre pois o desvio da estequiometria aumenta as imperfeições do reticulado das partículas auxiliando a formação e o aumento do contato entre elas, tornando mais efetiva a sinterização porque acentua o processo de difusão.

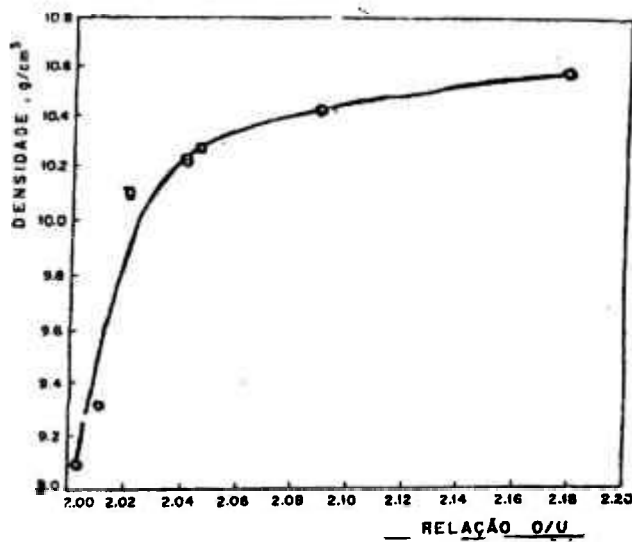


FIGURA II.b - Variação da densidade da pastilha sinterizada com a relação O/U do pó de UO_2 /13/.

Em relação a condutibilidade térmica a variação estequiométrica é perniciosa pois, nos materiais cerâmicos o calor é transmitido por vibrações térmicas da rede cristalina (fonons ou ondas). A hiperestequiometria provoca distorções na rede cristalina reduzindo o livre caminho médio do fonon, oferecendo, portanto, resistência ao fluxo de calor, e então diminuindo a condutibilidade térmica do material.

A Figura II.c. apresenta a diminuição da condutibilidade térmica com o aumento da estequiometria /13, 14, 15/.

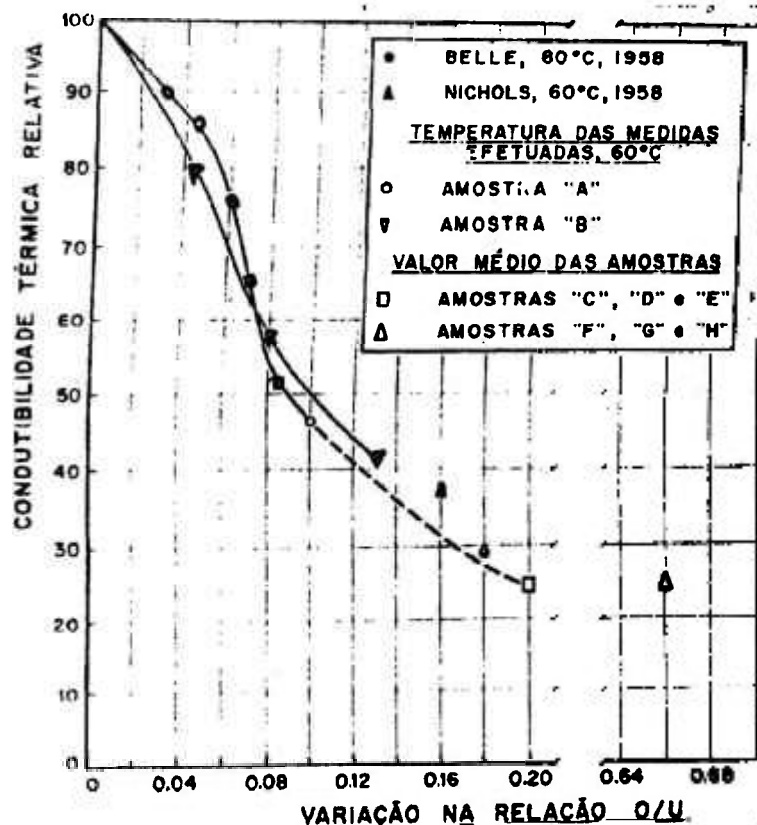


FIGURA II.c - Variação da condutibilidade térmica do UO_2 com relação à razão O/U /13/.

Apesar destes dois aspectos contrastantes, é necessário que a relação O/U do pó para a sinterização seja ligeiramente hiperestequiométrica ($\text{UO}_{2,10}$ a $\text{UO}_{2,17}$). Mas uma razão estequiométrica muito alta, influi em vários fatores, entre eles, a variação da área de superfície específica, importante na sinterização do pó /13/. Com o aumento da razão O/U , observa-se, por difração de raios-x, as mudanças na rede cristalina cúbica de face centrada do UO_2 (Fig.II.d), resultante da solubilidade do oxigênio em excesso na estrutura /12, 16/.

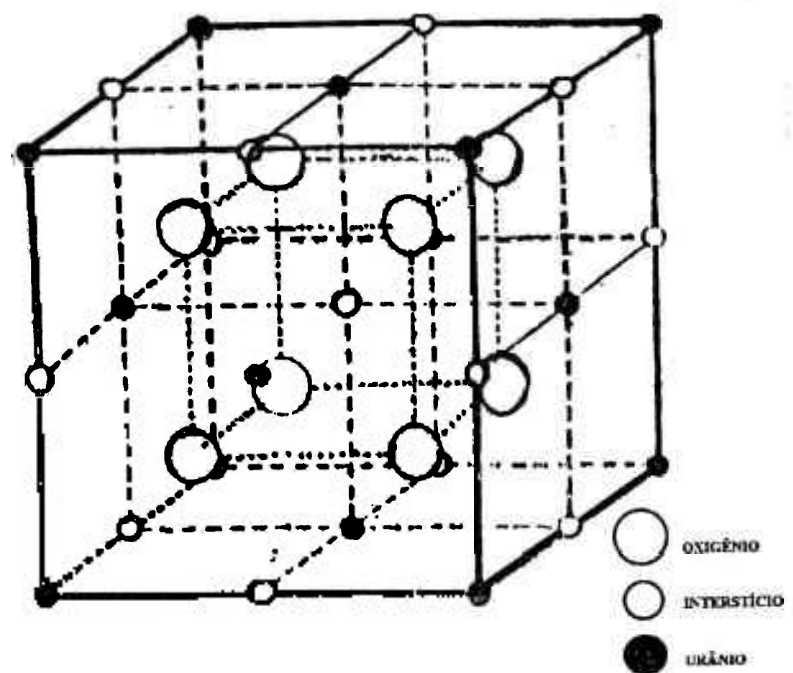


FIGURA II.d - Estrutura cristalina do dióxido de urânio(UO_2)/10/.

II.2. HIPERESTEQUIOMETRIA DOS ÓXIDOS DE URÂNIO

Os íons do UO_{2+x} são uma mistura de U^{4+} e U^{5+} (ou possivelmente U^{4+} e U^{6+}). O excesso de cargas introduzidas no cristal, quando adicionam oxigênio para a mistura do óxido, são provavelmente compensadas pela oxidação de alguns cátions de urânio de estado de valência 5^+ para 6^+ , sendo mantida a neutralidade elétrica do óxido.

Os grandes espaços da rede tipo fluorita estão no centro do cubo formados por oito íons de oxigênio da sub-rede cúbica simples. No UO_2 metade deste cubo é ocupado por íons de urânio, mas a outra metade é vazia. Isto sugere que os oxigênios adicionados no $\text{UO}_{2,00}$ para formar UO_{2+x} ocupam estes vazios intersticiais, mas este não é o caso. Trabalhos de difração por nêutrons têm demonstrado a existência de duas regiões intersticiais no centro do cubo/1/. A região tipo 1, está localizada na direção $[110]$ /1, 2/, como evidenciado na Figura II.e. .

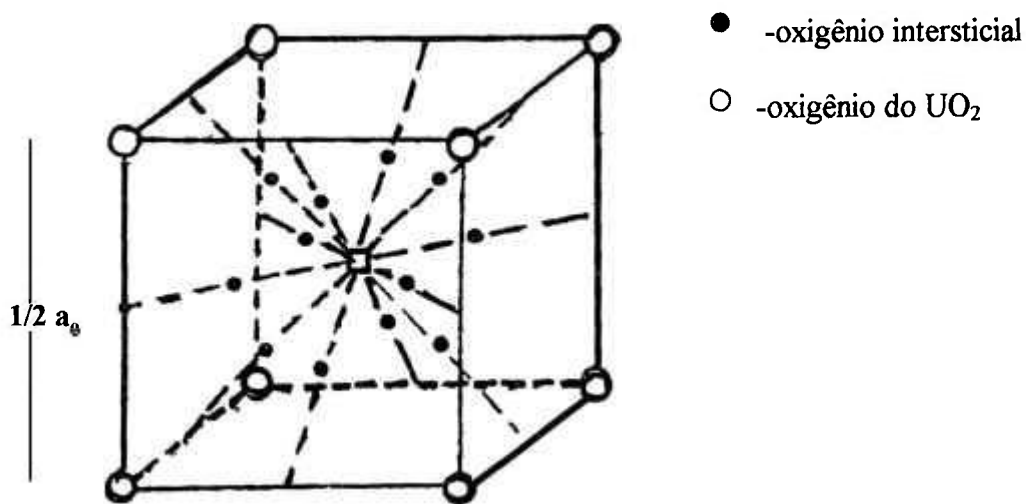


FIGURA II.e. - Oxigênio intersticial do UO_{2+x} , localizado no cubo formado pelos oito íons de oxigênio da estrutura fluorita. Região intersticial tipo 1, direção $[110]$ /1, 2/.

A Figura II.f. mostra a região do oxigênio intersticial do tipo 2, localizada na direção $[111]$ dos vazios do cubo de oxigênio $/1, 2/$.

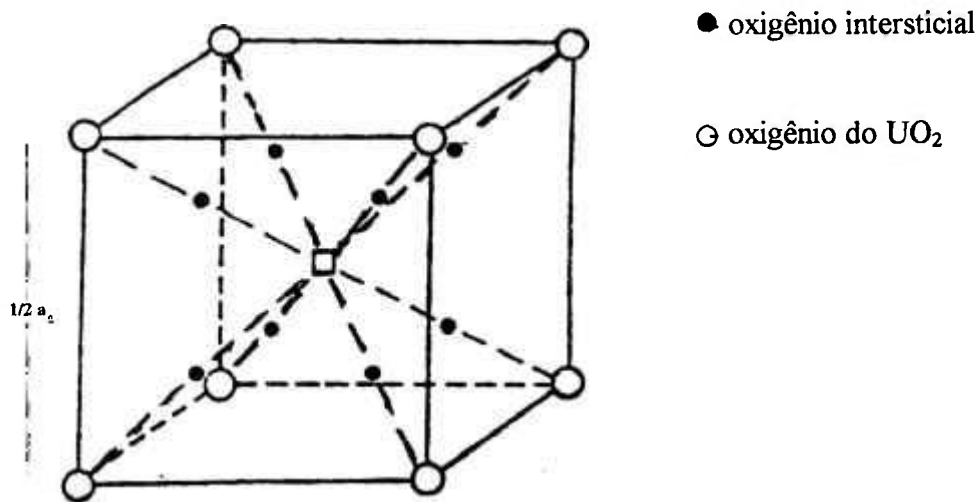


FIGURA II.f. Oxigênio intersticial do UO_{2+x} , localizado no cubo formado pelos oito íons de oxigênio da estrutura tipo fluorita. Região intersticial tipo 2, direção $[111]$ $/1, 2/$.

