

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

Kátia Regina Ferrari
Laboratório de Gases ME/MEQ
Comissão Nacional de Energia Nuclear - (CNEN)
Travessa R, 400 - Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
05508-900 São Paulo - SP.

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 e outras propriedades, todas relacionadas com o desempenho deste material no reator. Este trabalho tem como objetivo acompanhar a influência da atmosfera de estocagem sobre a variação da razão oxigênio-urânio (O/U) no pó de UO_2 , utilizando os métodos volumétrico, gravimétrico e voltamétrico para esta determinação. Análises complementares tais como área de superfície específica, realizada pelo método de adsorção gasosa (Brunauer, Emmette e Teller - B.E.T.), determinação do teor de umidade e 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% para minimizar sua absorção pelo pó, pois a umidade é o fator preponderante na velocidade de oxidação e exerce grande influência nos resultados da área de superfície específica.

Descritores: Dióxido de urânio; Razão Estequiométrica; Estocagem.

ABSTRACT

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 air 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 Teller - 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.

Key words: Uranium Dioxide; Stoichiometric Ratios; Storage

INTRODUÇÃO

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 [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) - $(NH_4)_2UO_2(CO_3)_3$ ou DUA - (Diuranato de Amônio Uranilo) - $(NH_4)_2U_2O_7$, recebe um tratamento térmico em atmosfera redutora (H_2 /vapor d'água) de 30 minutos à temperatura de aproximadamente $600^\circ C$, 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.

Surgiu então o interesse de se estabelecer um local definitivo para a armazenagem do material excedente do processo de produção, tentando minimizar as alterações ocorridas no pó por influência da atmosfera de estocagem, considerando a relação custo/benefício e procurando preservar as condições que eram utilizadas anteriormente para a armazenagem do pó, porém com controle analítico periódico para determinar as possíveis alterações ocorridas no material.

Estabeleceram-se três ambientes para a estocagem listados abaixo com os seguintes valores médios de temperatura e umidade relativa, registrados durante o período de estocagem (12 meses).

I : Ao ar ($20^\circ C$ e 70%);

II : Ao ar ($25^\circ C$ e 60%) e

III: sob atmosfera de nitrogênio grau SS ($25^\circ C$ e 30%).

Para determinar a variação estequiométrica, foram estudados vários métodos. Este trabalho apresenta os métodos volumétrico, voltamétrico e gravimétrico, para acompanhar a variação da razão O/U 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.

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Varição 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 [8].

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], [9], [10].

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

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 1, apresenta os resultados da caracterização no pó de UO_2 .

Tabela 1: Características químicas e físicas do pó de UO_2 .

ENRIQUECIMENTO	NATURAL
RAZÃO O/U (VOLU.)	$2,120 \pm 0,001$
TEOR DE URÂNIO	87,0%
IMPUREZAS (PPM RELAT. A URÂNIO)	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 (B.E.T.)	$4,3 \pm 0,1$
TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA	$5\mu m \pm 1$

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 [11].

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 raios iônicos menores que o urânio tetravalente, obtendo-se pastilhas de maiores densidades [11]. 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.

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. [11], [12], [13].

Apesar destes dois aspectos contrastantes, é necessário que a relação O/U do pó para a sinterização seja ligeiramente hiperestequiométrica ($UO_{2,10}$ a $UO_{2,17}$). Mas uma razão estequiométrica muito alta, influi em vários fatores, entre eles, a variação da área de superfície específica, importante na sinterização do pó [11]. 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 , resultante da solubilidade do oxigênio em excesso na estrutura [8], [14], [15].

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, tempo de análise, entre outros.

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. Determina-se então o urânio tetravalente e o urânio total. Este último pode ser determinado também por gravimetria [16].

O urânio (VI) é calculado pela diferença entre o urânio total e o urânio (IV). Calcula-se então a razão O/U por:

$$O/U = \{ 3 U(VI) \% + 2 U(IV) \% \} / U_t \% \quad (1)$$

(*) - % 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 [16].

Método Voltamétrico. A determinação da razão O/U por voltametria, 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. Calcula-se o conteúdo de urânio tetravalente pela diferença entre os teores de urânio total e hexavalente e a relação O/U também é calculada pela equação (1) [17].

Nota-se que estes métodos não consideram, em suas análises, o íon U^{5+} que também pode estar presente no dióxido de urânio, como mencionado anteriormente.

Método Gravimétrico. Este método 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], [18].

Calcula-se a razão estequiométrica por:

$$O/U = (mi/mf) \times 17,5417 - 14,8750 \quad (2)$$

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.

Os teores dos componentes voláteis contidos na amostra de UO_2 , principalmente a umidade, devem ser conhecidos, pois acarretam um aumento irreal da razão O/U [6], [18], [19].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação dos Métodos. Para a realização da avaliação dos métodos, além de verificar seus procedimentos analíticos, considerou-se alguns parâmetros apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Relação dos parâmetros para avaliar os métodos analíticos.

