

DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA EM AMOSTRAS DE UO_2

Sergio C. Moura, Nelson B. de Lima, André Sassine e José Oscar Vega Bustillos

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP. “Departamento de Materiais Especiais”
Travessa R nº 400 CEP05508-900 C.P.11049 Pinheiros São Paulo Brasil

RESUMO

Os métodos Voltamétricos e Gravimétricos para a determinação da razão estequiométrica em dióxido de urânio usado como combustível nuclear são discutidos neste trabalho. A oxidação do óxido de urânio é um processo muito complexo devido a muitas mudanças de fases. Os métodos Gravimétrico e Voltamétrico não detectam essas mudanças de fases. Os resultados desse trabalho mostram que, para avaliar ambos os métodos é necessário utilizar o método de Rietveld com os dados de difração de raios X para identificar as mudanças de fases no óxido de urânio. Os resultados estequiométricos pesquisados foram, razão Oxigênio / Urânio entre 2,00 a 2,30.

INTRODUÇÃO

Um dos parâmetros mais importantes para a caracterização do estado físico-químico dos combustíveis nucleares óxidos (UO_{2+x} e $(U,Gd)O_{2+x}$, onde x é o desvio estequiométrico) é a relação O/Me (oxigênio /metal). Durante a fabricação do dióxido de urânio, empregado em reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) a relação O/Me pode ser (2,07-2,18), para o pó de UO_{2+x} e 2,00 para a pastilha sinterizada^(1,2).

Em pastilhas sinterizadas, por exemplo, a relação O/Me afeta uma série de processos e os fenômenos que ocorrem durante a irradiação tais como: a reação entre combustível e encamisante (tubo de Zircaloy), plasticidade de combustível, o grau de retenção dos gases de fissão⁽³⁾, condutividade térmica e o coeficiente de inter-difusão do urânio.

Os óxidos de urânio apresentam uma faixa de composição não estequiométrica, onde a razão (O/U) difere de dois, mesmo quando o sistema apresenta uma única fase.⁽⁴⁾

No sentido de manter a neutralidade elétrica no cristal, na medida que os íons oxigênio são removidos ou adicionados, é necessário que alguns cátions mudem de valência. Portanto, os íon urânio no UO_{2+x} formarão uma mistura de íons U^{+4} e U^{+5} ou até mesmo U^{+4} e U^{+6} .

Esse desvio na estequiometria vem acompanhado pela formação de defeitos de Frenkel na sub-rede dos íons oxigênio, cujo excesso é acomodado nos interstícios da estrutura fluorita^(5,6).

Em função dessa facilidade em formar compostos não estequiométricos, vários óxidos de urânio já foram caracterizados, sendo pelo menos quatro fases (UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 e UO_3) termodinamicamente estáveis, e vários óxidos adicionais (U_3O_7 , U_2O_5) são considerados como fases metaestáveis⁽⁴⁾.

Essa facilidade do dióxido de urânio de desviar-se da composição estequiométrica, acarreta em mudanças das suas propriedades físicas.

Com relação ao grau de oxidação no UO_2 , vários fatores afetam na taxa de oxidação tais como:

Temperatura: A predominância na reação de oxidação varia com a adsorção química (menos que -130°C) através da superfície de oxidação, (-130 a 100°C) para um volume de formação de U_3O_7/U_4O_9 , (100 a 250°C) e nucleação e crescimento do U_3O_8 (>250°C)^(7,8).

Pressão parcial de Oxigênio: Abaixo de -13 kPa a pressão de oxigênio tem uma maior influência na taxa de oxidação no pó de UO_2 , mas em pressões mais altas tem um pequeno efeito⁽⁹⁾.

Estocagem: A estocagem ao ar resulta em uma lenta taxa de oxidação, A razão de tal comportamento não são bem compreendidos mas talvez estão relacionados a formação de uma fina camada superficial de material oxidado⁽¹⁰⁾.
Tamanho da partícula:

O comportamento da oxidação do UO_2 varia do pirofórico para pós extremamente finos, obedecendo uma taxa de nucleação e crescimento sigmoidal⁽¹¹⁾.

Os sistemas não estequiométricos geralmente ocorrem nos metais de transição, terras raras e óxidos actinídeos. No decorrer dos anos foram desenvolvidas inúmeras técnicas visando a determinação da relação O/Me nos diversos tipos de combustíveis nucleares. As técnicas mais utilizadas para essa determinação são a técnica Volumétrica, Voltamétrica e a Gravimétrica^(12,13).