Os íons de oxigênio em excesso introduzidos na estrutura fluorita não estão distribuídos casualmente nas regiões intersticiais tipo 1 e 2. Como o desvio da estequiometria aumenta constantemente, as células unitárias apresentam defeitos complexos, neste arranjo dos íons de oxigênio $/1, 2, 8, 17/$.

A fase U_4O_9 tem como base a estrutura tipo fluorita, mas o oxigênio adicional ocupa a sub-rede formada pelo arranjo ordenado do oxigênio intersticial. Acredita-se que a dimensão da célula unitária do U_4O_9 é quatro vezes menor que a célula unitária convencional do tipo fluorita e sua densidade é maior que a do UO_2 . A diferença entre as estruturas cristalinas do UO_2 e U_4O_9 é um pouco tênue, suficiente para causar separação da fase UO_{2+x} , a baixas temperaturas $/11/$.

Outros compostos com altas razões O/U são U_3O_8 e UO_3 (ver diagrama de fases FIG. II.a), formados pela adição de oxigênio em suas redes cristalinas, causando uma nova ordenação na estrutura do cristal, até alcançarem fases estequiométricas mais estáveis que a dos óxidos anteriores /1, 2, 5, 11/. O U_3O_8 e o UO_3 não são de grande importância química, mas podem ser compostos intermediários no processamento do combustível nuclear UO_2 .

CAPÍTULO III

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO UO_2

III.1. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica do pó de UO_2 representa uma função muito significativa no processamento do combustível, pois é um dos parâmetros que determina a densidade final da pastilha, porosidade aberta e fechada e trincas. Estes aspectos estão interligados e influenciam diretamente no comportamento operacional do combustível /18/.

Para exemplificar os efeitos negativos decorrentes do tamanho dos grãos, verifica-se que para grãos com tamanho superior a $50\ \mu\text{m}$, o combustível apresenta uma grande pressão interna possibilitando o surgimento de trincas que diminui sua resistência mecânica, podendo ocorrer a ruptura do encamisante. Para combustíveis com grãos de tamanho inferiores a $5\ \mu\text{m}$, pode ocorrer um crescimento de grão muito acelerado, liberando os gases de fissão, que podem reagir com o encamisante. Geralmente, o combustível apresenta uma boa microestrutura quando trabalha-se com pós com tamanhos de partículas entre o intervalo de $5\ \mu\text{m}$ a $25\ \mu\text{m}$ /19, 20, 21/.

III.2. ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

A medida da área de superfície específica é de grande importância para a caracterização física do UO_2 , pois qualquer reação entre as partículas ou entre partículas/atmosfera inicia na região superficial do material /22/. No estágio de sinterização da pastilha de UO_2 a qualidade superficial do pó é importante, pois um dos mecanismos envolvidos na etapa inicial é a difusão superficial./23/

Considerando-se partículas esféricas obtém-se a seguinte relação entre a área de superfície específica e o diâmetro da partícula:

$$S = 6/d.r$$

onde:

d = diâmetro da partícula;

r = peso específico do pó.

As partículas do pó de UO_2 podem apresentar formas irregulares e tamanhos variados dependendo do processo de produção do pó.

A relação entre área de superfície específica e tamanho de partícula, não é muito confiável quando as partículas não possuem definições geométricas.

Há porém a relação entre a área de superfície específica do pó e a densidade sinterizada. Percebe-se uma tendência de obter-se densidades sinterizadas elevadas com o aumento da área de superfície específica do pó. Mas este aumento da área de superfície específica do pó causa problemas na conformação, pois ocorre um aumento no atrito entre as partículas resultando uma redução na pressão efetiva de compactação /24/.

Interligadas a área de superfície específica existem outras variáveis que também são importantes à sinterização de pós de UO_2 , são elas: razão O/U e o tamanho médio do cristalito.

Vários autores demonstram que pós com área de superfície específica muito elevada oxidam-se, à temperatura ambiente, a um composto de composição UO_{2+x} e concluem que a relação área de superfície específica-razão O/U tem a mesma lei de variação /13, 25/.

III.3. DENSIDADE

Várias propriedades básicas do combustível nuclear, (especialmente condutibilidade térmica, constante de elasticidade, resistência) dependem da densidade.

Densidade e estrutura dos poros são também parâmetros para o controle do comportamento dimensional das pastilhas, ou seja, a dilatação da matriz, contração do poro e liberação dos gases de fissão.

As especificações típicas de densidade para combustíveis utilizados em Reatores de Água Leve (Light Water Reactor - LWR) variam entre 94,5 e 95,5% da densidade teórica, com intervalo de tolerância de aproximadamente 1,5 e 2,0% da densidade teórica (DT), que para o UO_2 é de $10,96 \text{ g/cm}^3$ /19/.

As especificações da densidade das pastilhas baseiam-se na otimização dos seguintes requerimentos:

1. A máxima densidade possível é desejada para alta concentração de materiais físeis, alta condutibilidade térmica e pouca liberação de produtos de fissão;
2. Uma quantidade apropriada de poros é necessária para compensar a dilatação da matriz durante o aquecimento.

A estrutura do poro é caracterizada pela porosidade aberta e fechada, forma e arranjo dos poros e distribuição dos tamanhos dos poros. A quantidade de porosidade aberta não estabelece uma quantidade crítica e os poros fechados retém os produtos de fissão formados na reação nuclear /19/.

Um fator importante é o ajuste da densidade misturando-se substâncias no pó para a formação de poros e assim obtendo-se a densidade desejada. As substâncias são escolhidas de acordo com o processo utilizado para a produção do pó. Geralmente são utilizados U_3O_8 , substâncias orgânicas e inorgânicas, que liberam gases durante sua decomposição tendo como efeito a formação de poros. Os lubrificantes e aglomerantes geralmente adicionados no UO_2 durante o processo de granulação, atuam também como formadores de poros.

A densidade das pastilhas também pode ser controlada pelos parâmetros de sinterização. Com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização pode-se aumentar a densidade da pastilha /26/.

O processo de sinterização em atmosfera de H_2 , primeiramente reduz a hiperestequiometria da pastilha à verde (de $x = 2,15$ para $x = 2,01$) e então, subsequentemente ocorre a densificação. Alguns estudos mostram que a difusão do urânio ocorre mais facilmente no UO_{2+x} . A redução das pastilhas após a densificação não apresentará problemas desde que a difusão do oxigênio seja suficientemente rápida em $1100-1250^\circ C$ /27, 28/.

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA OXIGÊNIO / URÂNIO (O/U)

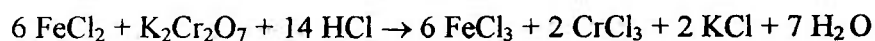
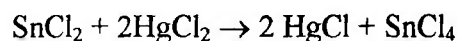
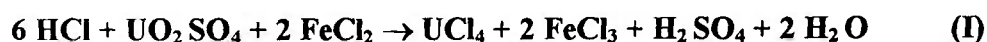
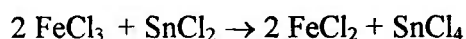
IV.1. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA RAZÃO O/U

A natureza complexa do sistema oxigênio-urânio é devida as diferentes valências que o cátion de urânio pode apresentar com o aumento gradativo de oxigênio adicional na rede cristalina do UO_2 (CAP. II). Esse desvio estequiométrico é muito comum e exerce grande influência no desempenho do combustível no reator, o que explica a importância da determinação da razão O/U neste óxido em todos os estágios de sua produção /9/.

Vários métodos foram desenvolvidos para a determinação da razão O/U. Este trabalho apresenta uma breve súmula dos métodos volumétrico, voltamétrico e gravimétrico, comparando e discutindo a aplicabilidade de cada um, com enfoque em parâmetros que abrangem custo e tempo de análise.

IV.1.1.1. MÉTODO VOLUMÉTRICO

O processo de medida da razão O/U por volumetria, baseia-se na titulação do tipo óxido-redução que determina, neste caso, a concentração de uma solução de um oxidante pela titulação com uma solução de um redutor de concentração conhecida, como exemplificada nas reações de redução do urânio pela titulação com dicromato de potássio /29/:



Pelas reações em destaque, pode-se notar que este método não considera o íon U^{5+} que também pode estar presente no dióxido de urânio, como mencionado no capítulo II.

Por titulação determina-se o urânio tetravalente e o urânio total. Este último pode ser determinado também por gravimetria, calcinando-se a amostra à 900°C por uma hora e anotando-se as massas inicial e final, tem-se /29/:

$$\text{U}_3\text{O}_8 = mf \times 100 / mi$$

$$U_{\text{total}} = \text{U}_3\text{O}_8 (\%) / 1,1792$$

(1,1792 = fator de conversão - porcentagem máxima de urânio natural existente no

$$\text{U}_3\text{O}_8 - 100/1,1792 = 84,8\%).$$

Obtenção:

$$\frac{\text{Massa molecular do U}_3\text{O}_8}{\text{Massa atômica de 3 U}} = \frac{842}{714} = 1,1792$$

O urânio (VI) é calculado pela diferença entre o urânio (IV) e o urânio total.

Calcula-se então a razão O/U por:

$$\text{O/U} = \{ 3 \text{ U(VI) \%}^* + 2 \text{ U (IV) \%}^* \} / \text{U}_t \%^*$$

(*) - % em peso

Esta análise requer que as amostras de pastilhas de UO_2 , sejam trituradas e homogeneizadas, para que ocorra sua dissolução total, minimizando a interferência no resultado final /29/.

IV.1.2. MÉTODO VOLTAMÉTRICO

O método voltamétrico baseia-se na dissolução do pó ou da pastilha de UO_2 em meio não oxidante para a determinação do U(VI) já contido na amostra. Em seguida oxida-se todo o urânio para a determinação do U total. A relação O/U é calculada por:

$$\text{O/U} = \{ 3 \text{ U(VI) \%}^* + 2 \text{ U(IV) \%}^* \} / \text{U}_t \%^* / 30/$$

(*) - % em peso

A análise de determinação da razão O/U é realizada utilizando-se um analisador polarográfico, composto por uma célula polarográfica, na qual se encontram os eletrodos de gota pendente de mercúrio, de calomelano e o eletrodo de platina.

