



**DETERMINAÇÃO VOLUMÉTRICA DA RELAÇÃO O/U EM PASTILHAS
DE ÓXIDOS CERÂMICOS UO_{2-x} E $UO_{2+x} \cdot ThO_2$.**

LUDMILA FEDERGRÜN e ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 276
Outubro — 1972

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO -- BRASIL

**DETERMINAÇÃO VOLUMÉTRICA DA RELAÇÃO O/U EM PASTILHAS
DE ÓXIDOS CERÂMICOS UO_{2+x} E $UO_{2+x} \cdot ThO_2$. ***

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

**Departamento de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 276
Outubro - 1972**

Trabalho apresentado na XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC) - São Paulo, julho de 1972.

Instituto de Energia Atômica

Superintendente: Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente

Prof.Dr. Emilio Mattar – Vice-Presidente

Prof.Dr. José Augusto Martins

Dr. Affonso Celso Pastore

Prof.Dr. Milton Campos

Eng^o Helcio Modesto da Costa

DETERMINAÇÃO VOLUMÉTRICA DA RELAÇÃO O/U EM PASTILHAS DE ÓXIDOS CERÂMICOS UO_{2+x} E $UO_{2+x} \cdot ThO_2$.

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma técnica para a determinação da relação O/U em pastilhas sinterizadas de UO_{2+x} e em pastilhas sinterizadas de $UO_{2+x} \cdot ThO_2$. Urânio tetravalente e urânio total são determinados por métodos titrimétricos após dissolução das pastilhas com ácido fosfórico, usando-se gás carbônico durante a titulação para evitar a oxidação do urânio pelo oxigênio do ar.

Os problemas relacionados com a dissolução dos óxidos cerâmicos foram resolvidos satisfatoriamente, principalmente nas pastilhas contendo óxido de tório. A titulação de urânio-IV na presença de tório é feita com permanganato de potássio, contornando-se as dificuldades encontradas quando esta determinação era feita com dicromato de potássio. O trabalho mostra ainda o efeito da presença de tório na titulação do urânio.

A relação O/U é calculada após a determinação direta dos conteúdos de urânio total e de urânio tetravalente por volumetria, sendo o teor de urânio hexavalente calculado pela diferença.

1 - INTRODUÇÃO

A produção de elementos combustíveis à base de pastilhas sinterizadas de dióxido de urânio do tipo cerâmico vem aumentando consideravelmente com a crescente instalação dos reatores nucleares. A maioria dos reatores de potência, já instalados ou com operação prevista para antes de 1976, utiliza combustível cerâmico de dióxido de urânio. Terminada a sinterização da pastilha, esta requer vários controles de qualidade, um dos quais é a determinação da relação O/U. Esta determinação é necessária dado o desvio da estequiometria dos óxidos de urânio, passando a óxidos com maior conteúdo de oxigênio, do tipo UO_{2+x} . A importância da determinação da relação O/U faz-se manifestar nas várias propriedades tecnológicas do óxido reduzido, como sua densidade, sua capacidade de transmissão de calor^{/1,2/}, sua propriedade de retenção de gases e outras propriedades físicas das pastilhas de dióxido de urânio^{/3,4/}. Além disso, a relação O/U tem grande importância no êxito da formação estequiométrica do monocarbeto de urânio a partir de dióxido de urânio e carbono^{/5/}.

O óxido reduzido, numa relação ideal $UO_{2,00}$, já em temperatura ambiente, pode fixar oxigênio na sua rede cristalina, passando a óxidos superiores UO_{2+x} . A velocidade de adição do oxigênio depende do histórico da pastilha, isto é, de seu método de preparação e de vários parâmetros como o tamanho dos cristais e o tamanho das partículas, a superfície específica e a porosidade do UO_2 em pó ou da porosidade das pastilhas. Para se ter uma idéia da importância do método de preparação do óxido reduzido, encontrou-se que um UO_2 (pó) em condições normais, com partículas menores que $0,1 \mu$, foi oxidado até $UO_{2,25}$ (U_4O_9) após ter sido exposto durante um mês ao ar^{/6,7/}, enquanto um UO_2 preparado a partir da decomposição térmica do oxalato de urânio a $300^\circ C$ passou, nas mesmas condições, a $UO_{2,5}$ (U_2O_5)^{/8/}.