Por meio dessas técnicas, obtêm-se resultados diferenciados, com boa precisão e baixa exatidão. Além disto estas técnicas determinam a média dos estados de oxidação da urânio não considerando as fases formadas durante a oxidação.

O objetivo deste trabalho é fazer uma avaliação da gravimetria e da voltametria quanto a sua aplicação na determinação da razão O/U em dióxido de urânio.

Para tanto, foi utilizado o método de de Rietveld⁽¹⁴⁾ aplicados a dados de difração de raios X⁽¹⁵⁾ para a determinação quantitativa das fases presentes.

PARTE EXPERIMENTAL

A determinação da razão O/U pela método gravimétrico foi efetuada em uma “glove box”, com atmosfera (N₂) e umidade controlada (20%) e uma balança analítica de 4 casas decimais para pesagem das amostras. Interligado a este sistema, temos um tubo de quartzo de 25mm de diâmetro acoplado a um forno resistivo para o tratamento térmico das amostras.

O material utilizado neste trabalho foi o óxido de urânio (U₃O₈) na forma de pó, obtido a partir da calcinação do DUA/TCAU (Diuranato de Amônio) e (Tricarbonato de amônio uranilo), fornecido pelo Departamento de Engenharia Química /IPEN. Amostras em pó de U₃O₈ foram reduzidas a UO₂ em atmosfera de H₂ em diferentes condições de tempo e temperatura.

O princípio da técnica gravimétrica consiste na determinação da massa quando o óxido de urânio não estequiométrico se torna estequiométrico. A variação da massa corresponde então à perda ou ganho de oxigênio.

Obtendo os valores de massa final e inicial, aplica-se esses valores na expressão abaixo e tem-se valores da razão O/U⁽¹²⁾.

$$O/U = (mi/mf) \times 17.5417 - 14.8750 \text{ onde:}$$

O/U = razão estequiométrica

mi = massa inicial (g)

mf = massa final (g)

Para tanto, utilizou-se massa inicial de UO_{2+x} de aproximadamente 1 grama a uma temperatura de 800°C durante 4 horas.

O método Voltamétrico baseia-se na dissolução do pó ou da pastilha de UO₂ em meio não oxidante, fazendo inicialmente a determinação do urânio hexavalente (UO₂⁺²) presente nesta amostra, e com uma outra parte dessa solução

inicial, oxida-se todo o urânio e faz-se a determinação do urânio total (U total).

Calcula-se o urânio tetravalente pela diferença entre os teores de urânio total e o hexavalente inicialmente determinado⁽¹³⁾. Tendo esses resultados, calcula-se a razão O/U aplicando a fórmula:

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

Pesa-se aproximadamente 0.1 g de UO₂ (pó ou pastilha) e faz-se uma dissolução a quente com aproximadamente 2ml de H₂SO₄ e 1ml de H₃PO₄ concentrados. Faz-se a transferência para um balão de 10 ml com H₂SO₄ 1M (solução A).

Da solução A pipeta-se 1 mL para um copo de 25 mL e adiciona-se 1 mL de HNO₃ e 2 mL H₂O₂. Aquece-se até a eliminação total da água oxigenada e o aparecimento de fumos brancos. Transfere-se para um balão de 10 mL (solução B).

Uma alíquota da solução A e uma da solução B são transferidos, separadamente, à célula polarográfica, onde o U(VI) é determinado na solução A e o urânio total (U_t) na solução B, utilizando a técnica voltamétrica com eletrólito suporte H₂SO₄ 1 M.

As condições que foram realizadas os processo de redução são mostradas na tabela I. A tabela II apresenta os resultados obtidos pelo métodos de Rietveld comparados com os métodos de voltametria e gravimetria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos não apresentam uma boa correlação mostrando claramente que ambas as técnicas devem se complementar para uma melhor avaliação da relação O/U. Os resultados de voltametria são sistematicamente maiores do que os resultados obtidos por termogravimetria.

Essa diferença entre os resultados podem ser fruto da complexidade do sistema O-U, além de problemas experimentais inerentes das técnicas que não consideram fatores estruturais do sistema O-U, que é muito complexo e aspectos importantes ainda não foram completamente compreendidos⁽¹⁶⁾.