Após a dissolução da amostra, uma alíquota da solução problema é adicionada na célula polarográfica, que deverá ter um constante borbulhamento de gás nitrogênio grau SS para eliminar o oxigênio de sua atmosfera. Determina-se, então, o teor de urânio hexavalente (U-VI). Com a outra parte, a solução é oxidada e determina-se o teor de urânio total (U total). Calcula-se o conteúdo de urânio tetravalente (U-IV) pela diferença entre os teores de urânio total e hexavalente /30/.

Nota-se que este método também não considera o íon U^{5+} .

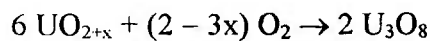
IV.1.3. MÉTODO GRAVIMÉTRICO

O método gravimétrico consiste na determinação da variação da massa quando o dióxido de urânio é oxidado a U_3O_8 . A pesagem é feita antes e após o processo de oxidação em atmosfera de nitrogênio e umidade relativa controlada, estas condições são proporcionadas por uma Glove-Box, isolando o sistema das variações do ambiente /6/.

Calcula-se a razão estequiométrica pela fórmula:

$$O/U = (mi/mf) \times 17,5417 - 14,8750$$

Obtenção:



onde x é o desvio da razão estequiométrica.

Baseando-se no balanceamento de massa, obtém-se:

$$6 (\text{Mol } \text{UO}_{2+x}) = 2 (\text{Mol } \text{U}_3\text{O}_8)$$

$$\text{massa inicial (mi)} = \text{massa final (mf)}$$

Portanto:

$$2 \times \text{mi} \times (\text{Mol } \text{U}_3\text{O}_8) = 6 \times \text{mf} \times (\text{Mol } \text{UO}_{2+x})$$

$$\text{Mol } (\text{UO}_{2+x}) = 1/3 \times (\text{mi/mf}) \times (\text{Mol } \text{U}_3\text{O}_8)$$

sendo:

$$\text{Mol } (\text{UO}_{2+x}) = \text{Mol } \text{UO}_{2,00} + x \text{ M.A. O}$$

Substituindo, tem-se:

$$x \text{M.A. O} + \text{Mol } \text{UO}_{2,00} = 1/3 \times (\text{mi/mf}) \times (\text{Mol } \text{U}_3\text{O}_8)$$

$$16x = 1/3 \times (\text{mi/mf}) \times (\text{Mol } \text{U}_3\text{O}_8) - (\text{Mol } \text{UO}_2)$$

$$x = 1/16 \times \{1/3 \times (\text{mi/mf}) \times \text{Mol } (\text{U}_3\text{O}_8) - \text{Mol } (\text{UO}_2)\}$$

Considerando-se que:

O/U = 2 + x e UO_2 de abundância natural a equação anterior pode ser escrita:

$$\text{O/U} = (\text{mi/mf}) \times 17,5417 - 14,8750$$

Para UO_2 com diferentes taxas de enriquecimento a equação será:

$$\text{O/U} = (\text{mi/mf}) \times (15,8750 - 9P/48) - (14,8750 - 3P/16)$$

onde:

P = % em peso do isótopo 235/100 /31/.

Deve-se ter prévio conhecimento do teor das impurezas metálicas que oxidam-se juntamente com o UO_2 , apresentando um decréscimo irreal na razão O/U.

O teor dos componentes voláteis contidos na amostra de UO_2 , principalmente a umidade, deve ser conhecida, pois acarreta um aumento irreal da razão O/U /6, 25, 31/.

IV.2. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS

Para a realização da avaliação dos métodos, além de verificar seus procedimentos analíticos, considerou-se alguns parâmetros apresentados na Tabela IV.a. e a Figuras IV.a. e IV.b. .

TABELA IV.a. - Relação dos parâmetros para avaliar os métodos analíticos.

PARÂMETROS	MÉTODOS		
	VOLUMÉTRICO	VOLTAMÉTRICO	GRAVIMÉTRICO
CUSTO DE ANÁLISE DÓLARES	40	70	20
TEMPO DE ANÁLISE ANÁLISE/DIA	01 análise ⁽ⁱ⁾	07 análises ⁽ⁱⁱ⁾	06 análises
PRECISÃO- σ (%)	$\pm 0,3$ /6/	$\pm 0,2$ /5/	$\pm 0,2$ /4/
EXATIDÃO (%)	$\pm 0,3$ /6/	$\pm 0,2$ /5/	(*)
LIMITAÇÃO DO MÉTODO	triturar pastilha	triturar pastilha	teores de voláteis e impurezas metálicas

(i) e (ii) $\Rightarrow$ amostras na forma de pó homogêneo.

(*) $\Rightarrow$ não realizada, dificuldade de obter-se padrões.

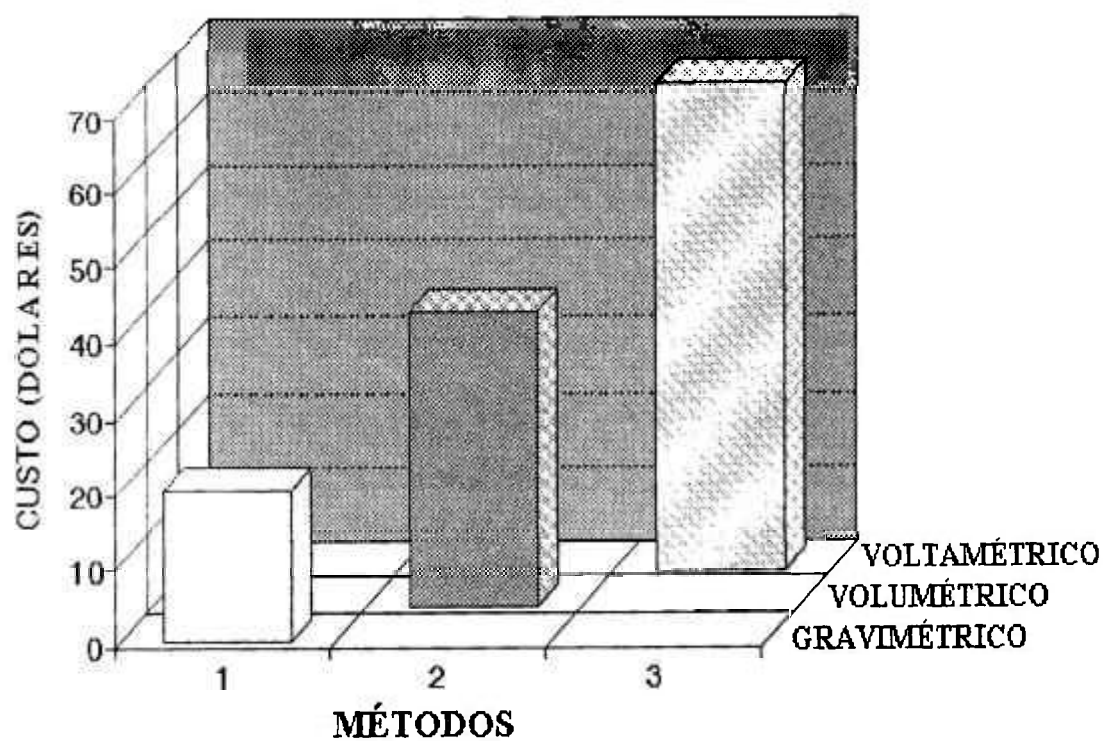


FIGURA IV.a. - Gráfico relacionando o custo da análise com o método analítico utilizado.

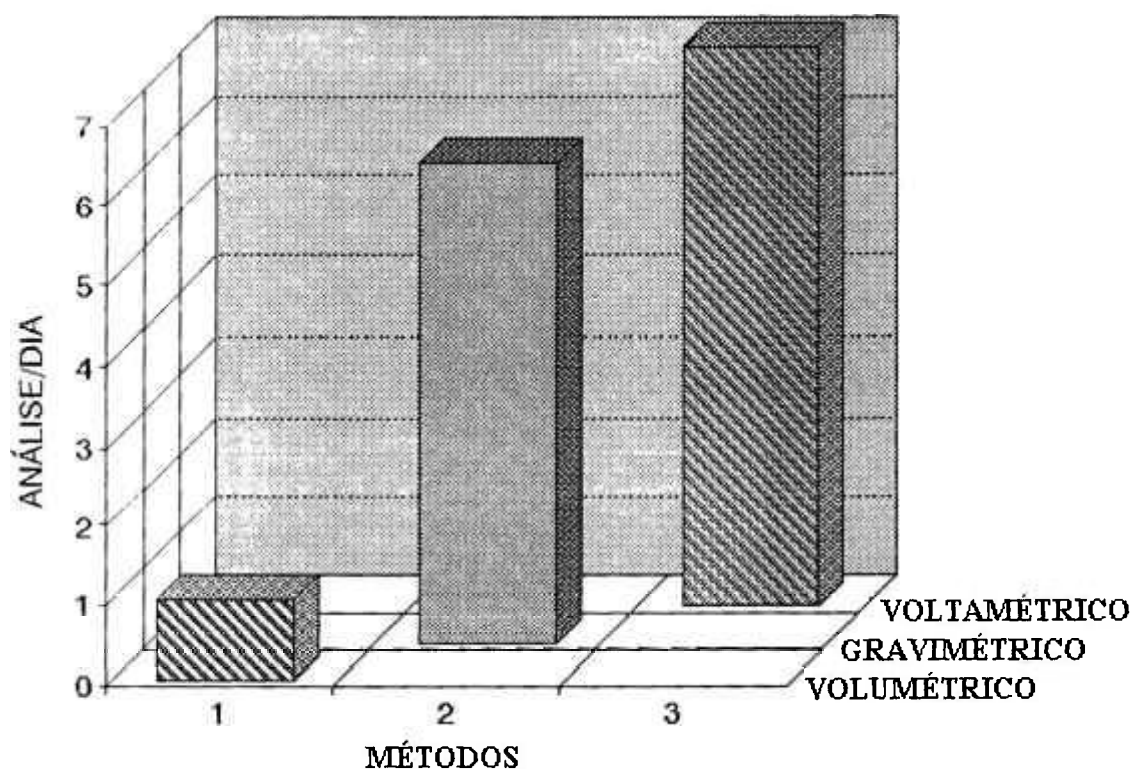


FIGURA IV.b. - Gráfico comparativo dos métodos em relação a quantidade de análises realizadas por dia.

