

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA RELAÇÃO O:U EM ÓXIDO
DE URÂNIO**

Fátima Maria Sequeira de Carvalho e Alcídio Abrão

PUBLICAÇÃO IPEN 148

JULHO/1988

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA RELAÇÃO O:U EM ÓXIDO
DE URÂNIO**

Fátima Maria Sequeira de Carvalho e Alcídio Abrão

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

URANIUM DIOXIDE
VOLTAMETRY

IPEN - Doc - 3015.

Aprovado para publicação em 08/06/88.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA RELAÇÃO O:U EM ÓXIDO DE URÂNIO

Fátima Maria Sequeira de Carvalho e Alcídio Abrão

RESUMO

Determina-se a relação O:U em pós e pastilhas de dióxido de urânio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. Dissolve-se a amostra em mistura $H_3PO_4-H_2SO_4$ e determina-se o U-VI residual após diluição. Numa segunda alíquota determina-se também por voltametria o urânio total após sua oxidação.

Calcula-se a relação O:U pela expressão:

$$O/U = 2.000 + [\% U (III) \text{ sol A} / \% U (IV) \text{ sol B}]$$

O método é preciso para a determinação da relação O/U em dióxido de urânio de alta pureza, pastilhas de combustível e uma variedade de óxidos preparados para o trabalho de desenvolvimento em materiais cerâmicos combustíveis.

ABSTRACT

Uranium oxide samples are dissolved in hot concentrated $H_3PO_4 - H_2SO_4$ mixture and the solution diluted with 1M H_2SO_4 . One aliquot of such solution (A) is used to record the first voltamogram which gives the U(VI) content. To a second aliquot HNO_3 and H_2O_2 is added to oxidise uranium to the hexavalent state (B) and the second voltamogram is recorded from 0.0 to 0.4 V x SCE. The O:U ratio in the original sample is calculated by the expression:

$$O/U = 2.000 + [U (VI) \text{ soln. A} / \% U (VI) \text{ soln. B}]$$

The method provides an accurate means for determining O to U ratios in high-purity uranium dioxide, fuel pellets and a variety of oxides prepared for developmental work on ceramic fuel materials.

INTRODUÇÃO

Até a II Guerra Mundial os óxidos de urânio eram utilizados como pigmentos na indústria cerâmica. Hoje em dia, a maioria dos reatores de potência utiliza combustível cerâmico de UO_2 que, devido a boa estabilidade de sob irradiação, é o principal combustível nuclear.

As propriedades do UO_2 afetam muito o comportamento do combustível, uma vez que as pastilhas podem mostrar diferentes respostas quanto ao efeito de irradiação. Portanto, algumas dessas propriedades como a estabi

Trabalho apresentado no VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, no período de 28 a 30 de março/88.

lidade à corrosão em água e vapor d'água, estabilidade térmica, ponto de fusão, estabilidade e danos de irradiação e dilatação térmica devem ser intensivamente estudados [1]. A razão estequiométrica O/U em pastilhas e pó de UO_2 é um parâmetro importante no controle de qualidade, afetando diretamente a condutividade térmica.

Atualmente o IPEN-CNEN/SP desenvolve um extenso programa de estudos experimentais visando a obtenção de pastilhas de UO_2 cerâmico, a partir de tricarbonato de amônio e urânio (TCAU) [2].

Um pó de UO_2 pode ser oxidado com relativa facilidade a $UO_{2,25}$ (U_4O_9) quando exposto ao ar ou mesmo a $UO_{2,5}$ (U_2O_5) [3]. Esta oxidação depende do tempo, da temperatura e principalmente das características do pó. A velocidade de adição do oxigênio à rede cristalina do óxido, na relação ideal $UO_{2,00}$, depende do método de preparação.

Na fabricação do elemento combustível, a razão atômica O/U deve ser próxima à teórica. Assim a determinação desta relação torna-se necessária devido a possibilidade do desvio da estequiometria do UO_2 , que pode passar a óxidos superiores do tipo UO_{2+x} .

Geralmente, a determinação da relação O/U se faz pelo conhecimento da quantidade de urânio total (U_t), de urânio no estado de valência IV e no estado de valência VI. Alguns métodos já são usados rotineiramente no IPEN-CNEN/SP, como o volumétrico, o gravimétrico e o termogravimétrico.

No método volumétrico [4], após a dissolução das amostras com H_3PO_4 , tanto o U(IV) como o urânio total são determinados por titulação com dicromato, usando-se gás carbônico durante a titulação para evitar a oxidação pelo oxigênio do ar. O U(VI) é calculado por diferença.

A técnica gravimétrica [5] 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 uma atmosfera de nitrogênio e umidade controlada.

