

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DE IMPUREZAS EM U_3O_8 POR ICP-OES

Marycel Elena Barboza Cotrim; Elâine Arantes Jardim Martins;
Elizabeth Sonoda Keiko Dantas; Maria Aparecida Faustino Pires

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho, o estudo e desenvolvimento de método de separação e avaliação das impurezas contidas no U_3O_8 do setor de produção do elemento combustível para o reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. O U_3O_8 utilizado na fabricação do elemento combustível pode conter alguns metais e terras raras como impurezas.

O processo químico desenvolvido nos laboratórios do IPEN consiste de separação das impurezas do U_3O_8 pela técnica de cromatografia de extração e posterior análise por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-OES).

O sistema cromatográfico utilizado foi Amberlite XAD-16 / TBP para extração do urânio e, após a separação, avaliada a presença de terras raras e metais por ICP-OES.

Foi avaliada a recuperação por meio da adição de padrões e foram obtidos bons resultados.

Keywords: uranium compounds, ICP-OES, rare earth, extraction chromatography

I. INTRODUÇÃO

A utilização de urânio em reatores nucleares criou limites bastante restritos para as impurezas existentes no urânio. Os compostos de urânio podem apresentar em sua composição diversas impurezas, dentre elas encontram-se os elementos das terras raras como Sm, Gd, Eu e Dy, os quais apresentam elevada seção de choque de absorção de nêutrons térmicos. Dessa forma, tanto do ponto de vista metalúrgico como de economia de nêutrons, é necessário conhecer os teores dessas impurezas e verificar as especificações existentes [1,2].

O urânio-235 é a base do combustível nuclear empregado em reatores semelhantes ao IEA-R1 do IPEN-CNEN-SP.

Várias técnicas têm sido empregadas para a determinação das impurezas em compostos de urânio e dentre elas os métodos espectroquímicos são os mais utilizados uma vez que vários elementos podem ser estimados simultaneamente em um tempo curto utilizando quantidades pequenas de amostra [3]. O grande problema da análise de compostos de urânio por técnicas de emissão é o espectro de emissão complexo do urânio. A espectrografia de emissão utiliza a técnica da destilação fracionada com carreadores para contornar esse problema, porém, essa metodologia só pode ser aplicada às impurezas voláteis [3]. Os espectrômetros de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES) não são capazes de determinar

a maioria dos elementos de interesse, sem que se proceda a uma separação química prévia do urânio [1].

Como técnicas de separação podem ser aplicadas a extração líquido-líquido, a precipitação, a troca iônica, a cromatografia, a destilação, a eletrólise, etc [1].

A técnica de separação baseada na cromatografia de extração tem sido extensivamente utilizada por aliar a seletividade da extração com solvente com um número consideravelmente maior de estádios práticos conseguidos graças à técnica cromatográfica, além da menor manipulação da amostra em comparação com a extração líquido-líquido [4].

Silva e colaboradores [5] determinaram Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si e Zn em amostras de U_3O_8 utilizando a cromatografia de extração com TBP e a determinação das impurezas por ICP-OES. Por outro lado, muitos pesquisadores estudaram a determinação das terras raras em compostos de urânio utilizando ICP-OES após a separação química do urânio [2,6].

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de metodologia para separação de alguns compostos das terras raras (Sm, Gd, Eu e Dy), além de Ta, Ti e W presentes no U_3O_8 pela técnica de cromatografia de extração utilizando TBP como agente extrator impregnado em um material suporte (Amberlite XAD 16) e posterior determinação por ICP-OES.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação. Todas as medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão Spectro, modelo M120E com tocha axial. Os parâmetros operacionais são apresentados na TABELA 1.

TABELA 1. Parâmetros Instrumentais.

Gerador de RF	27,12 MHz
Potência aplicada	1200W
Tipo de nebulizador	Meinhard
Pressão do gás auxiliar	3,5bar
Pressão do nebulizador	3,2bar
Fluxo de introdução de amostra	1,5 mL min ⁻¹

Reagentes. Todas as soluções padrão foram diluídas a partir de soluções padrão estoque (1 mg L⁻¹) de procedência Merck.

A água utilizada em todas as etapas analíticas foi purificada em sistema de purificação Barnstead.

O fosfato de tri-n-butila (TBP) utilizado tem pureza superior a 97% e é de procedência Merck.

O ácido nítrico empregado é PA de procedência Merck.