PARÂ.	MÉTODOS		
	VOLU.	VOLT.	GRAV.
U\$	40	70	20
aná./dia	1	7	6
(σ -%)	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$
exat.(%)	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	s/padrão

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 [16], [17].

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+} . As diferentes 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], [9].

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.

Procedimento Experimental.

Antecedendo a etapa de estocagem do combustível nuclear UO_2 , realizaram-se análises da determinação da razão estequiométrica utilizando-se os três métodos já apresentados. Os resultados comparados apresentam-se na Tabela 3.

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 [6], [18] [19]. 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], [16], [17]. 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 2, serviram de base para o acerto do método gravimétrico.

Tabela 3: Resultados das análises da razão O/U para comparação dos três métodos analíticos

ANÁLISE	RAZÃO ESTEQUIOM. (O/U)		
	MÉTODOS		
	VOLU.	VOLT.	GRAV.
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
MÉDIA	2,124±0,003	2,188±0,02	2,195±0,003

Analisando-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], [18], [19]. Portanto, para realizar a determinação da razão O/U pelo método gravimétrico, necessita-se um conhecimento prévio das condições da amostra quanto aos teores 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 podem ser considerados desprezíveis de acordo com as análises qualitativa e quantitativa realizadas no material. Fica então 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 da 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 $20^\circ C$ e umidade relativa de 70%. O ambiente II apresentou em média uma temperatura de $25^\circ C$ 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 $25^\circ C$ e umidade relativa de 30%.

Os resultados do comportamento do pó de UO_2 , em cada ambiente, são mostrados na Tabela 4, e as Figuras 1 e 2, apresentam a comparação dos valores da variação da razão O/U e da área de superfície específica, respectivamente, nos três ambientes.

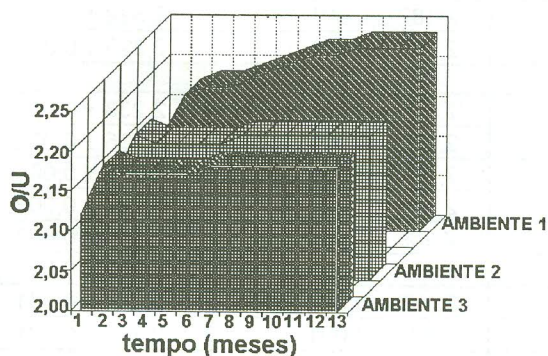


Figura 1: Variação da razão estequiométrica (método volumétrico) em cada ambiente de estocagem.

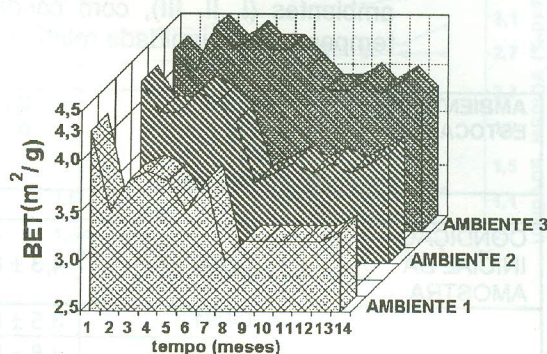


Figura 2: Variação da área de superfície específica nos ambientes I, II e III.

Comparando os resultados da razão O/U dos métodos volumétrico e gravimétrico, pode-se notar quanto a umidade influencia neste resultado [18], [20], [21]. 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 [11], [22], percebe-se que em cada ambiente a superfície específica do pó decresce conforme aumenta sua razão O/U. 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 que não pode 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.

Tabela 4: 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%

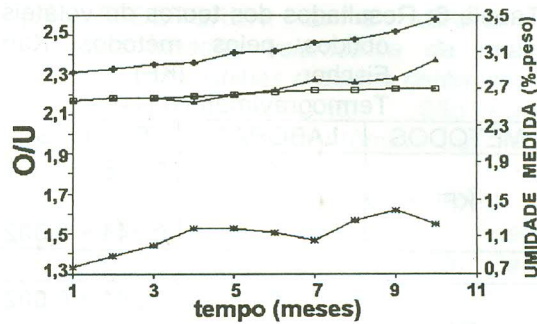
Realizaram-se as análises para a determinação do teor de umidade utilizando-se o determinador de umidade marca Du Pont, modelo 903 [23], [24].

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.