Fazendo-se uma primeira avaliação, nota-se que o método gravimétrico destaca-se por ter um procedimento analítico mais simples, de menor custo, que realiza mais análises/dia, sem necessidade de prévia preparação da amostra, e por basear-se na variação de massa, este método não discrimina as eventuais valências que os cátions de urânio venham assumir. Sua precisão é aceitável porém, a exatidão não pode ser determinada por falta de padrões, no caso pastilhas e pós de UO_2 com valores estequiométricos conhecidos e estáveis. Para os outros dois métodos, os padrões são obtidos pela pureza dos reagentes e pela calibração dos equipamentos utilizados durante as análises.

Os três métodos apresentaram alguns pontos falhos, que não chegam a comprometer suas aplicabilidades, mas que devem ser discutidos. Por exemplo, nas análises realizadas pelo método gravimétrico deve-se ter um rigoroso controle nos resultados analíticos da determinação quantitativa de impurezas voláteis e metálicas presentes no UO_2 , as quais alteram significativamente os resultados finais. Para os métodos volumétrico e voltamétrico, observa-se que estes não consideram a existência do íon U^{5+} . A existência deste íon foi citada no capítulo II. As diferentes de valências que os íons assumem é um processo aleatório, que ocorre para garantir a neutralidade elétrica do cristal. Portanto, a quantidade de determinado íon irá depender de cada cristal /1/.

A quantidade de íons U^{5+} é um assunto que ainda acarreta muitas divergências entre autores e pesquisadores. Alguns acreditam que a quantidade deste íon é muito pequena e que não interfere nos resultados finais, porém, desprezá-lo é admitir sua inexistência, o que no mínimo é inaceitável. Considerar o cátion urânio V, pode ser um fator a mais para melhorar a precisão destes métodos ou para melhor compreender as fases cristalográficas dos óxidos de urânio.

CAPÍTULO V

AMOSTRAS DE UO_2

V.1. OBTENÇÃO DO PÓ DE UO_2 .

Para a realização deste trabalho, foi necessário obter um material de um mesmo lote de TCAU, proveniente do hexafluoreto de urânio (UF_6).

O processo de redução do TCAU a UO_2 é realizado em atmosfera de H_2 /vapor de água a aproximadamente 600°C . Finalizada a redução, após 30 minutos, o pó de UO_2 é resfriado numa atmosfera de N_2 comercial, visando estabilizá-lo, ou seja, deixando-o com um desvio estequiométrico de aproximadamente 0,12, pois dependendo das condições de redução, o produto pode apresentar-se pirofórico.

É utilizado neste processo um forno resistivo intermitente, que pode reduzir até 4Kg de TCAU por hora. A distribuição do material nos botes deve ser rigorosamente observada. A espessura da camada de TCAU não deve ser superior a 3 centímetros /5/.

V.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DO PÓ DE UO_2 .

O combustível nuclear UO_2 passa por uma série de análises, após o processo de redução do TCAU, visando caracterizá-lo física e quimicamente. Estas análises foram importantes para a etapa inicial deste trabalho, pois com elas pode-se conhecer as condições iniciais deste material, podendo-se prosseguir com a fase experimental do trabalho. A Tabela V.a., apresenta os resultados da caracterização no pó de UO_2 .

TABELA V.a. - Características químicas e físicas do pó de UO_2 .

ENRIQUECIMENTO	NATURAL		
ESTEQUIOMETRIA	$2,12 \pm 0,001$		
TEOR TOTAL DE U	87,0%		
IMPUREZAS GERAIS (PPM RELATIVO A U)	Cd 0,1	B < 0,1	P 55
	Fe 66	Cr 14	Ni 4
	Mo < 2	Zn < 10	Si 16
	Al 14	Mn 2	Mg 10
	Pb 1	Sn < 1	Bi < 2
	V < 3	Cu 5	Ba < 1
	Co < 10		
SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET)	$4,3 \pm 0,1$		
TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA	$5 \mu\text{m} \pm 1$		

CAPÍTULO VI

VI.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antecedendo a etapa de estocagem do combustível nuclear UO_2 , realizaram-se análises da determinação da razão estequiométrica utilizando-se os métodos já apresentados no capítulo IV. Os resultados comparados apresentam-se na Tabela VI.a. e na Figura VI.a. .

Verificou-se que os métodos voltamétrico e gravimétrico apresentaram resultados inaceitáveis. Para o método gravimétrico, sabe-se que principalmente a umidade contida no material acarretaria um acréscimo irreal no resultado da razão O/U. Porém, com o método voltamétrico, não foi possível obter resultados confiáveis, pois os eletrodos do analisador polarográfico precisavam ser substituídos, o que tornou-se inevitável a exclusão deste método para a realização deste trabalho, sem, com isto, diminuir sua aplicabilidade já comprovada em outros estudos anteriores a este /6, 29, 30, 31/. Os resultados do método volumétrico, por serem os mais coerentes e por apresentarem uma boa precisão, como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela VI.a, serviram de base para o acerto do método gravimétrico.

TABELA VI.a. - Resultados das análises da razão O/U para comparação dos três métodos analíticos

NÚMERO DE ANÁLISE	RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA O/U		
	MÉTODOS		
	VOLUMÉTRICO	VOLTAMÉTRICO	GRAVIMÉTRICO
1	2,121	2,185	2,192
2	2,124	2,203	2,192
3	2,123	2,197	2,199
4	2,126	2,218	2,199
5	2,123	2,142	2,195
6	2,131	2,184	2,192
7	2,122	2,188	2,197
O/U	2,124 ± 0,003	2,188 ± 0,02	2,195 ± 0,003

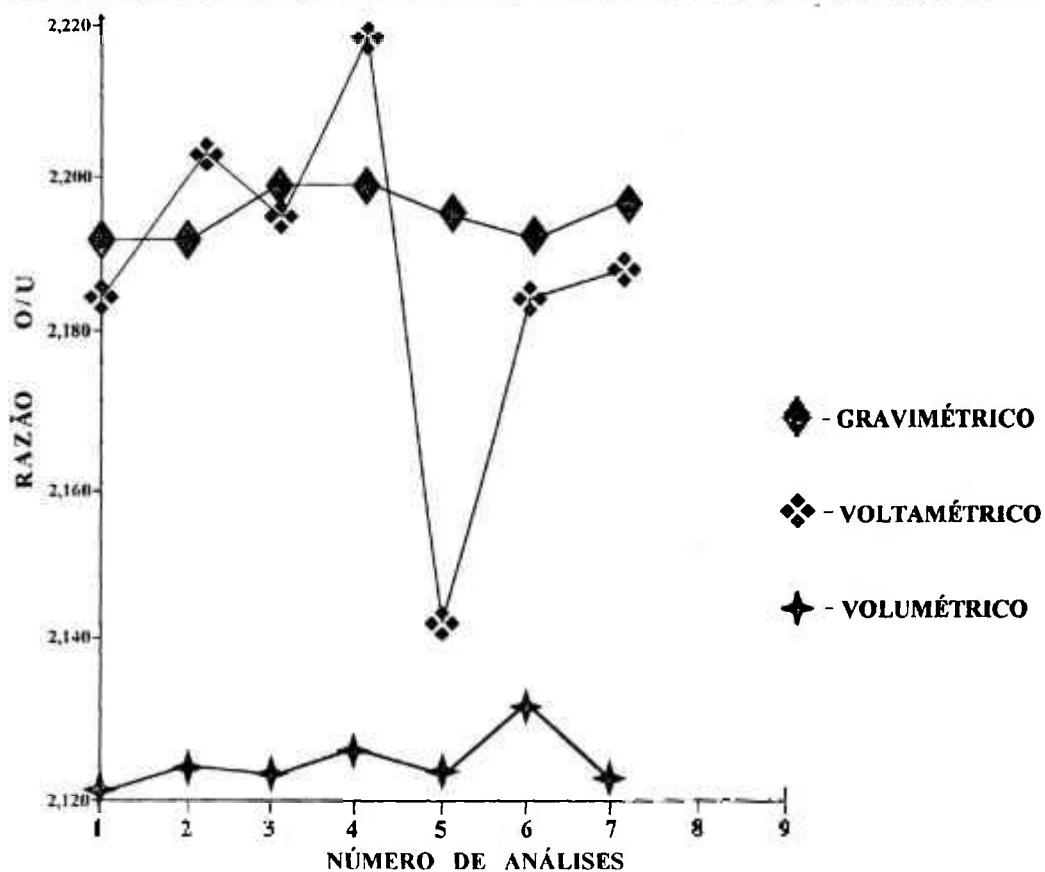


FIGURA VI.a. - Gráfico relacionando os resultados da razão O/U dos três métodos.

Avaliando-se os resultados dos métodos volumétrico e gravimétrico, nota-se que os resultados deste último estão deslocados com valores da razão O/U elevados, porém sua precisão ocorre em intervalos equivalentes aos do método volumétrico.

Neste caso, a causa desta diferença, se dá pelos componentes voláteis encontrados no pó de UO_2 , que quando analisado pelo método gravimétrico resulta no aumento irreal da razão O/U /6/. Portanto, para realizar a determinação da razão O/U pelo método gravimétrico, necessita-se um conhecimento prévio das condições da amostra quanto o teor dos componentes voláteis, principalmente o teor de umidade, pois geralmente apresenta-se em maior quantidade que os outros componentes voláteis como flúor, cloro e outros cujos teores são, geralmente, considerados desprezíveis de acordo com as análises qualitativa e quantitativa realizadas no material.

Para visualizar melhor esta influência, a Tabela VI.b. e a Figura VI.b. apresentam o aumento dos valores O/U, a partir de uma estequiometria de 2,120, considerada com 0% de umidade, que vai sendo elevado até 0,72% de umidade. Estes cálculos foram realizados a partir da equação (1), como mostrado abaixo:

Supondo-se:

$$m_i = 5,000\text{g} \quad (\text{sem umidade})$$

$$\text{O/U} = 2,120$$

$$\text{O/U} = (m_i/m_f) \times 17,5417 - 14,8750 \quad (1)$$

obtem-se:

$$m_f = m_i \times 17,5417 / (\text{O/U}) + 14,8750$$

substituindo, tem-se:

$$m_f = 5,000 \times 17,5417 / 2,120 + 14,8750$$

$$m_f = 5,163\text{g}$$

Em seguida estipula-se o teor de umidade, por exemplo, 0,01%. Converte-se este teor em massa:

$$m_i \text{ (g)} \rightarrow 100\%$$

$$X \text{ (g)} \rightarrow 0,01\%$$

$$X = 0,0005\text{g}$$

Sendo X a massa de umidade, se somada com a massa inicial sem umidade ($X+m_i$), obtém-se a massa inicial com umidade (m_i^*).

