

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE DISPERSÕES UAl_x

Maria Aparecida F. Pires, Elizabeth S. K. Dantas, Cleide M. Silva,
Maria J.G. Gelatti, Augusta V. Silva
Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN
Caixa postal 51049, Pinheiros, CEP 95422 970 - São Paulo, SP.

RESUMO

Dispersões Urânio-Alumínio são muito utilizadas como combustíveis em reatores na forma de placas, varetas e tubos. O conhecimento preciso do teor de urânio, alumínio e impurezas é um pré-requisito para o controle de material fissionável e para o controle das etapas de produção. No presente trabalho são analisados alguns aspectos do controle analítico dessas dispersões. O processo gravimétrico foi utilizado para a separação urânio/alumínio. O urânio foi determinado volumetricamente (redução com cloreto estânico), o alumínio por espectrofotometria de absorção atômica e o fluoreto por eletrodo ion-seletivo.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis nucleares, considerando o sentido lato da expressão, podem ser divididos em duas classes. Os isótopos fissionáveis ($U-235$, $U-233$ e $Pu-239$) e os isótopos férteis ($Th-232$ e $U-238$). O urânio metálico puro não representa um dos melhores combustíveis; não só a percentagem do isótopo fissionável é baixa ($U-235$, 0,715%) como porque não apresenta, a temperaturas mais ou menos elevadas, boa estabilidade, sofrendo danos por radiações causados, principalmente, pelos produtos de fissão de alta energia. A maior causa da instabilidade do urânio é assinalada pela sua anisotropia na fase alfa com isso, o urânio metálico sofre esforços em diferentes sentidos, acomodações da malha cristalina, com aumento de volume, formação de cavidades, inchamento, etc., tornando-o instável e sujeito a fraturas e deformações [1].

Para melhorar as qualidades do urânio são processadas dispersões ou ligas desse material, adicionando quantidade suficiente de outros elementos, de modo que a sua fase alfa, a mais estável, possa ser "trazida" e mantida, uma vez que, sendo uma estrutura cristalina cúbica, não apresenta propriedades anisotrópicas. Ligas binárias ou a dispersão do urânio em uma matriz metálica são alternativas usadas para propiciar uma base estrutural para o combustível.

A dispersão do urânio no alumínio é um dos materiais mais utilizados como elemento em reatores nucleares tipo "MTR" (Material Testing Reactors). Essa dispersão pode ser obtida por diferentes processos: fusão do alumínio metálico com UF_4 ou Urânio metálico, em cadinho de alumina, em forno de indução e atmosfera inerte [2,3].

O conhecimento preciso do teor de urânio, alumínio e impurezas é um pré-requisito para o controle não só do elemento combustível, mas também para o controle das etapas do processo. Vários métodos tem sido aplicados para a caracterização do elemento combustível; tanto métodos não destrutivos, como a espectrometria de emissão de raios-X, como processos destrutivos como o gravimétrico, o volumétrico e espectrofotométrico [4].

Neste trabalho são analisados alguns aspectos do controle analítico dessa dispersão UAl_x . O processo gravimétrico com a formação do aluminato alcalino $(AlOH)_4$ é utilizado para a separação do urânio do alumínio. O urânio é determinado volumetricamente, após processo de extração com solventes, utilizando cloreto estânico como redutor e dicromato de potássio como titulante. O alumínio é determinado por espectrofotometria de absorção atômica. Fluoreto e cloreto são determinados por eletrodo ion-seletivo após separação pirohidrolítica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos analíticos foram realizados utilizando-se amostras sintéticas partindo-se de U_3O_8 nuclearmente puro (produzido no IPEN) e alumínio metálico com 99,9% de pureza. Posteriormente aplicou-se os procedimentos às amostras reais. Utilizou-se para a separação pirohidrolítica um forno tubular ($1200^\circ C$) equipado com reator e condensador de quartzo. Fluoreto e cloreto foram determinados utilizando-se eletrodo ion-seletivo e analisador de íons da Procyon. Alumínio foi determinado em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo 5000. Todo o material volumétrico foi devidamente calibrado.