A relação O/U foi determinada termogravimetricamente por Abrão [6], pela queima ao ar de UO_2 em uma termobalança podendo-se, pelo estudo de uma única curva termogravimétrica, determinar o conteúdo de U_t e a percentagem de U(IV) na amostra, calculando-se a porcentagem de U(VI) por diferença e estabelecendo-se, então a relação O/U na amostra.

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_t , na forma de UO_2^{++} . A relação O/U é calculada por:^[6]

$$O/U = [3 U(VI) (\%) + 2 U(IV) (\%)]/U_t (\%)$$

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

- Analisador Polarográfico, modelo 174 A - PAR
- Registrador Omniographic, série 2000 - Houston Instrument
- Conjunto de Célula de titulação consistindo de:
 - a) Célula polarográfica: - recipiente de vidro de aproximadamente 30 mL a qual possui uma tampa com cinco orifícios para a admissão dos eletrodos à célula.
 - b) Eletrodo de referência: - eletrodo de calomelano saturado (ECS), o qual é colocado em uma ponte salina contendo ácido sulfúrico 1M.
 - c) Eletrodo de Platina: - colocado diretamente na solução a analisar.
 - d) Tubo purgador de nitrogênio.
 - e) Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio, modelo 9323 (PAR), consistindo de um capilar e um micrômetro.

Ao capilar é incorporado o próprio reservatório de mercúrio.

Procedimento para purificação de mercúrio e nitrogênio já foram descritos anteriormente [7].

Reagentes

Solução Padrão de Urânio: - Preparam-se soluções padrão de sulfato de urânio em ácido sulfúrico 1M a partir do óxido U_3O_8 (Padrão Primário). Obteve-se o óxido por calcinação do diuranato de amônio nuclearmente puro a $900^\circ C$, durante duas horas, resfriando-se, pesando-se uma alíquota e dissolvendo-se em ácido nítrico concentrado. Evaporou-se esta solução com ácido sulfúrico até fumaça, para a eliminação do nitrato, completan

do-se o volume final de forma a ter sulfato de urânio em H_2SO_4 1M. A partir desta solução fizeram-se as demais diluições.

DETERMINAÇÃO

Pesa-se aproximadamente 0,1 g de UO_2 (pó ou pastilha) e faz-se uma dissolução a quente com aproximadamente 2 mL de H_2SO_4 e 1 mL de H_2SO_4 concentrados. Faz-se a transferência para um balão de 10 mL com H_2SO_4 1M. (solução A).

Da solução A pipetar 1 mL para um copo de 25 mL e adicionar 1 mL de HNO_3 e 2 mL de H_2O_2 . Aquecer até a eliminação total da água oxigenada e aparecimento de fumos brancos. Transferir para um balão de 10 mL (solução B).

Uma alíquota da solução A e uma da solução B são transferidas, separadamente, à célula polarográfica e o U (VI) determinado pela técnica voltamétrica com eletrólito suporte H_2SO_4 1M.

Na célula eletrolítica colocam-se de 5 a 7 mL de ácido sulfúrico 1M e adiciona-se a alíquota da amostra a ser quantificada. Borbulha-se nitrogênio através da solução por aproximadamente 3 minutos. Retirado o tubo borbulhador, mantém-se a atmosfera de nitrogênio sobre a solução durante o registro da curva $i_p \times E_p$, varrendo-se o potencial de +0,0 a -0,4V contra um eletrodo de calomelano saturado.

Achou-se mais segura a determinação do teor de urânio na solução da amostra pelo método da adição padrão. Na figura I apresentam-se os voltamogramas para a determinação de urânio utilizando-se um E.G.P.M., em ácido sulfúrico 1M, com as respectivas adições de padrão.

As relações O/U encontradas para o pó e pastilha estão na tabela I.

Para o pó, aplicou-se o teste do r_{max} , e foi possível aceitar todos os valores num nível de significância de 0,05.

$$r = | x_1 - x | / s_x (n - 1/n)^{1/2}$$

Amostra nº	Pastilha	P \bar{o}
1	2,0055	2,270
2	2,0032	2,280
3	2,0038	2,281
4	2,0041	2,262
5	2,0041	2,281
6	2,0045	2,285
7	2,0042	2,287
8	2,0042	2,300

média \pm desvio padrão 2,0042 \pm 0,0006 2,280 \pm 0,011

Tabela I: Determinação voltamétrica da relação O/U em UO₂ pó e pastilhas.