Portanto, sabendo-se a massa inicial com umidade (m_i^*) e a massa final (m_f), encontra-se o valor da razão O/U, que com este teor de umidade resultou em:

$$O/U = (m_i^*/m_f) \times 17,5417 - 14,8750 \quad (2)$$

$$O/U = 2,12$$

TABELA VI.b. - Razão O/U em função da variação do teor de H₂O. Para 0,00% de umidade, tem-se O/U=2,120. A partir do aumento dos valores teóricos da umidade, pode-se observar a variação da razão O/U.

TEOR DE UMIDADE (%)	Δ RAZÃO O/U	TEOR DE UMIDADE (%)	Δ RAZÃO O/U	TEOR DE UMIDADE (%)	Δ RAZÃO O/U
0,01	0,002	0,25	0,042	0,50	0,085
0,02	0,003	0,26	0,044	0,51	0,087
0,03	0,005	0,27	0,046	0,52	0,088
0,04	0,007	0,28	0,048	0,53	0,090
0,05	0,008	0,30	0,051	0,54	0,092
0,06	0,010	0,31	0,053	0,55	0,093
0,07	0,012	0,32	0,054	0,56	0,095
0,08	0,014	0,33	0,056	0,57	0,097
0,09	0,015	0,34	0,058	0,58	0,098
0,10	0,017	0,35	0,059	0,59	0,100
0,11	0,019	0,36	0,061	0,60	0,102
0,12	0,020	0,37	0,063	0,61	0,103
0,13	0,022	0,38	0,064	0,62	0,105
0,14	0,024	0,39	0,066	0,63	0,107
0,15	0,025	0,40	0,068	0,64	0,109
0,16	0,027	0,41	0,070	0,65	0,110
0,17	0,029	0,42	0,071	0,66	0,112
0,18	0,031	0,43	0,073	0,67	0,114
0,19	0,032	0,44	0,075	0,68	0,115
0,20	0,034	0,45	0,076	0,69	0,117
0,21	0,036	0,46	0,078	0,70	0,119
0,22	0,037	0,47	0,080	0,71	0,120
0,23	0,039	0,48	0,082	0,72	0,122
0,24	0,041	0,49	0,083		

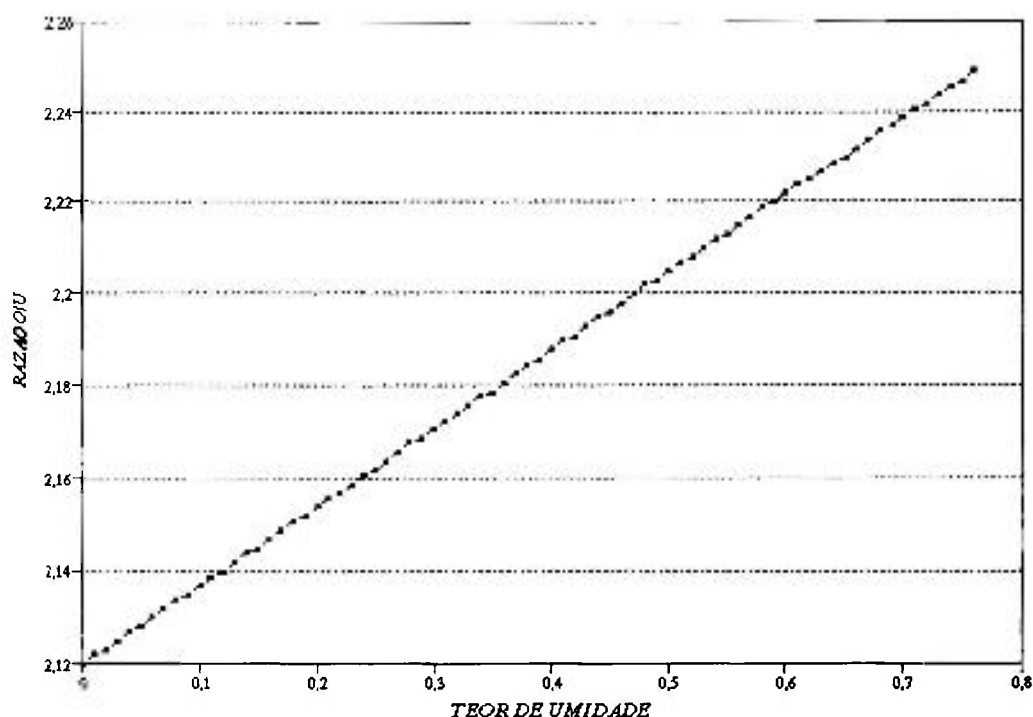


FIGURA VI.b. - Gráfico da influência da variação dos teores de umidade no resultado da razão O/U, quando realizado pelo método gravimétrico.

Com estes resultados fica evidenciada a importância de uma determinação correta do teor de umidade do pó de UO_2 para a utilização do método gravimétrico.

Após a avaliação dos métodos de determinação a razão O/U, deu-se início a estocagem do pó de UO_2 .

Escolheu-se três ambientes para estocar o UO_2 , fazendo-se um controle analítico mensal do material e anotando-se a cada dois dias as variações da temperatura e umidade relativa dos ambientes, durante os 12 meses que o material ficou estocado.

O pó de UO_2 , foi colocado em recipientes de aço-inox com capacidade de 200g. Para simular a parte superficial, a qual sofre as primeiras influências da atmosfera de estocagem, adotou-se a espessura da camada de pó de aproximadamente 1 cm.

Em cada local de armazenagem, foram colocados 600g do material. Os locais foram designados visando um custo baixo para otimizar o seu uso numa atividade de rotina.

Sendo assim, dos três ambientes, dois eram de atmosfera normal divididos em ambientes I e II, o terceiro ambiente era de atmosfera inerte, denominado ambiente III.

O ambiente I teve em média uma temperatura de 20°C e umidade relativa de 70%. O ambiente II apresentou em média uma temperatura de 25°C e umidade relativa de 60%.

O ambiente III tinha umidade controlada e atmosfera de nitrogênio grau SS, condição proporcionada por uma "Glove-Box", com temperatura média de 25°C e umidade relativa de 30%.

Os resultados do comportamento do pó de UO_2 , em cada ambiente, são mostrados na Tabela VI.c., e as Figuras VI.c., VI.d., apresentam a comparação dos resultados nos três ambientes.

TABELA VI.c. Acompanhamento analítico do comportamento do pó de UO_2 estocado em três ambientes (I, II, III), com condições atmosféricas distintas, dada pela média das temperaturas e umidade relativa.

AMBIENTE DE ESTOCAGEM	MÊS E ANO DA ANÁLISE	B.E.T m^2/g	O/U (VOL.)	O/U (GRA.)
CONDIÇÃO INICIAL DA AMOSTRA	07/90	$4,3 \pm 0,1$	$2,124 \pm 0,003$	$2,195 \pm 0,003$
I *	04/91	$3,5 \pm 0,1$	$2,173 \pm 0,001$	$2,305 \pm 0,002$
	05/91	$3,8 \pm 0,1$	$2,181 \pm 0,001$	$2,330 \pm 0,003$
	06/91	$3,9 \pm 0,1$	$2,181 \pm 0,001$	$2,351 \pm 0,002$
	07/91	$3,8 \pm 0,1$	$2,188 \pm 0,002$	$2,363 \pm 0,002$
	08/91	$3,5 \pm 0,1$	$2,200 \pm 0,001$	$2,406 \pm 0,001$
	09/91	$3,8 \pm 0,1$	$2,206 \pm 0,001$	$2,417 \pm 0,000$
	10/91	$3,0 \pm 0,1$	$2,222 \pm 0,001$	$2,456 \pm 0,001$
	11/91	$3,2 \pm 0,1$	$2,222 \pm 0,001$	$2,481 \pm 0,001$
	12/91	$3,2 \pm 0,1$	$2,231 \pm 0,001$	$2,518 \pm 0,001$
	01/92	$3,2 \pm 0,1$	$2,234 \pm 0,001$	$2,581 \pm 0,001$
	02/92	$3,2 \pm 0,1$	$2,234 \pm 0,001$	$2,583 \pm 0,001$
	03/92	$3,3 \pm 0,1$	$2,257 \pm 0,001$	$2,600 \pm 0,002$
II *	04/91	$4,0 \pm 0,1$	$2,176 \pm 0,002$	$2,263 \pm 0,003$
	05/91	$4,0 \pm 0,1$	$2,165 \pm 0,001$	$2,263 \pm 0,001$
	06/91	$4,2 \pm 0,1$	$2,166 \pm 0,001$	$2,266 \pm 0,002$
	07/91	$4,1 \pm 0,1$	$2,165 \pm 0,000$	$2,268 \pm 0,001$
	08/91	$3,9 \pm 0,1$	$2,165 \pm 0,001$	$2,281 \pm 0,002$
	09/91	$3,3 \pm 0,1$	$2,177 \pm 0,001$	$2,283 \pm 0,003$
	10/91	$3,4 \pm 0,1$	$2,182 \pm 0,001$	$2,298 \pm 0,001$
	11/91	$3,5 \pm 0,1$	$2,175 \pm 0,001$	$2,302 \pm 0,003$
	12/91	$3,4 \pm 0,1$	$2,183 \pm 0,001$	$2,300 \pm 0,002$
	01/92	$3,5 \pm 0,1$	$2,183 \pm 0,001$	$2,315 \pm 0,002$
	02/92	$3,4 \pm 0,1$	$2,182 \pm 0,001$	$2,322 \pm 0,001$
	03/92	$3,6 \pm 0,1$	$2,187 \pm 0,001$	$2,325 \pm 0,002$
III *	04/91	$4,0 \pm 0,1$	$2,175 \pm 0,001$	$2,233 \pm 0,001$
	05/91	$4,5 \pm 0,1$	$2,170 \pm 0,001$	$2,235 \pm 0,002$
	06/91	$4,3 \pm 0,1$	$2,167 \pm 0,001$	$2,237 \pm 0,001$
	07/91	$4,4 \pm 0,1$	$2,172 \pm 0,001$	$2,237 \pm 0,002$
	08/91	$4,3 \pm 0,1$	$2,169 \pm 0,001$	$2,241 \pm 0,002$
	09/91	$4,3 \pm 0,1$	$2,178 \pm 0,001$	$2,243 \pm 0,002$
	10/91	$4,1 \pm 0,1$	$2,178 \pm 0,002$	$2,244 \pm 0,001$
	11/91	$3,9 \pm 0,1$	$2,175 \pm 0,001$	$2,247 \pm 0,001$
	12/91	$3,9 \pm 0,1$	$2,180 \pm 0,001$	$2,248 \pm 0,002$
	01/92	$4,0 \pm 0,1$	$2,180 \pm 0,001$	$2,252 \pm 0,001$
	02/92	$3,9 \pm 0,1$	$2,180 \pm 0,001$	$2,253 \pm 0,002$
	03/92	$3,8 \pm 0,1$	$2,180 \pm 0,002$	$2,240 \pm 0,002$