Geralmente, a determinação da relação O/U faz-se pelo conhecimento dos conteúdos de urânio total, de urânio tetravalente e de urânio hexavalente. Vários métodos têm sido publicados nestes últimos dez anos para a determinação da relação O/U, a grande maioria utilizando métodos destrutivos, de preferência submetendo a amostra à dissolução.

O urânio total da amostra tem sido determinado por gravimetria, calcinando o óxido, entre 700 e 800°C, a U_3O_8 ou por volumetria, titulando-se o urânio tetravalente após todo o urânio ter sido reduzido com Fe-II^{/10/}. Os métodos volumétricos para a determinação do urânio total baseiam-se na redução de todo o urânio hexavalente (amostras de alto teor de U-VI) ao estado de urânio-IV, seguido da titulação do urânio tetravalente, ou então na titulação do urânio-IV após redução completa de algum urânio-VI ainda presente nos óxidos reduzidos (amostras de baixo teor de U-VI).

A determinação do conteúdo de U-IV tem sido feita frequentemente por métodos titrimétricos usando-se sulfato de cério-IV^{/11,12/}, sulfato duplo de Ce-IV e amônio^{/13/}, ou por titulação direta com dicromato de potássio^{/14/}, ou ainda coulometricamente^{/15/}. Um método faz uso da chamada fronteira móvel para a determinação de U-IV e U-VI^{/16/}.

A determinação do conteúdo de urânio hexavalente nos óxidos reduzidos tem sido feita através de métodos polarográficos^{/14,17,18,19/}, por titulação com ferro-II^{/20/}, por titulação com oxalato de amônio^{/21/} ou ainda por dissolução seletiva de UO_3 com citrato de amônio^{/22/}, e ainda por coulometria a potencial controlado^{/23/}, por titulação com dicromato de potássio após redução do urânio-VI com Ti-III ou Cr-II^{/14,24,25,26,27,28/}. Frequentemente, porém, o conteúdo de U-VI em óxidos reduzidos é dado pela diferença entre os valores de U total e U tetravalente.

Alguns métodos fazem uso de técnicas que não dissolvem a amostra para a determinação da relação O/U, como os métodos roentnográficos^{/29,30,31/}, os métodos de calcinação a U_3O_8 , os métodos gravimétricos de redução com hidrogênio seguido da oxidação total da amostra ou oxidação da amostra, seguido da redução total^{/32/}, um método termogravimétrico^{/33/} medindo-se os termogramas correspondentes às oxidações ao ar de UO_2 a U_3O_7 e de U_3O_7 a U_3O_8 . Uma determinação da relação O/U por via não destrutiva foi feita pela medida da f.e.m. da célula eletrolítica sólida^{/34/}. Os métodos mais convencionais e considerados padrões para a determinação da relação O/U, i.e., oxidação a U_3O_8 ^{/35/} ou redução a UO_2 ^{/17/}, foram revisados e melhorados por Bright e colaboradores^{/36/}.

Nickel e colaboradores^{/5/} apresentam uma revisão dos principais métodos para a determinação da relação O/U em óxidos UO_{2+x} e descrevem um método baseado na reação de carbono com os óxidos de urânio para a determinação do excesso x de oxigênio nos óxidos não estequiométricos.

Este trabalho descreve uma técnica em uso no IEA para a determinação da relação O/U em pastilhas sinterizadas contendo $UO_{2+x} \cdot ThO_2$. Urânio tetravalente e urânio total são determinados por métodos titrimétricos após dissolução das pastilhas com ácido fosfórico, usando-se gás carbônico durante a titulação para evitar oxidação pelo oxigênio do ar. Urânio-VI é calculado por diferença. As dificuldades, dada a presença do tório, foram contornadas.