Determinação de impurezas. Fluoreto e cloreto são geralmente determinados por eletrodo ion-seletivo ou cromatografia de íons após separação prévia dos halogênios da matriz por pirohidrólise [5,6]. Este método consiste em passar vapor superaquecido ($950-1100^\circ C$, 30-60 min.) sobre a amostra sólida contendo o haleto. Dados termodinâmicos indicam que em temperaturas altas as constantes de equilíbrio de reações hidrolíticas favorecem a formação dos haletos e óxidos de metal, melhor que metal-haleto-água [7]. Dessa forma os ácidos halogenídricos são volatilizados, condensados e absorvidos em uma solução tampão. O tubo de reação pode ser de platina, níquel, monel ou quartzo. A amostra é colocada em uma navícula de platina para a combustão. Esta técnica é aplicada em análises de fluoreto e cloreto facilmente hidrolizáveis, como matrizes de urânio, alumínio, zinco e terras raras. Geralmente óxidos como Al_2O_3 e U_3O_8 são utilizados como aceleradores. A amostra UAl_x é misturada na proporção 1:3 em massa, com acelerador pirohidrolítico (U_3O_8 ou Al_2O_3). A amostra homogenizada é colocada em uma navícula de platina e a pirohidrólise realizada a $950^\circ C$ por 30 minutos [8]. Os limites de detecção obtidos para o fluoreto e cloreto, após separação e determinação por eletrodo seletivo, são de 0,02 $\mu g/ml$ e 1,0 $\mu g/ml$ respectivamente [5]. Sendo os limites de detecção para as matrizes contendo urânio de 1 $\mu g/g$ e 5 $\mu g/g$, respectivamente. Resultados semelhantes são obtidos pela técnica de cromatografia de íons [5,6].

Separção Urânio / Alumínio / Interferentes. Nos procedimentos utilizados para a determinação de urânio é necessário que se elimine a presença de íons, como o fluoreto, que interferem na análise [9]. Essa eliminação é feita utilizando-se uma precipitação alcalina. Fazendo-se esse tratamento de modo quantitativo consegue-se também separar o alumínio, elemento de interesse a ser analisado.

Dissolver a amostra em ácido clorídrico concentrado a quente (10 ml de ácido para cada 1g de amostra). Se necessário adicionar gotas de ácido nítrico concentrado. Ferver a solução até que esta esteja limpa. Essa solução é diluída a 100 mL, aquecida e precipitada com solução de hidróxido de sódio 30% em excesso. O pH da solução deve ser superior a 13 para que todo alumínio fique em solução. Aquecer a solução por 15

minutos, filtrar o diuranato precipitado em papel de filtro filtração rápida e lavar o precipitado com água quente para que o alumínio seja quantitativamente recuperado. O filtrado é recolhido em balão volumétrico para posterior determinação do alumínio.

Separado quantitativamente o alumínio, o precipitado é dissolvido com ácido nítrico concentrado. Nessa solução o teor de urânio é determinado volumetricamente após separação de impurezas por extração com solventes.

Determinação do Urânio. Eliminado o fluoreto da amostra e, conseqüentemente o alumínio, a solução é transferida para um funil de separação onde o urânio é extraído com uma mistura de fosfato de tri-n-butila 35% em varsol. Revertido para a fase aquosa, este é transformado em sulfato de urânio e reduzido a U(IV) com cloreto estano em presença de ácido fosfórico, ferro e gás carbônico. Em seguida é adicionado cloreto férrico sendo o ferro II formado titulado com dicromato de potássio na presença de indicador [10,11].

