

Determinação de Boro em U_3O_8

Nádia S. Ogura¹, Jorge E. S. Sarkis¹, Daniele S. Rosa¹ e João C. Ulrich¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN - CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
nsogura@ipen.br
jesarkis@ipen.br
dsrosa@ipen.br
jculrich@ipen.br

RESUMO

O urânio possui massa atômica igual a 238,05078u e número atômico 92. É um metal radioativo descoberto em 1789 por Klaproth no mineral uraninita. A sua ocorrência natural é uma mistura de três isótopos, com a seguinte composição: 99,2836% de ^{238}U , 0,7110% de ^{235}U e 0,0054% de ^{234}U .

Uma de suas principais aplicações é como fonte de energia para usinas nucleares, sendo os óxidos e o siliceto desse elemento amplamente empregados como combustível para reatores nucleares.

A fabricação do combustível envolve processos químicos, físicos e metalúrgicos, e necessita de um controle mais eficaz desses processos e da qualidade do produto final. Para garantir esse controle exige o uso de matérias-primas de alta qualidade caracterizadas química e isotopicamente.

Existem especificações das concentrações quanto ao limite de impurezas presentes nos compostos de urânio utilizados. Entre essas impurezas destaca-se o elemento boro, que nos compostos de urânio atua como absorvedor de nêutrons em reações nucleares. Dessa forma, a determinação deste elemento em compostos de urânio é fundamental para a qualidade e desempenho dos combustíveis nucleares. Porém, a determinação deste elemento muitas vezes é prejudicada pela presença do próprio urânio. Para solucionar esse problema, é realizada uma separação química do urânio (matriz) do elemento de interesse. Os métodos mais utilizados para se fazer essa separação são a extração com solvente e a troca iônica.

Nesse trabalho, a separação do boro será feita através da técnica de troca iônica utilizando-se colunas de polipropileno e resina catiônica Dowex AG 50W - X8 100-200 mesh em meio clorídrico 0,25 M. A concentração de boro será determinada por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo (HRICP-MS).

1. INTRODUÇÃO

O urânio possui massa atômica igual a 238,05078 e número atômico 92. É um metal radioativo descoberto em 1789 por Klaproth no mineral uraninita. A sua ocorrência natural foi uma mistura de três isótopos, com a seguinte composição: 99,2836% de ^{238}U , 0,7110% de ^{235}U e 0,0054% de ^{234}U .

Os três maiores produtores de urânio no mundo são o Canadá, a Austrália e o Cazaquistão, segundo a INB (Indústrias Nucleares do Brasil)¹. O Brasil possui a sexta maior reserva geológica de urânio do mundo.

Uma de suas principais aplicações foi como fonte de energia para usinas nucleares, sendo os óxidos e o siliceto desse elemento amplamente empregados como combustível para reatores nucleares.

A fabricação do combustível envolve processos químicos, físicos e metalúrgicos, e necessita de um controle mais eficaz desses processos e da qualidade do produto final. Para garantir esse controle, foi exigido o uso de matérias-primas de alta qualidade caracterizadas química e isotopicamente.

Existem especificações das concentrações quanto ao limite de impurezas presentes nos compostos de urânio utilizados. Entre essas impurezas destaca-se o elemento boro, que nos compostos de urânio atua como absorvedor de nêutrons em reações nucleares. Dessa forma, a determinação deste elemento em compostos de urânio é fundamental para a qualidade e desempenho dos combustíveis nucleares. Porém, a determinação deste elemento muitas vezes foi prejudicada pela presença da matriz, pois a análise por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado apresenta duas desvantagens devido à presença de urânio: a possibilidade de supressão da intensidade do sinal de resposta sobre elementos com baixas massas atômicas e efeito memória. Dessa forma, uma das estratégias utilizadas para a determinação do boro em U_3O_8 consiste na separação deste elemento da matriz. Os métodos mais utilizados para se fazer essa separação são a extração com solvente² e a troca iônica³. Nesse trabalho, será utilizada a técnica de troca iônica, com a utilização de coluna preenchida com resina catiônica. O termo troca iônica significa permuta de íons de mesmo sinal, entre uma solução e um corpo sólido altamente insolúvel que está em contato com a mesma. O sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas da fase móvel possam mover-se livremente para dentro e para fora dos sítios de troca.

2. MÉTODOS

2.1. Separação Do Elemento De Interesse

Nesse trabalho, a separação do boro da matriz foi feita por meio da técnica de troca iônica, com a utilização de colunas de polipropileno preenchida com resina iônica. As resinas iônicas serão operadas em coluna, pois assim, pode-se obter um grande número de equilíbrios consecutivos.

O boro não é absorvido em resinas de troca catiônica fortes. Neste trabalho, foi utilizada resina catiônica forte AG 50W - X8 100-200 mesh em meio clorídrico 0,25 M. Nessas condições o urânio presente na matriz fica fortemente retido enquanto o boro foi eluído diretamente.