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.A REAGENTES

Todos os reagentes usados são de elevada pureza. Para a preparação de todas as soluções foi usada água desionizada.

1. H_3PO_4 concentrado

2. H_3PO_4 1 : 1

3. HCl concentrado

4. Solução de cloreto férrico - "catalisador"

- Dissolver 0,5585 g de ferro reduzido em 20 ml de HCl concentrado.
- Oxidar a solução com algumas gotas de água oxigenada concentrada e completar a 500 ml em balão volumétrico.

5. Solução de cloreto férrico a 8%

- Pesar 80 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Dissolver em 1 litro de H_2O acidulada com 5 ml de HCl concentrado.

6. Mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico

- Misturar três partes por volume de ácido fosfórico 85% com uma parte de ácido sulfúrico concentrado.

7. Solução indicador: difenilamina-sulfonato de bário

- Agitar 0,32 g do indicador em 100 ml de água desionizada acidulada com 1 ml H_2SO_4 concentrado, durante 2 horas.
- Deixar em repouso e filtrar após 24 horas. A solução é estável quando guardada na ausência de luz.

8. Solução de Zimmermann - Reinhardt

- Dissolver 70 g de sulfato de Mn-II em cerca de 500 ml de água, adicionando-se 125 de H_2SO_4 concentrado e 125 ml de ácido fosfórico a 85%. Diluir com água até 1 litro.

9. Solução de cloreto estânico a 5%

- Dissolver 5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 10 ml HCl concentrado. Diluir com água até 100 ml. Preparar esta solução semanalmente.

10. Solução saturada de cloreto mercúrico p.a.

- Dissolver 7 g do sal em 100 ml de água.

11. Solução de dicromato de potássio 0,02N (0,0033M)

- Pesar numa balança analítica 1,9615 g e dissolver em água.
- Completar a 2000 ml num balão volumétrico.

12. Solução de permanganato de potássio 0,04N (0,008M)

- Pesar 1,264 g KMnO_4 e dissolver em 1000 ml de água. Manter a solução a $60-70^\circ\text{C}$ por duas horas. Filtrar a parte insolúvel usando-se placa porosa de vidro. Padronizar com oxalato de sódio.

II.B · ÓXIDOS CERÂMICOS

As amostras analisadas são pastilhas de óxidos cerâmicos UO_{2+x} sinterizadas à temperatura de $1440-1500^\circ\text{C}$ por tempo variável, preparadas a partir de diuranato de amônio de elevada pureza química, resfriadas após a sinterização em atmosfera de argônio ou em vácuo. Um segundo tipo de material também analisado se compõe de misturas de $\text{UO}_{2+x} \cdot \text{ThO}_2$ na forma de pastilhas sinterizadas e resfriadas em atmosfera de ar. Estas pastilhas foram preparadas na Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA.

Dissolução dos óxidos sinterizados UO_{2+x} e $\text{UO}_{2+x} \cdot \text{ThO}_2$

As pastilhas são pulverizadas antes da dissolução. Pesam-se analiticamente 50 a 100 mg do pó proveniente das pastilhas de UO_{2+x} e uma massa contendo 10 a 100 mg em urânio e não maior que 700 mg de ThO_2 total para as pastilhas $\text{UO}_{2+x} \cdot \text{ThO}_2$. Transferem-se as amostras para cadinhos de platina e adicionam-se 10 ml de ácido fosfórico concentrado para o material UO_{2+x} e 20 ml para o material $\text{UO}_{2+x} \cdot \text{ThO}_2$. Cobrem-se os cadinhos com tampa de platina e inicia-se o aquecimento em chapa elétrica com regulagem de temperatura, até dissolução completa.