(*) I = 20°C e 70%; II = 25°C e 60%; III = 25°C e 30%

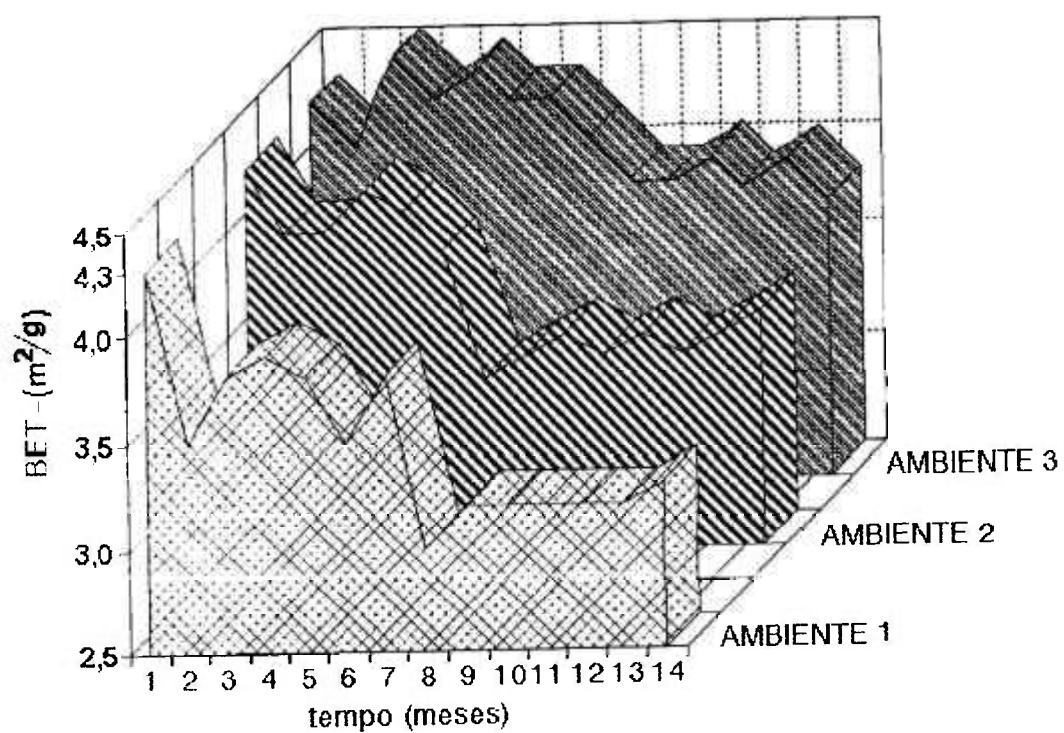


FIGURA VI.c - Variação da área de superfície específica nos ambientes I, II e III.

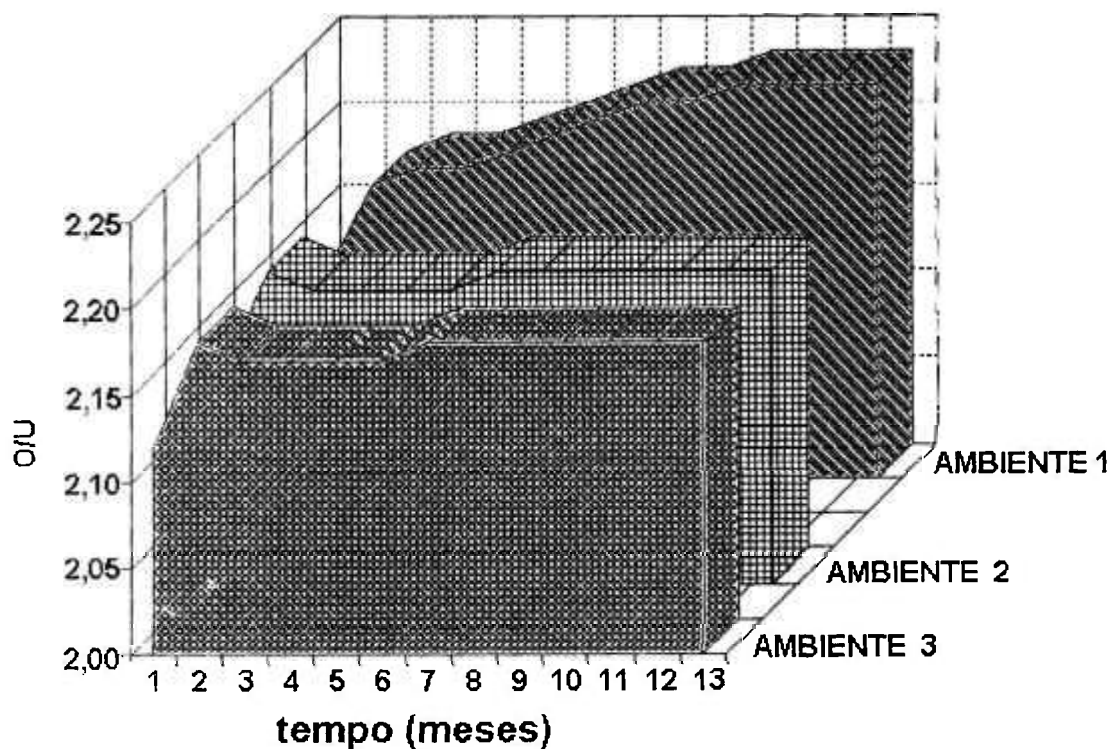


FIGURA VI.d. - Variação da razão estequiométrica (método volumétrico) em cada ambiente de estocagem.

Comparando os resultados da razão O/U dos métodos volumétrico e gravimétrico, pode-se notar quanto a umidade influencia neste resultado /31, 32, 33/. Além disso, nota-se que no ambiente I, com umidade relativa maior, o material oxida mais, pois a pressão parcial de oxigênio do ambiente, neste caso, é maior que a pressão parcial de oxigênio do pó.

De acordo com a teoria, percebe-se que em cada ambiente a superfície específica do pó decresce conforme aumenta sua razão O/U. Analisando-se a unidade que expressa a área de superfície específica (m^2/g), indica que a massa do material é inversamente proporcional à área do mesmo. Com a oxidação do pó de UO_2 , considerando-se o ganho de massa que ocorre nesta reação, verifica-se que quanto mais o pó oxida, aumentando a razão O/U, sua área de superfície específica vai diminuindo.

Analisando estes resultados para a escolha de um ambiente de estocagem adequado, conclui-se que o ambiente não precisa ter uma atmosfera inerte (ambiente III), porém deve-se observar a umidade relativa não podendo ser muito elevada (ambiente I), neste caso, o ambiente II apresentou a melhor condição para a armazenagem do pó de UO_2 , otimizada também, pelo baixo custo que este proporciona.

Realizaram-se as análises para a determinação do teor de umidade utilizando-se o determinador de umidade marca Du Pont, modelo 903.

Com este equipamento, utilizam-se 50mg de amostra (pó de UO_2) que é aquecida à temperatura de 400°C de 15 a 20 minutos. Um fluxo de gás nitrogênio grau SS transporta a umidade da amostra até a célula eletrolítica de pentóxido de fósforo, ocorrendo então a eletrólise do hidrogênio e do oxigênio.

A quantidade de íons H^+ é então determinada e o teor de umidade é obtido seguindo-se a equação abaixo/34, 35/:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{CA - CB}{MA \text{ (mg)}} \times K$$

onde:

CA - Contagem da amostra

CB - Contagem do branco

MA - Massa da amostra

K - Constante ; 0,1

Esta análise da determinação do teor de umidade agilizou a determinação da razão O/U, realizada pelo método gravimétrico, pois a etapa de desumidificação antes utilizada, pode ser eliminada.

As Tabelas VI.d., VI.e. e VI.f. e as Figuras VI.e., VI.f., VI.g., confirmam que a umidade pode ser subtraída, por cálculos, desde que se tenha o valor real do teor de umidade contido no pó de UO_2 .

TABELA VI.d. - Comparação dos resultados da razão O/U entre os métodos volumétrico e gravimétrico, após subtrair os teores de umidade (medidos) dos valores O/U obtidos pelo método gravimétrico. E a comparação dos teores de umidade calculados teoricamente com os teores medidos pelo determinador Du Pont. (AMBIENTE I $\Rightarrow$ 20°C e 70%)

O/U VOL.	O/U GRAV. C/ H ₂ O	H ₂ O CALC.(%)	H ₂ O MED.(%)	O/U GRAV S/ H ₂ O
2,173 $\pm$ 0,001	2,305	0,830	0,767 $\pm$ 0,005	2,173 $\pm$ 0,002
2,181 $\pm$ 0,001	2,330	0,880	0,891 $\pm$ 0,016	2,177 $\pm$ 0,003
2,181 $\pm$ 0,001	2,351	1,000	1,007 $\pm$ 0,001	2,177 $\pm$ 0,002
2,188 $\pm$ 0,002	2,363	1,010	1,184 $\pm$ 0,002	2,160 $\pm$ 0,002
2,200 $\pm$ 0,001	2,406	1,240	1,188 $\pm$ 0,008	2,201 $\pm$ 0,001
2,206 $\pm$ 0,001	2,417	1,210	1,143 $\pm$ 0,003	2,219 $\pm$ 0,000
2,222 $\pm$ 0,001	2,456	1,380	1,059 $\pm$ 0,010	2,273 $\pm$ 0,001
2,222 $\pm$ 0,001	2,481	1,530	1,264 $\pm$ 0,002	2,262 $\pm$ 0,001
2,231 $\pm$ 0,001	2,518	1,690	1,378 $\pm$ 0,001	2,278 $\pm$ 0,001
2,234 $\pm$ 0,001	2,581	2,050	1,232 $\pm$ 0,002	2,366 $\pm$ 0,001