2.2. Equipamento

O equipamento utilizado na determinação foi um espectrômetro de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo (HRICP-MS), o qual é constituído de um sistema de introdução de amostra, fonte de ionização, sistema de focalização, analisador de massa e sistema de detecção de íons.

O HRICP-MS apresenta, além dos filtros quádruplos destinados à focalização dos íons gerados, dois analisadores de massa, sendo um magnético e outro eletrostático, o que possibilita a resolução de milésimos de unidades de massa atômica.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparo Das Soluções Padrões

O método utilizado para determinar a concentração de boro em óxido de urânio foi o método da curva padrão. Para construção dessa curva, foi utilizada uma solução padrão de boro Spex[®] 1,000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Essa solução foi diluída até uma concentração intermediária de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, transferindo 10 μL da solução original para um balão volumétrico de polimetilpentano (PMP) com 100 mL de capacidade.

Construiu-se a curva de calibração utilizando soluções padrões de boro de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e 25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.2. Dissolução Das Amostras De Óxido De Urânio

A dissolução foi realizada em balão de polimetilpentano (PMP), com capacidade de 50 mL, com tampa. Foi adicionado 1 mL de HNO_3 concentrado destilado sobre a amostra, pois os compostos são altamente solúveis em ácido nítrico concentrado, conforme o Handbook of Chemistry and Physics. Em seguida, completou-se o volume com HCl 0,25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.3. Técnica De Troca Iônica

A separação do boro iniciou-se com dissolução de U_3O_8 , redissolvidas em HCl 0,25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e percoladas na resina de troca iônica previamente condicionada. O boro foi eluído diretamente, enquanto que todos os outros elementos ficam retidos. A lavagem da coluna foi feita com HCl 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl 0,25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Para a separação desse elemento utilizou-se 3 a 4 g de resina catiônica Dowex AG 50W-X8, 100 – 200 mesh, forma hidrogênio, trabalhando-se com um fluxo de 4 mL por minuto.

A figura 1 representa o esquema da metodologia empregada para a separação.

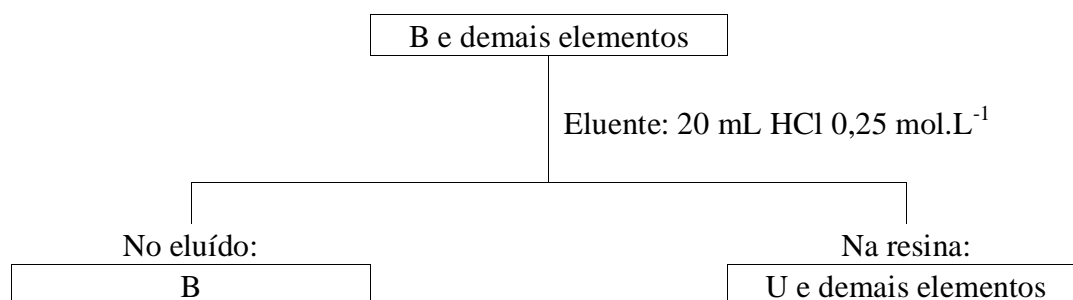


Figura 1. Metodologia empregada na separação do elemento boro

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Curva De Eluição

Inicialmente realizou-se um experimento com o objetivo de calibrar a coluna de troca iônica. Uma solução de boro foi percolada na coluna e coletada em alíquotas de 4 mL e cada fração analisada separadamente.

Construiu-se a curva de eluição do boro a partir das análises destas frações. Essa curva auxilia no desenvolvimento e na melhoria da metodologia sugerida. A figura 2 mostra a curva obtida. Verificou-se que o boro foi eluído com aproximadamente 20 mL de solução eluente.

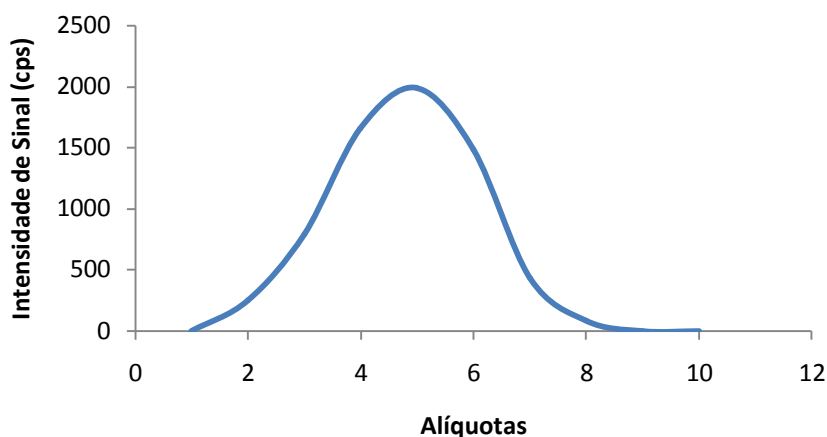


Figura 2. Curva de eluição na técnica de troca iônica

4.2. Estudo Da Taxa De Recuperação

Preparou-se uma amostra com adição de solução padrão de boro e submeteu-se a igual procedimento das amostras com a finalidade de fazer um estudo da porcentagem de recuperação, que tem como objetivo avaliar o todo de processamento da amostra, desde sua dissolução até a quantificação do elemento de interesse.