Determinação do conteúdo de U-IV em amostra UO_{2+x} (Dicromato)

Após dissolução completa a solução é esfriada e em seguida transferida para um erlenmeyer de 500 ml usando-se para isso 10 ml de água, no máximo. Deste instante até o final da determinação, a solução recebe uma corrente de gás carbônico para evitar entrada de ar. Adicionam-se 20 ml de solução cloreto férrico e espera-se um minuto. Em seguida, são adicionados 200-250 ml de água (livre de ar, borbulhando-se previamente CO_2) e 15 ml de mistura $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Adicionar depois 0,25 ml de solução indicadora difenilamina. Titular com dicromato de potássio, agitando continuamente a solução (agitador magnético) até viragem percebida por intensa coloração violeta. Para consumo de dicromato menor que 10 ml, é conveniente usar microbureta. Para cada determinação deve ser descontado o consumo de dicromato para a prova em branco. Nas condições experimentais ajustadas para este trabalho, fazendo-se a titulação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02N, para a prova em branco representa um consumo variando entre 0,026 a 0,028 ml de dicromato. Para os cálculos: 1 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02N = 2,3807 mg de U.

Determinação de U-IV em óxidos $UO_{2+x} \cdot ThO_2$ (Permanganato)

Terminada a dissolução da amostra, a solução é esfriada e transferida para um erlenmeyer de 500 ml usando, no máximo, 10 ml de água. Deste instante até o final da determinação, a solução recebe uma corrente de gás carbônico para evitar oxidação pelo ar. Adicionam-se 20 ml de cloreto férrico e espera-se um minuto, adicionando-se, em seguida, 15 ml de mistura $H_2SO_4 - H_3PO_4$ e 200-250 ml de água (cujo ar foi expulso por borbulhamento de CO_2 ou por fervura) seguido da adição de 20 ml de solução Zimmermann-Reinhardt. Aquecer a solução aproximadamente $80^\circ C$ e titular com $KMnO_4$ 0,04N usando 0,25 ml de solução indicadora até intensa coloração violeta. Sendo o consumo de permanganato menor que 10 ml, usar de preferência microbureta. Para cada determinação deve ser descontado o consumo de permanganato para a prova em branco. Este foi, nas condições experimentais ajustadas para este trabalho, de 0,02 ml. Para os cálculos: 1 ml de $KMnO_4$ 0,04N = 4,7614 mg de U.

Determinação de U total nos óxidos UO_{2+x} e $UO_{2+x} \cdot ThO_2$

As amostras são dissolvidas com ácido fosfórico como descrito anteriormente e a solução fria é transferida para um erlenmeyer de 500 ml, usando-se, no máximo, 10 ml de água. Em seguida são adicionados 2 ml de solução catalisadora de ferro e 20 ml de HCl concentrado, mais 5 ml de ácido fosfórico. A acidez livre da solução neste momento deve ser acima de 5N. Tampar o erlenmeyer com vidro de relógio e aquecer até quase fervura. Introduzir 2 ml de solução de cloreto estanoso, para uma quantidade de urânio até 50 mg e 3 ml de cloreto estanoso para 50 a 100 mg de U. Agitar bem e manter a solução em fervura lenta durante mais 10-15 minutos, mantendo o erlenmeyer tampado com o vidro de relógio para evitar evaporação da solução. Esta é depois esfriada até temperatura ambiente. Adicionam-se depois, 20 ml de solução saturada de cloreto de mercúrio - II para oxidar o excesso de $SnCl_2$. Agitar bem a solução. Neste ponto deve aparecer um precipitado de Hg_2Cl_2 , caso contrário foi usada para a redução uma quantidade insuficiente de $SnCl_2$. Deste momento até o fim da titulação borbulhar CO_2 na mistura. Deixar o precipitado de Hg_2Cl_2 envelhecer durante 2 minutos. Juntar 20 ml de solução de cloreto férrico. Diluir a solução até um volume final de 250-300 ml. Juntar 15 ml de mistura $H_3PO_4 - H_2SO_4$ e 0,25 ml de indicador (difenilamina). Titular com dicromato de potássio 0,02N até coloração violeta. Para os cálculos descontar o volume de dicromato gasto para a prova em branco. Esta inclui a solução de ferro-III usada como catalisadora da redução de U com $SnCl_2$ e a solução de difenilamina usada como indicador de óxido-redução, ambos contribuindo para maior consumo de dicromato durante a titulação do urânio. Nas condições experimentais deste trabalho, a prova em branco consome ao redor de 2,3 ml de solução $K_2Cr_2O_7$ 0,02N. O valor exato da prova em branco deve ser estabelecido toda vez que novas soluções de reagentes são preparadas.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante as experiências neste trabalho, observou-se que a dissolução das pastilhas sinterizadas de UO_{2+x} é mais difícil do que no caso dos pós que não sofreram compactação e sinterização. Isso era de se esperar. A estrutura final das pastilhas é alterada em função da temperatura, do tempo de tratamento térmico e da atmosfera na qual é feita a sinterização. Em atmosfera de argônio e no ar, conforme indica a literatura (9), o óxido apresenta estrutura composta de fases cúbicas, tetragonais e ortorrômbicas. O equilíbrio destas fases é alterado pela elevação de temperatura e com o aumento do tempo de sinterização, a estrutura final