Determinação espectrofotométrica do Alumínio. Métodos espectrofotométricos tem sido amplamente utilizados para a determinação de alumínio em compostos do ciclo nuclear. Sempre que possível é recomendado separar o material nuclear antes da queima para evitar contaminação ambiental. Este método consiste em analisar o alumínio após a etapa de separação do urânio. O alumínio é determinado por espectrofotometria de absorção atômica, contra uma curva de calibração construída na presença de hidróxido de sódio (3%). O limite de determinação é de 5 ugAl/mL [12].

CONCLUSÕES

O IPEN está presentemente engajado no programa de controle de qualidade. Como parte dessa atividade várias técnicas tem sido desenvolvidas para serem empregadas no controle de processos e produto final. A eficiência da extração na recuperação do urânio é de 99,1%. O erro relativo e o desvio padrão calculados numa média de 3 determinações são respectivamente 0,84% e $\pm 0,24\%$ [10]. Na determinação do alumínio por espectrofotometria de absorção atômica obtem-se uma precisão de 1,5% [12] e, para a determinação de fluoreto e cloreto a precisão é de 10% [5,6].

REFERÊNCIAS

- [1] COSTA, J.R. **Curso de Introdução ao Estudo dos Ciclos de Combustíveis Nucleares** São Paulo, S.P. Pub IEA 21, 1972.
- [2] MARIN, J.; CASTILHO, J.; CHÁVEZ, J.C.; HECHENLEITNER, H.; TESTART, E.; CORTEZ, D. Fabrication de Combustible Tipo Disperso (MTR). *Nucleotecnica*, 11: 11-35, 1986.
- [3] NAZARÉ, S.; ONDRACEK, G.; THUMMLER, F. Investigations on UAl_x -Al Dispersion Fuels for High-Flux Reactors. *J. Nuclear Materials*, 15:251-9, 1975.
- [4] RODDEN, C.J. **Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials**, Washington, 1964, 407-416.
- [5] PIRES, M.A.F.; BRANDÃO FILHO, D.; ABRÃO, A. **Separação de Halogênios de Compostos de Urânio por Pirohidrólise e sua Determinação por Cromatografia de Íons**. São Paulo, IPEN, 1987.(IPEN Pub-109).
- [6] PIRES, M.A.F.; ABRÃO, A. **Separação de Cloreto e Fluoreto de Compostos de Urânio e Determinação por Eletrodo Seletivo de Íons**. In: Anais da Associação Brasileira de Química, XXIII Congresso Brasileiro de Química (Blumenau, SC, Brazil, 1982) Vol 33(1-4):p.47-54.
- [7] WARF, J.; CLINE, W.D. TEVEBAUGH, R. Pyrohydrolysis in the Determination of Fluoride and Other Halides. *Anal.Chem.*, 26:342-6, 1954.

[8] PIRES, M.A.F.; DANTAS, E.S.K. **Termogravimetria na Otimização de Separações Pirohidrolíticas de Cloreto em Matriz Zircônia-Magnésia**. São Paulo, IPEN, 1992.(IPEN-PUB 373).

[9] 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, IEA, 1972. (Pub IEA-276).

[10] GRIGOLETTO, T. **Determinação da concentração de urânio em soluções após extração com solventes**. São Paulo, IPEN, 1989. (Procedimento IPEN-QI-047).

[11] MAIN, A.R. Determination of Uranium by Reduction with Stannous Chloride. *Anal. Chem.* 26:1507-9, 1959.

[12] DANTAS, E.S.K.; PIRES, M.A.F. **Determinação de alumínio em dispersões UAl_x por espectrofotometria de Absorção Atômica**. (em fase de publicação), 1994

ABSTRACT

Uranium-Aluminum alloys were used extensively as nuclear reactor fuel in the form of plates, rods and tubes. The accurate chemical analyses of uranium, aluminum and impurities in this type of alloys, is require for the fissionable material control and for the production process as well. The aim of this study has been to investigate some analytical procedures to reach this objective. The uranium was analyzed by volumetric technique using the tin chloride reduction, and the aluminum by atomic absorption spectrophotometry. The fluoride was isolated by pyrohydrolytic separation and analyzed by ion-selective electrode technique.