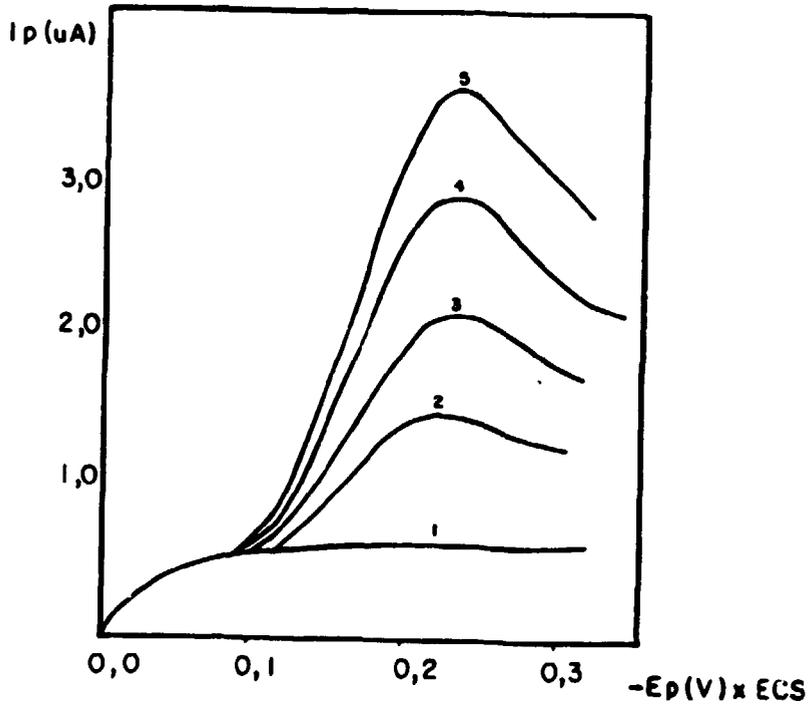


FIGURA I: - Determinação de U(VI) em dióxido de urânio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. Método da adição padrão.

- (1) eletrólito suporte
- (2) amostra de pó ou pastilha de UO_2
- (3) (4) e (5) adições de padrão.

onde:

- n = número de experimentos
- x_i = valor genérico ($i = 1, \dots, n$)
- \bar{x} = média dos valores
- s_x = desvio padrão

A determinação da relação O/U em óxidos de urânio especialmente em pó e pastilhas de dióxido destinados à fabricação do elemento combustível é uma exigência. A linha de produção do pó UO_2 e das pastilhas de UO_2 (verdes e sinterizadas) requer, para o seu acompanhamento, um controle de qualidade bastante rígido. O número de amostras a analisar é grande, o que requer um procedimento rápido, seguro e confiável.

O método aqui proposto oferece estes requisitos. Ele difere dos demais porque determina os teores de urânio total e de urânio hexavalente na amostra, dispensando a determinação do urânio quadrivalente. Faz-se a determinação por um só tipo de técnica (voltametria) muito sensível para a determinação de urânio hexavalente (UO_2^{++}), cujos teores nos óxidos reduzidos são baixos. A determinação voltamétrica do UO_2^{++} não sofre a interferência do urânio (IV), o maior constituinte da amostra.

Observa-se pelos resultados que, como era de se esperar, a estabilidade da pastilha é grande, mantendo-se a relação O/U próxima do valor estequiométrico. Porém, para o pó, os valores apresentam certo desvio, confirmando uma instabilidade do óxido, cuja razão está acima do valor estequiométrico.

BIBLIOGRAFIA

- 1 LYONS, M.F.; BOYLE, R.F.; DAVIES, J.H.; HAZEL, V.E.; ROWLAND, T. C. UO_2 properties affecting performance. Eng. Des., 21:107, 1972.
- 2 RIELLA, H.G.; LAINETTI, P.E.O.; FOGAÇA FQ, N. Análise da influência da temperatura e atmosfera no processo de redução do tri carbonato de amônia e urânio - TCAU. In: Engenharia e ciência dos materiais: congresso brasileiro de ... realizado em

Florianópolis, 10-12 dez., 1986. p. 431-3.

- 3 MCNEILLY, C.E. & CHIKALLA, T.D. Determination of oxygen metal ratios for uranium, plutonium and (U,Pu) mixed oxides. J.Nucl Mater., 39:77-83, 1971.
- 4 FEDERGRUN, L. & ABRÃO, A. Determinação volumétrica da relação O/U em pastilhas de óxidos cerâmicos UO_{2+x} e $UO_{2+x}\cdot ThO_2$. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, out. 1972. (IEA-Pub-276)
- 5 VEGA BUSTILLOS, J.O.W. & RIELLA, H.G. Determinação da razão O/U no dióxido de urânio pela técnica gravimétrica. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, abr. 1986. (IPEN-Pub-101)
- 6 ABRÃO, A. Thermogravimetric behaviour of some uranium compounds application to O:U ratio determination. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1965. (IEA-Pub-105)
- 7 SEQUEIRA, F.M.C. & ABRÃO, A. Determinação de urânio em materiais fosfatados por polarografia de gota pendente. In: Eletrouímica e eletroanalítica: anais do 39 simpósio brasileiro de ..., 1982. p.251.