A atmosfera da redução é de baixa pressão de oxigênio e alta de hidrogênio e com umidade relativa do ar de aproximadamente 20%. Todos estes fatores podem levar a formação de fina camada de UO₃, U₄O₉, UO_{2+x}, U₃O₇, defeitos na rede cristalina na região da interface entre as fases e adsorção de H₂O.

O limite de solubilidade do oxigênio intersticial na estrutura do UO₂ formando UO_{2+x} é baixo conforme descrito por Smith, Blackburn e Hoekstra^(7,9,16) em diferentes condições de pressão e temperatura. Todos estes

fatores levam a formação de vacâncias na estrutura cristalina dos diversos compostos formados na redução para o UO_2 .

A técnica gravimétrica mede a variação de oxigênio na oxidação do UO_{2+x} para U_3O_8 , e deve valer para valores pequenos de x , devido à baixa solubilidade do oxigênio. Para altos valores de “ x ”, os dados obtidos por gravimetria podem estar distorcidos pela presença de defeitos na rede cristalina das fases que vão se formando.

A técnica voltamétrica não detecta a presença dos íons $5+$, cuja presença aumenta o valor da razão O/U. Por outro lado, a presença de impurezas como o Fe, Cu, Cd e V e levam a erros no sentido de aumentar os valores de O/U pois tem potencial de redução muito próximo do potencial do U.

Para uma melhor avaliação dos resultados utilizou-se a técnica de difração de raios X, que não é a técnica mais indicada para a determinação da relação O/U, mas fornece informações fundamentais sobre a estrutura cristalina dos óxidos de urânio, que permitem avaliar e validar os resultados obtidos por voltametria e de gravimetria.

A ocupação do oxigênio na rede implica na mudança da valência do urânio de $4+$ para $5+$ e ou $6+$ com variação linear do parâmetro de rede. Além disto a técnica de difração, com o auxílio do método de Rietveld pode detectar a presença de outras fase que se formaram durante a reação.

Os valores de O/U das amostras cujo difratogramas apresentam três fases identificadas como UO_2 , U_4O_9 e U_3O_8 . Os resultados de voltametria apresentam-se sistematicamente maiores do que os de termogravimetria.

Obteu-se também amostras com uma ou duas fases obtidas via TCAU, que possuem pouca impureza de contaminantes que interferem nos valores de voltametria, sendo que nesse casos os resultados apresentam uma boa correlação.

Obteu-se dados de O/U de amostras obtidas via DUA onde a concentração de Fe é alta ($500\mu\text{g/gU}$) e que apresentavam duas fases cristalinas. Neste caso a correlação é muito ruim mostrando que os dados de voltametria devem ser descartados neste nível de concentração de interferentes, acarretando em erros sistemáticos aumentado o valor da razão O/U.

Além disso, a presença de duas fases aumenta o número de vacâncias de oxigênio acarretando em erros que tendem a diminuir o valor da razão O/U.

As figuras 1 e 2 ilustram a presença de duas fases na amostra A3, fato este que não pode ser percebido pelas técnicas voltamétrica e gravimétrica. Por outro lado somente os dados de difração não fornecem uma estimativa confiável da razão O/U.

A figura 2 mostra no detalhamento que o perfil do pico é alargado e que são compostos de duas fases. Na literatura existem divergências se a fase que coexiste com o UO_2 é o U_4O_9 ou U_3O_7 ou ambas. Foi escolhido a fase U_4O_9

porque esta possui a estrutura cfc, a mesma do UO_2 . A fase U_3O_7 tem estrutura tetragonal e que produziria uns dubletos, os quais não foram detectados.

As quatro amostras que podem ser corretamente classificadas como urânio não estequiométrica são as amostras A5, A6, A9 e S11 pois apresentam valores adequados para o excesso de oxigênio seja pela técnica voltamétrica ou termogravimétrica, além de apresentar apenas uma fase.

CONCLUSÕES

Gravimetria e Voltametria são técnicas precisas mas não exatas para determinação da não estequiometria em dióxido de urânio.