A resina suporte utilizada foi a Amberlite XAD 16 (800 m² g⁻¹), procedência Rohm e Hass.

Preparação da Amostra. A matéria prima utilizada neste experimento foi o U₃O₈ (20% U-235), proveniente da unidade de produção do elemento combustível do IPEN/CNEN-SP.

A amostra é previamente calcinada, moída e homogeneizada de acordo com o procedimento de controle da unidade de produção do elemento combustível do IPEN/CNEN-SP de modo a atingir a granulometria e homogeneidade ideal.

Devido aos limites máximos especificados na ASTM [7] e os limites de determinação por ICP-OES,[8] pesa-se uma amostra com quantidade equivalente a 5g em urânio, solubiliza-se com ácido nítrico concentrado sob aquecimento a 60°C por aproximadamente 15 minutos. Transfere-se para balão de 50 mL após ajustar a concentração de HNO₃ em 5M.

Preparação da Resina. Inicialmente, a resina é lavada sucessivamente com H₂O – metanol (70/30 v/v), NaOH 2M – metanol (50/50 v/v), H₂O – metanol (50/50 v/v), HCl 2M – metanol (50/50 v/v) e H₂O – metanol (70/30 v/v) e seca a 60°C por 8 - 10 horas⁽⁹⁾. Após a secagem, pesam-se aproximadamente 80g da resina, adicionam-se cerca de 80 mL de TBP com pureza superior a 97% e deixa-se em contato por 24 horas. Filtra-se para retirada do excesso de TBP e lava-se com água.

Montagem da Coluna. Utilizou-se uma coluna com diâmetro de 1cm e altura de 1m. Compactou-se a resina Amberlite XAD-16 preparada da maneira descrita anteriormente. O excesso de TBP foi retirado com o auxílio de uma bomba de vácuo.

Condicionamento da Coluna. A coluna, foi condicionada com ácido nítrico 5M, utilizando-se um volume equivalente à duas vezes o leito da coluna.

Separação das Impurezas da Matriz. Percola-se a amostra pela coluna recolhendo-se o eluído em balão de 100 mL. Lava-se a coluna com ácido nítrico aproximadamente 5M, até completar o volume.

Para cada amostra, é feita uma “prova em branco” utilizando-se o mesmo procedimento da amostra.

Após a eluição da amostra, faz-se a remoção do urânio retido na coluna por meio de lavagem com água.

Segundo estudos anteriormente realizados, esta coluna pode ser utilizada para outras amostras, sendo necessário que a coluna seja conservada com água até que outra separação seja necessária.⁽⁵⁾

Determinação das Impurezas. Foram analisados os seguintes elementos: Ta, Ti, W e as terras raras, Dy, Eu, Gd e Sm por ICP-OES.

As concentrações foram obtidas utilizando-se interpolação em curva analítica.

Na TABELA 2, são apresentados os comprimentos de onda utilizados e os limites de detecção para cada elemento.

TABELA 2. Comprimentos de Onda e Limite de Detecção.

Elemento	λ (nm)	LD (mg g ⁻¹ U)
Ta	226,230	0,1
W	239,709	0,1
Ti	337,280	0,1
Dy	353,170	0,2
Eu	381,970	0,1
Gd	364,619	0,1
Sm	360,949	0,4

Avaliação da Recuperação das Impurezas adicionadas. Foi feito um teste de recuperação para avaliar a eficácia do procedimento. Soluções padrão foram adicionadas à amostra na etapa de solubilização e verificadas a recuperação na determinação final. As concentrações das soluções padrão adicionadas foram estabelecidas de acordo com a especificação do pó de U₃O₈ para fabricação do elemento combustível.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi estudado por Silva e colaboradores [5], o efeito da concentração ácida e a determinação da velocidade ideal de percolação da amostra, bem como o volume morto e o volume final a ser coletado na separação cromatográfica dos compostos de urânio de suas impurezas. Estes estudos foram considerados e adaptados para este trabalho.

Foi determinado também o teor de urânio nas amostras finais, a fim de comprovar a ausência deste elemento após a separação, não sendo o urânio detectado em nenhuma das amostras.

Na TABELA 3 podem ser observados os resultados de recuperação das impurezas adicionadas.

TABELA 3. Recuperação das Impurezas no Processo de Separação do Urânio.