apresentando, como consequência, um número maior de fases cúbicas. Pastilhas preparadas ao vácuo apresentam quase que somente formação de fases cúbicas. A dissolução da amostra depende também da estrutura final das pastilhas. Foi verificado neste trabalho que algumas pastilhas se dissolviam rapidamente, em 2-3 minutos, enquanto outras podiam levar até 1 hora para sua dissolução a quente, conforme a técnica aqui descrita.

É claro que para a determinação do conteúdo de urânio total nas pastilhas de óxido de urânio, a dissolução poderia ser feita também com um ácido oxidante, de preferência o ácido nítrico, cuja dissolução é rápida e pode ser feita em material de vidro. Para a determinação do urânio, a amostra seria depois evaporada com ácido sulfúrico até secar para a eliminação completa do ácido nítrico e excesso do ácido livre⁽³⁷⁾. Porém, para as pastilhas $UO_{2+x} \cdot ThO_2$, a dissolução só pode ser feita com ácido fosfórico, pois a presença de ácido sulfúrico na eliminação do íon nitrato provocaria a precipitação do sulfato de tório, com interferência na determinação. Por conveniência prática, foi limitada a presença de tório nas amostras analisadas, cujo conteúdo total não deve ultrapassar de 700 mg ThO_2 para uma quantidade de urânio variando de 10 a 100 mg U.

Uma outra observação derivada das experiências de determinação da relação O/U nos óxidos mistos $UO_{2+x} \cdot ThO_2$ é que no caso das pastilhas sinterizadas, o ponto de viragem, quando a titulação é feita com dicromato era muito alongado, não permitindo um ponto de equivalência preciso. A substituição do dicromato por permanganato solucionou esta dificuldade, com ótimo ponto de viragem na titulação do urânio. A determinação da relação O/U tanto para os óxidos UO_{2+x} como para os óxidos $UO_{2+x} \cdot ThO_2$ foi feita através da determinação dos conteúdos de U total e de U-IV, ambos por titulação, sendo o conteúdo de U-VI calculado pela diferença.

Preferencialmente, o urânio total foi determinado após redução de todo o urânio a U-IV. O cálculo da relação O/U não apresenta dificuldade⁽³³⁾.

A Tabela I apresenta os resultados das determinações de U - IV em pós padrões de UO_{2+x} em função da massa do óxido. A Tabela II mostra a relação O/U determinada para algumas pastilhas sinterizadas de UO_{2+x} . A Tabela III mostra o efeito da presença de tório na titulação de soluções padrões de urânio tetravalente, observando - se que não é conveniente usar acima de 700 mg de ThO_2 para 10 a 100 mg de urânio na amostra. A Tabela IV mostra os resultados da determinação de U - IV em pastilhas sinterizadas de $UO_{2+x} \cdot ThO_2$, com permanganato. As Tabelas V e VI mostram, respectivamente, alguns resultados das determinações da relação O/U em pastilhas sinterizadas de UO_{2+x} e de pastilhas de $UO_{2+x} \cdot ThO_2$, pelo método proposto neste trabalho.