A determinação da razão O/U por gravimetria e voltametria devem ser feitas junto com análise por difração de raios X, uma vez que esta técnica determina as fases presentes e permite avaliar e validar os resultados obtidos por voltametria e gravimetria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Corfunke, E.H.P. “**The Chemistry of Uranium**”. Amsterdam, Elsevier, 1969.
- 2- Ferrari, K.R. Hirata, M.; Bustillos, O.V.; Riella, H. “**Determinação da relação O/U das pastilhas sinterizadas de Óxido de Gadolínio pela técnica Gravimétrica**”. In: ABN, Nuclear Energy: 3º Congresso Geral de Química Rio de Janeiro, 22-27 de julho de 1990. RJ. 1991.
- 3- Bustillos, J.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).
- 4- Bae, K.K., Kim, B.G., Lee, Y.W., Yang, M.S., Park, H.S. *J. Nucl. Mater.* 209 (1994) 274
- 5 - CAMPBELL, E.R. GILBERT, C.K. THORNHILL, B.J. WRONA, *Nucl. Technol.* 84 (1989) 182.
- 6 - J. NOVAK, I.J. HASTINGS, E. MIZZAN, R.J. CHENIER, *Nucl. Technol.* 63 (1983) 254.
- 7 - H.R. HOEKSTRA, S. SIEGEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18 (1961) 154.
- 8 - P. TAYLOR, R.J. LEMIRE, D.D. WOOD, *Nucl. Technol.* 104 (1993) 164.
- 9 - P.E. BLACKBURN, J. WEISSBART, E.A. GULBRANSEN, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 902.
- 10 - T. WADSTEN, *J. Nucl. Mater.* 64 (1977) 315.
- 11 - M. IWASAKI, T. SAKURAI, N. ISHIKAWA, Y. KOBAYASHI, *J. Nucl. Sci. Technol.* 5 (1968) 652.
- 12 - FERRARI, K.R.; RIELLA, H. “**Varição da Razão Estequiométrica O/U durante a estocagem do combustível nuclear UO_2** ”. São Paulo, 1995. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 13 - CARVALHO, F.M.; ABRÃO, A. “**Uso da Voltametria na determinação de Urânio e elementos associados em compostos de interesse nuclear**”. São Paulo, 1988

(Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

14 - YOUNG,R.A.;MOSS,T.S.;PAIVA SANTOS,C.O.; “Users Guide to Program DBWS9411 (30.03.95) for Rietveld Analysis of X ray and Neutron Powder Diffraction Patterns”. *School of Physics*, Georgia Institute of Technology, Atlanta.

15 - CULLITY,B.D. “Elements of X ray Diffraction” Reading Addison- Mass. Addison-Wesley,1967.

16- D.K. SMITH,B.E. SCHEETZ, C.A.F. ANDERSON, K.L. SMITH, *Uranium I* (1982) 79.

ABSTRACT

The gravimetric and voltametric methods for determination of non-stoichiometric O/U ratio in uranium dioxide used as nuclear fuel are discussed in this work. The oxidation of uranium oxide is very complex due to many phase changes. Gravimetric and voltametric methods do not detect phase changes. The results of this work shown that, to evaluate both methods is requiring to be done Rietveld methods by x-ray diffraction data to identify the uranium oxide phase changes.

TABELA 1. Redução do U_3O_8 para UO_{2+x} partindo do DUA e TCAU

Tabela 2: Voltametria, gravimetria, e porcentagem de cada fase.

Amostra	Gravimetria	Voltametria	Fase 1 (%)	Fase 2 (%)
A11	2,22	2,3	38,41	61,59
A14	2,08	2,17	13,57	86,43
A15	2,04	2,08	35,78	64,22
A17	2,03	2,1	52,77	47,23
A3	1,99	2,03	64,24	35,76
A5	2,05	2,03	100	--
A6	2,01	2,01	100	--
A9	2,02	2,02	100	--
B1	2	2,08	35,89	64,15
B2	2	2,08	40,95	59,05
C1	2,13	2,22	28,19	71,81
C2	2,16	2,19	29,69	70,31
C3	2,2	2,51	14,51	85,49
S10	2,05	2,03	34,93	65,07
S11	2,04	2,04	100	--
S12	2	2,03	76,34	23,66
S13	2	2,08	28,7	71,3
Z1	2,1	2,08	34,89	65,11
Z2	2,15	2,19	62,08	37,92
Z3	2,32	2,2	57,61	42,39
Z4	2,12	2,16	61,64	38,36