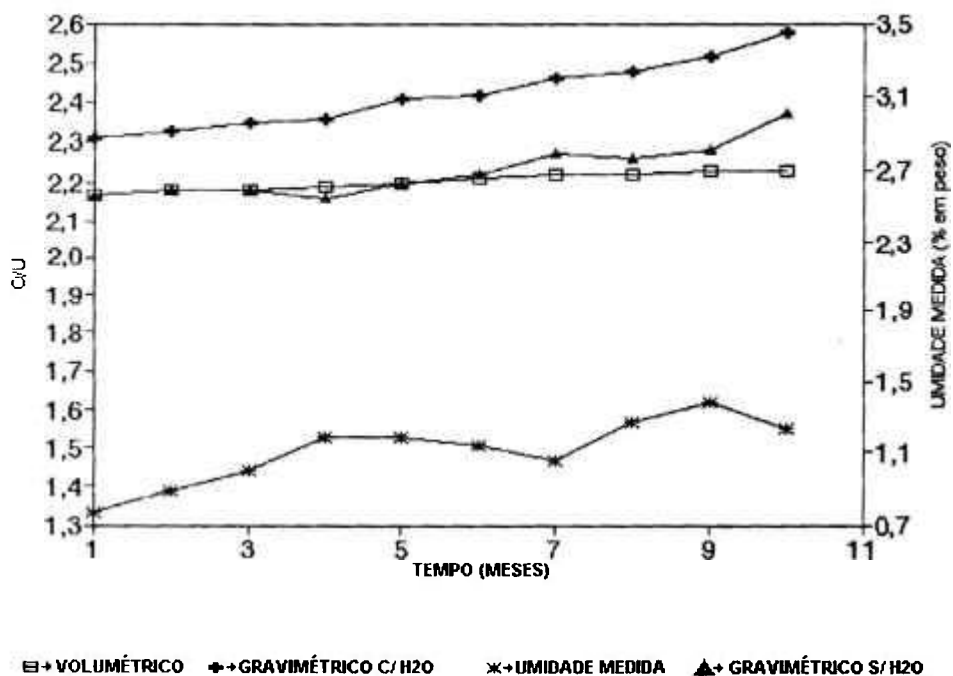


FIGURA VI.e. - Valores da razão O/U obtidos pelo método gravimétrico e a demonstração destes valores com a umidade medida já subtraída, comparados com a razão O/U do método volumétrico. (AMBIENTE I)

TABELA VI.e. - Comparação dos resultados da razão O/U entre os métodos volumétrico e gravimétrico, após subtrair os teores de umidade (medidos) dos valores O/U obtidos pelo método gravimétrico. E a comparação dos teores de umidade calculados teoricamente com os teores medidos pelo determinador Du Pont. (AMBIENTE II $\Rightarrow$ 25°C e 60%)

O/U VOL.	O/U GRAV. C/H ₂ O	H ₂ O CALC.(%)	H ₂ O MED.(%)	O/U GRAV. S/H ₂ O
2,176 $\pm$ 0,002	2,263	0,470	0,497 $\pm$ 0,001	2,178 $\pm$ 0,003
2,165 $\pm$ 0,001	2,263	0,530	0,537 $\pm$ 0,010	2,171 $\pm$ 0,001
2,166 $\pm$ 0,001	2,266	0,590	0,549 $\pm$ 0,004	2,172 $\pm$ 0,002
2,165 $\pm$ 0,001	2,268	0,590	0,544 $\pm$ 0,002	2,175 $\pm$ 0,001
2,165 $\pm$ 0,001	2,281	0,650	0,573 $\pm$ 0,004	2,183 $\pm$ 0,002
2,177 $\pm$ 0,001	2,283	0,590	0,584 $\pm$ 0,004	2,183 $\pm$ 0,003
2,182 $\pm$ 0,001	2,298	0,710	0,499 $\pm$ 0,003	2,212 $\pm$ 0,001
2,175 $\pm$ 0,001	2,302	0,710	0,502 $\pm$ 0,002	2,216 $\pm$ 0,003
2,183 $\pm$ 0,001	2,300	0,710	0,645 $\pm$ 0,003	2,189 $\pm$ 0,002
2,183 $\pm$ 0,001	2,315	0,830	0,612 $\pm$ 0,002	2,210 $\pm$ 0,002

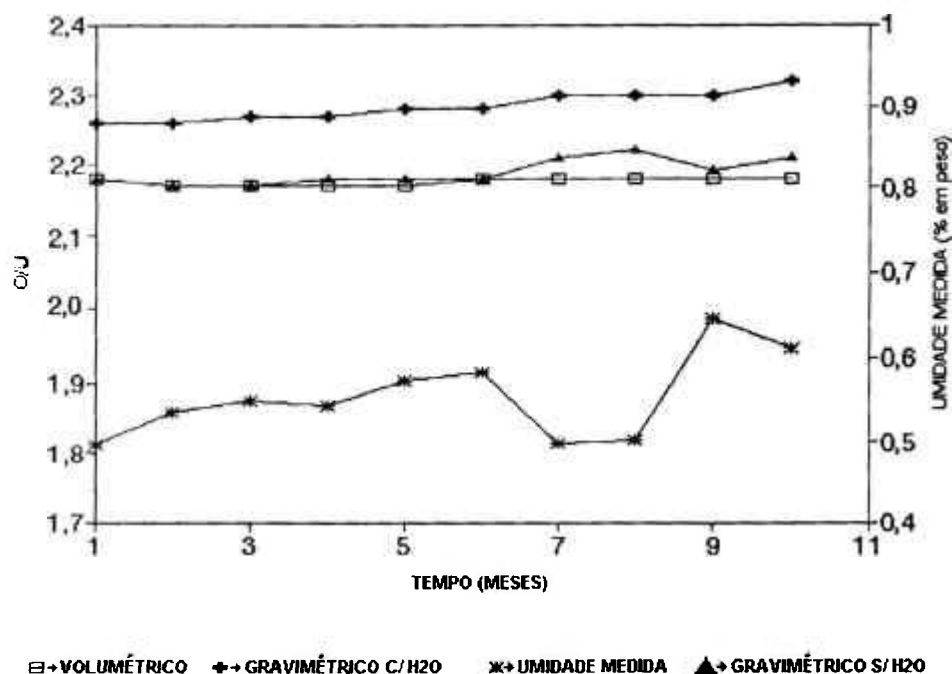


FIGURA VI.f. - Valores da razão O/U obtidos pelo método gravimétrico e a demonstração destes valores já com a umidade medida e subtraída, comparados com a razão O/U do método volumétrico. (AMBIENTE II)

TABELA VI.f. - Comparação dos resultados da razão O/U entre os métodos volumétrico e gravimétrico, após subtrair os teores de umidade (medidos) dos valores O/U obtidos pelo método gravimétrico. E a comparação dos teores de umidade calculados teoricamente com os teores medidos pelo determinador Du Pont. (AMBIENTE III $\Rightarrow$ 25°C e 30%)

O/U VOL.	O/U GRAV. C/ H ₂ O	H ₂ O CALC. (%)	H ₂ O MED. (%)	O/U GRAV. S/ H ₂ O
2,175 $\pm$ 0,001	2,233	0,300	0,416 $\pm$ 0,001	2,163 $\pm$ 0,001
2,170 $\pm$ 0,001	2,235	0,420	0,417 $\pm$ 0,005	2,164 $\pm$ 0,002
2,167 $\pm$ 0,001	2,237	0,420	0,397 $\pm$ 0,002	2,169 $\pm$ 0,001
2,172 $\pm$ 0,001	2,237	0,420	0,416 $\pm$ 0,003	2,166 $\pm$ 0,002
2,169 $\pm$ 0,001	2,241	0,420	0,423 $\pm$ 0,004	2,168 $\pm$ 0,002
2,178 $\pm$ 0,001	2,243	0,360	0,382 $\pm$ 0,002	2,179 $\pm$ 0,002
2,178 $\pm$ 0,002	2,244	0,360	0,279 $\pm$ 0,003	2,196 $\pm$ 0,001
2,175 $\pm$ 0,001	2,247	0,420	0,352 $\pm$ 0,002	2,186 $\pm$ 0,001
2,180 $\pm$ 0,001	2,248	0,420	0,357 $\pm$ 0,002	2,187 $\pm$ 0,002
2,180 $\pm$ 0,001	2,252	0,420	0,205 $\pm$ 0,004	2,217 $\pm$ 0,001

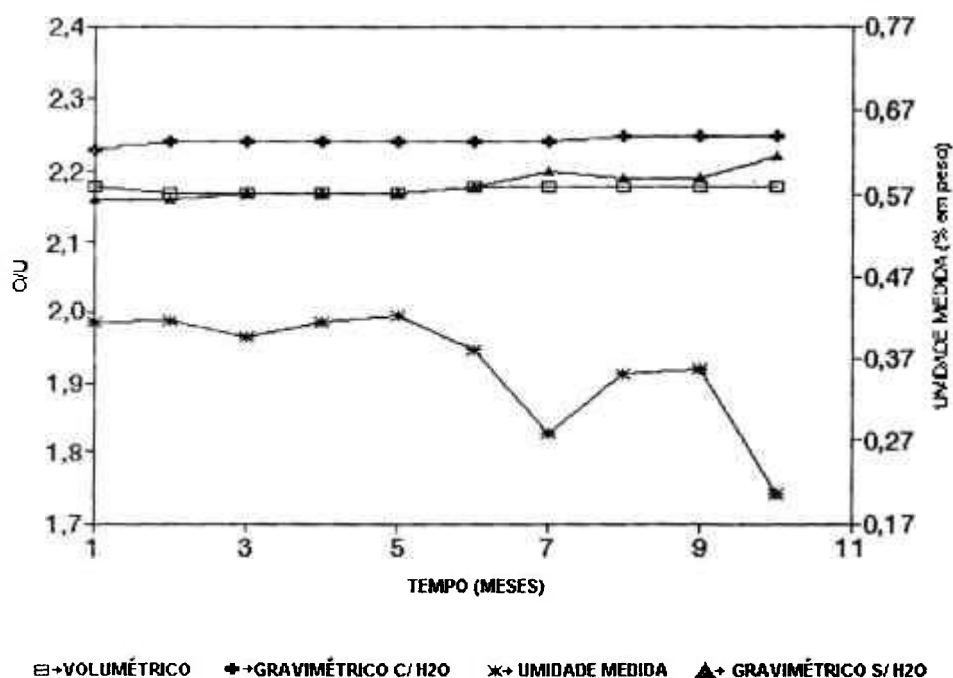


FIGURA VI.g. - Valores da razão O/U obtidos pelo método gravimétrico e a demonstração destes valores já com a umidade medida e subtraída, comparados com a razão O/U do método volumétrico.(AMBIENTE III)

Estas figuras mostram claramente que os valores obtidos do teor de umidade apresentam grandes oscilações. A causa destes desvios poderia ser explicada pela eventual saturação da célula de P_2O_5 utilizada na determinação. Tal afirmação seria suficiente se este problema não tivesse surgido com os outros métodos testados anteriormente, como mostra a Tabela VI.g. .

TABELA VI.g. - Resultados dos teores de voláteis obtidos pelos métodos Karl Fischer (KF) e Termogravimétrico (TG).

MÉTODO	LABORATÓRIO	TEOR DE VOLÁTEIS (%)
KF	A	$0,678 \pm 0,001$
	B	$0,344 \pm 0,002$
TG	C	$0,201 \pm 0,002$
	D	$0,173 \pm 0,001$

As análises foram realizadas ao mesmo tempo e em laboratórios diferentes, sendo que os laboratórios A e B, realizaram as análises com o método Karl Fischer e os laboratórios C e D, com o método Termogravimétrico.