A amostra foi quantificada por meio da curva de calibração e obteve-se um desvio padrão experimental (tabela 1), que foi utilizado como incerteza obtida da taxa de recuperação.

Tabela 1. Taxa de recuperação obtida para o boro

Estudo n°	Quantidade Adicionada (µg)	Recuperação (%)
1	1	86
2	10	86
Recuperação média		86 ± 0

4.4. Amostra De U₃O₈ Padrão Da NBL

A validação da metodologia foi feita por meio da análise do padrão de U₃O₈ fornecido pelo New Brunswick Laboratory (NBL-95-2). A concentração de boro neste padrão é de 2,2 µg de boro por grama de material.

Para essa análise utilizou-se aproximadamente 0,2 g do padrão. Os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Resultados do padrão da NBL

Amostra	Massa de U ₃ O ₈ (g)	Concentração na Amostra (µg B/g U ₃ O ₈)	Média (µg B/g U ₃ O ₈)	Desvio (µg B/g U ₃ O ₈)	Desvio (%)
95-2 A	0,20582	2,61	2,65	0,06	2,13
95-2 B	0,23364	2,69			

A concentração de boro foi calculada através da equação:

$$C = \frac{C_{CA} \times V_t}{R \times M_A} \times 10^{-3} \quad (1)$$

Onde:

C = concentração de boro em µg.g⁻¹ de U₃O₈;

C_{CA} = concentração de boro obtida através da curva analítica em µg.L⁻¹;

V_t = volume total eluído em mL;

R = taxa de recuperação, obtida no item 4.3;

M_A = massa de U₃O₈ em g;

Na tabela 3 temos uma comparação dos resultados obtidos com os valores fornecidos no certificado do padrão.

Tabela 3. Comparação com o certificado

Amostra	Concentração na Amostra ($\mu\text{g B/g U}_3\text{O}_8$)	Média ($\mu\text{g B/g U}_3\text{O}_8$)	Concentração pelo Certificado ($\mu\text{g B/g U}_3\text{O}_8$)	Erro (%)
95-2 A	2,61	2,65	2,2	20,28
95-2 B	2,69			

Estes valores foram considerados satisfatórios tendo em vista que o padrão utilizado foi certificado na década de 1960, utilizando-se a técnica de espectrografia de emissão e não apresenta informações sobre a incerteza ou mesmo precisão dos valores medidos.

4.5. Amostra De U_3O_8

Realizaram-se três experimentos com amostra de U_3O_8 , onde os resultados são apresentados na tabela 4. As amostras foram preparadas conforme o item 3.2.

Tabela 4. Resultados obtidos das análises da amostra de U_3O_8

Amostra	Massa de U_3O_8 (g)	Concentração na Amostra ($\mu\text{g B/g U}_3\text{O}_8$)	Média ($\mu\text{g B/g U}_3\text{O}_8$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g B/g U}_3\text{O}_8$)	Desvio (%)
U_3O_8 - A	0,50277	0,69	0,77	0,10	13,02
U_3O_8 - B	0,52812	0,72			
U_3O_8 - C	0,51040	0,88			

Os cálculos foram realizados conforme a equação (1) apresentada no item 4.4.

5. CONCLUSÃO

A técnica de troca iônica demonstrou ser eficiente para a separação do elemento de interesse.

A eficiência da separação por troca iônica aliado ao espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivo permite que essas técnicas sejam utilizadas de forma conjunta para a quantificação de boro nos combustíveis nucleares.

Por fim, o método apresenta vantagens com relação ao curto período de tempo necessário para a realização da análise e a possibilidade de preparação de um grande número de amostras simultaneamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IPEN pelo espaço e infra-estrutura proporcionados para a realização desse trabalho de determinação de boro em U_3O_8 .

BIBLIOGRAFIA

1. Site do INB – Indústrias Nucleares do Brasil, http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/Interna2.aspx?secao_id=49 (2009).
2. M. GOPALKRISHMAN, “Determination of trace impurities in uranium, thorium and plutonium matrices by solvent extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Talanta*, vol. 44, pp. 169-176 (1997).
3. A. ABRÃO, “Operações de troca iônica”, Apostila da disciplina QFL-754 “Operações de troca iônica” – Curso de Pós-Graduação, São Paulo, IPEN (1972).
4. J. C. ULRICH, “Determinação de impurezas em compostos de urânio por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo (HRICP-MS)”, Tese de Mestrado, São Paulo, IPEN (2001).
5. D. R. LIDE, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th edition, CRC Press (1993-1994).
6. J. KORKISCH, *Handbook of ion exchange resins: their application to inorganic analytical chemistry*, vol. 5, USA, CRC Press (1989).
7. J. R. MARTIN, J. R. HAYES, “Application of ion exchange to determination of boron”, *Analytical Chemistry*, vol. 24, n° 1, pp. 182-185 (1952).