Amostra	Razão O/U Gravimetria	Parâmetro de rede Difração de Raios X (nm)	Razão O/U voltametria
B1	2.00±0.01	0.545486	2.08±0.02
B2	2.00±0.01	0.545948	2.08±0.02
C1	2.13±0.02	0.546321	2.22±0.03
C2	2.16±0.02	0.545343	2.19±0.02
C3	2.20±0.02	0.546528	2.51±0.03
S 10	2.05±0.01	0.544557	2.03±0.01
S 11	2.04±0.01	0.544171	2.04±0.01
S 12	2.00±0.01	0.544276	2.03±0.01
S 13	2.00±0.01	0.544182	2.08±0.01
Z1	2.10±0.02	0.544837	2.08±0.01
Z2	2.15±0.02	0.546302	2.19±0.02
Z3	2.32±0.03	0.545026	2.2±0.03
Z4	2.12±0.02	0.545313	2.16±0.02
A 11	2.22±0.02	0.54638	2.3±0.02
A 14	2.08±0.02	0.546051	2.17±0.02
A 15	2.04±0.02	0.545949	2.08±0.02
A 17	2.03±0.01	0.545984	2.1±0.02
A 3	1.99±0.02	0.54512	2.03±0.01
A 5	2.05±0.02	0.546647	2.03±0.02
A 6	2.01±0.01	0.546693	2.01±0.02
A 9	2.02±0.01	0.54659	2.02±0.01

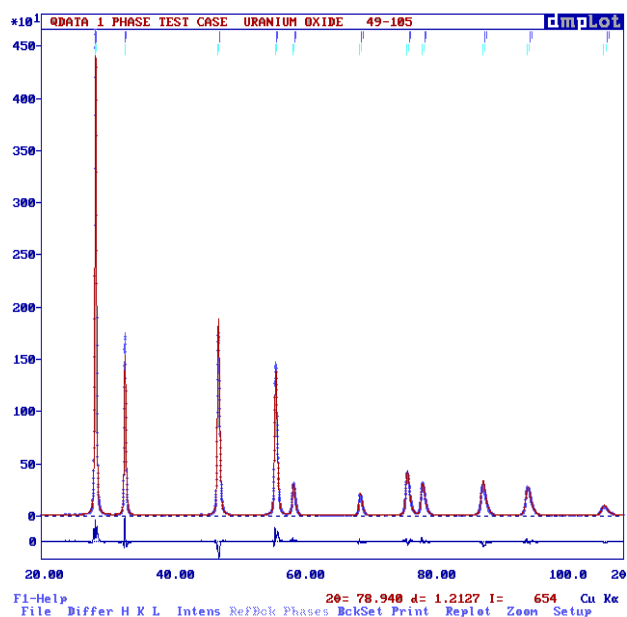


Figura 1: Difratoograma e ajuste de Rietveld para a amostra A3

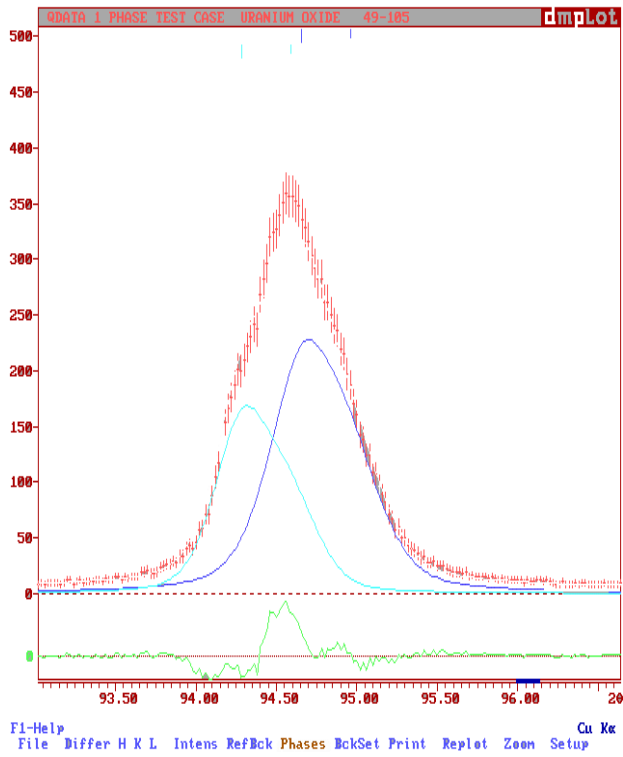


Figura 2: Detalhamento do pico (333) da amostra A3. O pico azul claro representa o pico do UO_2 e o azul escuro o pico do U_4O_9 . grav = 1,99 volt = 2,03