Cada laboratório recebeu alíquotas de um mesmo lote de UO_2 , e realizaram um total de cinco análises cada um. A tabela acima apresenta apenas os valores médios destas análises para mostrar a discrepância dos resultados.

Escolheu-se a utilização do determinador de umidade Du Pont, pois foi o que mais se aproximou dos teores de umidade calculados (TABS.VI.d.; e; f), porém convém ressaltar a importância de uma reavaliação sobre a utilização destes métodos para este tipo de análise no pó de UO_2 , pois o teor de umidade é importante tanto para a determinação da razão O/U realizado pelo método gravimétrico, como é o fator preponderante na velocidade de oxidação deste material (ver Tabela. VI.c.).

CAPÍTULO VII

VII. 1. - CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados obtidos neste trabalho, obteve-se as seguintes conclusões enumeradas abaixo:

1. Mesmo apresentando a influência da umidade, o método gravimétrico pode ser considerado viável para o acompanhamento das análises de determinação da razão O/U no pó de UO_2 estocado.

2. O teor de umidade pode ser subtraído, por cálculos, da massa inicial utilizada para a determinação da razão O/U pelo método gravimétrico, agilizando esta análise.

3. Dos resultados apresentados na Tabela VI.c, conclui-se que o pó de UO_2 pode ser estocado em ambiente com atmosfera normal, porém com controle da umidade relativa, que dever estar próxima de 30%, pois a umidade absorvida pelo pó mostrou-se um fator preponderante na velocidade de oxidação deste material.

4. A Tabela VI.c mostra que a umidade relativa também exerce influência sobre os resultados da área de superfície específica. Esta influência fica mais evidenciada quando observa-se os resultados dos ambientes II e III por apresentarem resultados da razão O/U iguais.

5. Observando a tabela VI.c., nota-se que a razão estequiométrica adequada para o pó de UO_2 , poderá ser maior que a usualmente utilizada que é 2,12. Se esta for 2,18, o pó terá maior estabilidade, isto para os pós com características semelhantes as do material utilizado neste trabalho.

VII. 2. - TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho proporcionou o estudo e a utilização de vários métodos analíticos. No decorrer deste processo de pesquisa deparou-se com várias questões que merecem uma dedicação maior. Por não possuir tempo hábil para tal, sugerem-se alguns temas para trabalhos futuros:

1. A primeira sugestão está relacionada com a determinação do teor de umidade contido no pó de UO_2 . Como já foi explicado, este tema, a princípio pareceu simples, porém seus resultados provam exatamente o contrário. A elaboração de padrões com teores de umidade definidos, podem ser o princípio de uma elucidação desta questão.

2. Para os métodos volumétrico e voltamétrico, sugere-se um estudo no sentido de se considerar a presença do íon U^{5+} em suas análises, se possível, realizar análises comparativas em amostras com maiores e menores quantidades deste íon e deste modo verificar sua influência.

3. Na área de Difração de Raios-x, pode-se demonstrar as variações da rede cristalina do UO_2 , devido ao aumento da razão O/U, através do cálculo do parâmetro de rede de cada estágio de oxidação do material.

4. A última sugestão, mas não menos importante, sendo inclusive uma continuação deste trabalho, é a de verificar o que as variações sofridas pelo pó estocado acarretariam para suas pastilhas à verde e sinterizadas.

As sugestões aqui apresentadas tem como único objetivo auxiliar outros projetos de pesquisa e nunca menosprezar as técnicas ou métodos analíticos já existentes.

VII. 3. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - KOFSTAD, P. Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides. New York, Wiley Interscience A Division of John Wiley and Sons Inc., 1972. p. 300-27.
- 02 - AHRLAND, S.; EKSTROM, A.; FRANZ, C.; MARTINOT, L.; MARX, G.; ROBEL, W.; SCHMITT, R-ERHARD. Uranium. Properties of uranium ions in solutions and melts. 8 ed. Berlin, Springer Verlag, 1984. (Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry v.55, Suppl. v.D1). p. 97-117.
- 03 - SALA, O. Energia Nuclear. In: UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA. *Alternativas energéticas para o Brasil: "Encontro da UnB", realizado pelo Decanato de Extensão, 30 de maio a 02 de junho de 1978.* p. 30-42.
- 04 - GOLDENBERG, J. *Energia nuclear, sim ou não?* Rio de Janeiro, 1987.
- 05 - RIELLA, H.G. *Discriminação das etapas da produção da primeira campanha de produção das pastilhas de dióxido de urânio.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, maio 1984.
- 06 - BUSTILLOS, J.O.W.V. & RIELLA, H.G. *Determinação da razão O/U no dióxido de urânio pela técnica gravimétrica.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, abril 1986. (Publicação IPEN 101).

- 07 - BUSTILLOS, J.O.W.V. *Utilização da técnica de espectrometria de massa na análise de gases oclusos em pastilhas de dióxido de urânio*. São Paulo, 1986. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 08 - OLANDER, D. R. Fuel Chemistry - Fundamental Aspects Of Nuclear Reactor Fuel Elements. USERDA, 1976, p.542-60.
- 09 - FLORENCE, T.M. *A review and comparison of methods for the determination of the oxygen/uranium ratios in uranium oxides*. Australia, Australian Atomic Energy Commission, Research Establishment, Lucas Heights, (IAEA-SM 149/64). 1972, p. 45-56.
- 10 - Relatório interno da KWU/Siemens (1982).
- 11 - GRONVOLD, F. High temperature x-ray study of uranium oxides in the UO_2 - U_3O_8 region. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1: 357-70, 1955.
- 12 - ROBERTS, L.E.J. Nonstoichiometry in fluorite - Type oxides. *Adv. Chem. Ser.*, 39: 66-73, 1963.
- 13 - NISHIOKA, I. *Importância da caracterização de pós de UO_2 para sinterização*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1972 (Publicação IEA 259).
- 14 - Estudo da influência da microestrutura na condutividade térmica de pastilhas de UO_2 sinterizadas. Relatório COPESP . (Projeto: CP4341170001472), 1991, p.2-34.

- 15 - STEHLE, H.; ASSMANN, H. & WUNDERLICH, F. *Uranium dioxide properties for LWR fuel rods*. Nucl. Eng. Des., 33:230-59, 1975.
- 16 - LYND, L.; YOUNG, W.A.; MOHL, J.S. & LIBOWITZ, G. G. . X-Ray and Density Study of Nonstoichiometry in Uranium Oxides. Adv. Chem. Ser., 39:, 1963.
- 17 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases. (Technical Reports Series, 39). VIENNA, 1965.
- 18 - BURK, R.C.; ZAWIDZKI, T.W. ; APTE, P.S. Particle size distribution and its relation to sintering. A case study for UO_2 powders. *J. Amer. Ceram. Soc.* 66(11):815-17, 1983.
- 19 - ASSMANN, H. & STEHLE, H. Oxide fuel for Light Water Reactors a standardized industrial products. *4th international meeting on: May 28-31, 1979, Saint-Vicent, Italy, Kraftwerk Union Aktiengesellschaft*, p. 14-15.
- 20 - STRASSER, A.A. Quality Control of Nuclear Fuels. Technical and Economic Aspects. *J. Nucl. Mat.* 106:3-12, 1982.
- 21 - TIMMERMANS, W.; VAN HECK HENNEN, A.; GORLE, F.; DE BATIST, R. *Sintering characterization of UO_2 powders*. Belgium, Materials Science Department, 1977, p. 256-67.

- 22 - RIELLA, H.G. *Noções básicas sobre metalurgia do pó*. CNEN.SP. 1985, p. 38.
- 23 - RIELLA, H.G. & MARCONDES, G. Determinação da área de superfície específica de pós por porosimetria de mercúrio. In: 9º CBECIMAT. *Águas de São Pedro SP.*, 9-12 dezembro, 1990. v.2, p.728-31.
- 24 - RAO KONDAL, N.S.; KATYAR, S.H.C.; SINHA, K.K.; GUPTA, U.C.; RAJENDRAN, R.; PATRO, J.B.; CHANDRAMOULI, V.A.; KRISHMAN T.S.. Technological aspects of UO_2 fuels. Characterization and quality control Indian experience. *J. Nucl. Mat.* 81:171-76, 1979.
- 25 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Uranium and oxygen to uranium atomic ratio by the ignition (gravimetric) impurity correction method. 1983 (ASTM C 696-80). In: 1983 *Annual book of ASTM standards*, v.12.01: *Nuclear Energy (I)*. p. 155-6.
- 26 - ASSMANN, H. & DORR, W. *Microstructure and density of UO_2 pellets for Light Water Reactors as related to powder properties*. Amsterdam, Elsevier Scientific, 1983, p.707-18.
- 27 - PEEHS, M.; ASSMANN, H.; MANSEL, R.; MATHIEU, V. Progress in oxidative sintering of UO_2 fuel pellets. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Improvements in water reactor fuel technology and utilization:

Proceeding of an international symposium held in Stockholm 15-19 Sept., 1986, p. 481-91. IAEA SM 288/23

28 - Determinação da densidade via porosímetro de mercúrio - Projeto combustível nuclear. (Doc. n°. MC/043). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Setembro 1988.

29 - FEDERGRUN, L. & ABRÃO, A. *Determinação volumétrica da relação O/U em pastilhas e óxidos cerâmicos de UO_2 e UO_{2+x} . ThO_2* . São Paulo, Instituto de Energia Atômica, out. 1972. (Publicação IEA 276).

30 - CARVALHO, F.M. & ABRÃO, A. *Determinação voltamétrica da relação O/U em óxidos de urânio*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, junho 1988. (Publicação IPEN 148).

31 - FERRARI, K.R.; HIRATA, M.; BUSTILLOS, O.V.; RIELLA, H. *Determinação da relação O/U das Pastilhas Sinterizadas de óxido de urânio-gadolinio pela técnica Gravimétrica*. In: ABN, Nuclear Energy: 3º Congresso Geral de... Rio de Janeiro, 22 - 27 de julho de 1990. RJ. 1991.

32 - TAYLOR, P.; LEMIRE, R. J.; WOOD, D. D. *The influence of moisture on air oxidation of UO_2 . Calculation and Observation*. Nucl. Technol., 104:164-70, 1993.

33 - MCCONNELL, P.; SALZBRENNER, R.; WELLMAN, G. W.; SORENSON, K. B.

An evaluation of the Use of Depleted Uranium as a Structural Component for Transport Casks. Nucl. Technol., 104:171-81.1993.

34 - DU PONT. 903 Moisture Evolution Analyzer. Thermal Analyzers. Product Bulletin.

Du Pont (INC.), 1989.

35 - BLAINE, R.L. Determination of moisture in nuclear fuels. Applications chemist E. I.

Instrument products division Wilmington, Du Pont, 1989.