Elemento	Adicionado (µg/g)	Encontrado (µg/g)	Recuperação (%)	RSD (%)
Ta	200	188,8	94,4	2,6
Ti	200	186,7	93,4	1,0
W	200	206,0	103,0	1,6
Gd	10	9,20	92,0	1,4
Dy	10	9,30	93,0	1,2
Eu	10	9,00	90,0	1,6
Sm	10	9,50	95,0	1,7

Cálculo da concentração

O resultado final da concentração da impureza na amostra é dado pela equação 1:

$$C = C_0 \cdot V_e / M_a \quad (1)$$

Onde:

- C = concentração da impureza analisada na amostra inicial e é dada em µg/g amostra;
- C₀ = concentração obtida na leitura do equipamento, dada em µg/mL do eluído;
- V_e = volume do eluído (100mL);
- M_a = massa da amostra pesada inicialmente (g).

IV. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos observa-se uma recuperação maior que 90% para todos os elementos estudados, permitindo a determinação destes elementos de forma a atender as especificações do elemento combustível.

Portanto, essa metodologia pode ser efetivamente empregada para a determinação rotineira de elementos traço e elementos das terras raras em compostos de urânio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos pesquisadores do CTM-ARAMAR pela colaboração no desenvolvimento deste estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] FURUSAWA, H.A.; LORDELLO, A.R., **Determinação de microconstituintes em compostos de urânio por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES)**. Publicação IPEN, n^o 396, 1993.
- [2] RAMANAIAH, G.V., **Determination of yttrium, scandium and other rare earth elements in uranium-rich geological materials by ICP-AES**. Talanta, vol. 46, p 533-540, 1998.

[3] GOPALKRISHNAN, M.; RADHAKRISHNAN, K.; DHAMI, P.S.; KULKARNI, V.T.; JOSHI, M.V.; PATWARDHAN, A.B.; RAMANUJAM, A.; MATHUR, J.N., **Determination of trace impurities in uranium, thorium and plutonium matrices by solvent extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**. Talanta, vol. 44, p 169-176, 1997.

[4] CHANG HEON LEE; MOO YUL SUH; KWANG SOON CHOI; JUNG SUK KIM; BYONG CHUL SONG; KWANG YONG JEE; WON HO KIM, **Separation of fission products from spent pressurized water reactor fuels by anion exchange and extraction chromatography for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis**. Analytica Chimica. Acta, vol. 428, p 133-142, 2001.

[5] SILVA, I. S.; FILHO, J.M.M.; CORREIA, J. A. B.; ROSA, S. F. e GENNARI, R. F. **Definition of ion exchange optimal conditions for uranium removal and posterior uranium oxide analysis using ICP-OES as analytical tool**. Sixth Rio Symposium – Book of Abstracts, p 95 code MP036, 2000.

[6] SESHAGIRI, T.K.; BABU, Y.; JAYANTH KUMAR, M.L.; DALVI, A.G.I.; SASTRY, M.D. and JOSHI, B.D. **Application of ICAP-AES for the determination of Dy, Eu, Gd, Sm and Th in uranium after chemical separation**. Talanta, vol. 31, p 773-776, 1984.

[7] American Standard for Testing Materials, **C 1334-93 Standard Specification for Nuclear-Grade Uranium Oxide (U₃O₈)**, ASTM, 1993.

[8] ROBISON, J. W., **Handbook of Spectroscopy**, CRC Press, N. Y., 1991.

[9] CHANG HEON LEE; JUNG SUK KIM; MOO YUL SUH; WON LEE, **A chelating resin containing 4-(2-thiazolylazo) resorcinol as the functional group. Synthesis and sorption behavior for trace metal ions**. Analytica Chimica Acta, vol. 339, p 303-312, 1997.

ABSTRACT

In this work, the study and development of separation method and evaluation of the impurity contained in U₃O₈ of the section of production of the nuclear fuel element for the reactor IEA-R1 of IPEN-CNEN/SP is reported. U₃O₈ used in the production of the nuclear fuel element can contain some metals and rare earths as impurity.

The chemical process developed at the laboratories of IPEN consists of separation of the impurities of U₃O₈ for the technique of extraction chromatography and subsequent analysis by ICP-OES.

The column was filled with the XAD-16 resin of Amberlite impregnated with TBP for extraction of the uranium and, after the separation, appraised the presence of rare earths by ICP-OES.

The recovery was evaluated by standard addition and good results were obtained.