A Tabela 5 e a Figura 3, 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 5: Comparação dos resultados da razão O/U entre os métodos volumétrico e gravimétrico. (AMBIENTE I \Rightarrow 20°C e 70%)

O/U VOL.	O/U GRA COM H ₂ O	H ₂ O CAL (%)	H ₂ O MEDIDO(%)	O/U GRA. SEM H ₂ O
2,173±0,001	2,305	0,830	0,767±0,005	2,173±0,002
2,181±0,001	2,330	0,880	0,891±0,016	2,177±0,003
2,181±0,001	2,351	1,000	1,007±0,001	2,177±0,002
2,188±0,002	2,363	1,010	1,184±0,002	2,160±0,002
2,200±0,001	2,460	1,240	1,188±0,008	2,201±0,001
2,206±0,001	2,417	1,210	1,143±0,003	2,219±0,000
2,222±0,001	2,456	1,380	1,059±0,010	2,273±0,001
2,222±0,001	2,481	1,530	1,264±0,002	2,262±0,001
2,231±0,001	2,518	1,690	1,378±0,001	2,278±0,001
2,234±0,001	2,581	2,050	1,232±0,002	2,366±0,001



□ - Valores O/U - Volumétrico
 + - Valores O/U - Gravimétrico c/ umidade
 * - Teores de umidade (medida)
 △ - Valores O/U - Gravimétrico s/ umidade

Figura 3: 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)

A Figura 3 mostra claramente que os valores do teor de umidade que foram obtidos apresentam grandes oscilações. A causa destes desvios poderia ser explicada pela eventual saturação da célula de pentóxido de fósforo utilizado na análise, mas esta explicação não é suficiente, pois estes desvios se apresentaram anteriormente quando na utilização de outros métodos para a determinação do teor de umidade, como pode ser verificado na Tabela 6, que apresenta valores médios e em análises realizadas no mesmo período e em laboratórios diferentes. Estes laboratórios receberam alíquotas de um mesmo lote de UO_2 e realizaram um total de cinco amostragens cada um, 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.

Tabela 6: Resultados dos teores de voláteis obtidos pelos métodos Karl Fischer (KF) e Termogravimétrico (TG).

MÉTODOS	LABORAT.	VOLÁTEIS-%
KF	A	0,678 ± 0,001
	B	0,344 ± 0,002
TG	C	0,201 ± 0,002
	D	0,173 ± 0,001

Escolheu-se a utilização do determinador de umidade Du Pont, pois foi o que mais se aproximou dos teores de umidade calculados (ver Tabela 5), 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 4).

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 4 e Figuras 1 e 2, conclui-se que o pó de UO_2 pode ser estocado em ambiente com atmosfera normal, porém com controle da umidade relativa, que deve estar próxima de 30%, pois a umidade absorvida pelo pó mostrou - se um fator preponderante na velocidade de oxidação deste material.

A Tabela 4 e a Figura 2 mostram que a umidade relativa também exerce influência sobre os resultados da área de superfície específica. Esta influência fica mais evidenciada quando comparam-se os resultados dos ambientes II e III por apresentarem valores da razão O/U muito próximos.

5. Observando a Tabela 4, 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.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é uma síntese da dissertação apresentada em Maio/95, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. Para a sua execução, o trabalho teve que se estender além dos diversos laboratórios do IPEN, abrangendo pessoas e institutos que prestaram serviços ou que se dispuseram a ajudar.

REFERÊNCIAS

- [1] 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.
- [2] AHLAND, 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 Veilag, 1984. (Gemlin Handbook of Inorganic Chemistry v.55, Suppl. v.D1). p. 97-117.
- [3] 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.
- [4] GOLDENBERG, J. *Energia nuclear, sim ou não?* Rio de Janeiro, 1987.

- [5] 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.
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] 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.
- [9] OLANDER, D. R. Fuel Chemistry - Fundamental Aspects Of Nuclear Reactor Fuel Elements. USERDA, 1976, p.542-60.
- [10] 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.
- [11] NISHIOKA, I. *Importância da caracterização de pós de UO_2 para sinterização*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1972 (Publicação IEA 259).
- [12] Estudo da influência da microestrutura na condutividade térmica de pastilhas de UO_2 sinterizadas. Relatório COPESP (Projeto: CP4341170001472), 1991, p.2-34.
- [13] STEHLE, H.; ASSMANN, H. & WUNDERLICH, F. *Uranium dioxide properties for LWR fuel rods*. *Nucl. Eng. Des.*, 33:230-59, 1975.
- [14] ROBERTS, L.E.J. Nonstoichiometry in fluorite - Type oxides. *Adv. Chem. Ser.*, 39: 66-73, 1963.
- [15] 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.
- [16] FEDERGRUN, L. & ABRÃO, A. *Determinação volumétrica da relação O/U em pastilhas e óxidos cerâmicos de UO_2 e $UO_{2+x} \cdot ThO_2$* . São Paulo, Instituto de Energia Atômica, out. 1972. (Publicação IEA 276).
- [17] 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).
- [18] FERRARI, K.R.; HIRATA, M.; BUSTILLOS, O.V.; RIELLA, H. *Determinação da relação O/U das Pastilhas Sinterizadas de óxido de urânio-gadolínio pela técnica Gravimétrica*. In: ABN, Nuclear Energy: 3º Congresso Geral de... Rio de Janeiro, 22 - 27 de julho de 1990. RJ. 1991.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] DU PONT. 903 Moisture Evolution Analyzer. Thermal Analyzers. Product Bulletin. Du Pont (INC.), 1989.
- [24] BLAINE, R.L. *Determination of moisture in nuclear fuels*. Applications chemist E. I. Instrument products division Wilmington, Du Pont, 1989.