Tabela I

TITULAÇÃO DE U - IV EM AMOSTRAS PADRÕES DE UO_2 , EM FUNÇÃO DA VARIÇÃO DA MASSA DO ÓXIDO. DICROMATO DE POTÁSSIO 0,0033M			
UO_{2+x} (mg)	U - IV (mg)		Erro Relativo %
	Colocado	Encontrado	
12,14	10,70	10,71	+ 0,09
23,54	20,75	20,71	- 0,2
30,18	26,60	26,66	+ 0,2
41,73	36,78	36,78	-
50,47	44,49	44,52	+ 0,07
59,73	52,65	52,61	- 0,08
65,34	57,60	57,61	+ 0,02

Tabela II

DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO O/U EM PASTILHAS SINTERIZADAS DE UO_{2+x} EM FUNÇÃO DA MASSA DA AMOSTRA. TITULAÇÃO COM $K_2Cr_2O_7$ 0,0033 M.					
Amostra (mg)	U total (%) *	U - IV achado		% U - VI Calculado	O/U **
		(%)	(mg)	(U - tot) - (U - IV)	
11,88	88,42	79,12	9,40	9,30	2,105
22,88	88,40	79,39	18,10	9,01	2,102
33,15	88,35	79,49	26,31	8,86	2,100
53,32	88,28	79,48	42,38	8,80	2,100
98,43	88,18	79,34	78,09	8,84	2,100

* ref.(37)
** ref.(33)

Tabela III

TITULAÇÃO DE SOLUÇÕES PADRÕES DE U - IV NA PRESENÇA DE TÓRIO. EFEITO DA RELAÇÃO Th/U. PERMANGANATO DE POTÁSSIO 0,008 M.			
ThO ₂ (mg)	U - IV (mg)		Observações
	colocado	achado	
—	14,95	14,95	} VIRAGEM PROLONGADA, ENTRE 0,3 -- 0,8 ml, DIFÍCIL TITULAÇÃO.
250,42	14,95	14,95	
500,84	14,95	14,95	
730,15	14,95	14,95	
762,58	14,95	~15,1	
795,80	14,95	~16,0	
1016,71	14,95	~19,95	

Tabela IV

DETERMINAÇÃO DE U - IV EM PASTILHAS SINTERIZADAS DE (UO _{2+x} . ThO ₂). KMnO ₄ 0,008 M. CONTROLE PELA ADIÇÃO DE PADRÕES DE U - IV PREPARADOS PELA DISSOLUÇÃO DE UO _{2,00} COM H ₃ PO ₄ .						
AMOSTRA			U - IV			ERRO
mg	ThO ₂ (mg)	U - IV (mg)	adicionado (mg)	total (mg)	achado (mg)	RELATIVO (%)
505,10	471,25	29,85	—	29,85	29,84	-0,03
520,85	485,90	30,78	6,92	37,70	37,72	+0,05
505,50	471,63	29,87	13,83	43,70	43,76	+0,14
558,25	520,84	32,99	20,74	53,73	53,86	+0,24

Tabela V

RELAÇÃO O/U EM PASTILHAS SINTERIZADAS DE UO_{2+x} PELO PRESENTE MÉTODO.				
AMOSTRA DMN	U total	U - IV	U - VI	O/U (ref.33)
Nº	(%)	(%)	(%)	
250	86,80	76,90	9,90	2,11
284	85,20	84,55	0,65	2,01
285	85,80	82,56	3,24	2,04
287	87,44	73,35	14,09	2,16
308	88,39	80,73	7,66	2,09
309	88,38	79,65	8,73	2,10
312	88,65	85,35	3,30	2,04
321	88,35	87,60	0,75	2,01
322	88,40	87,85	0,55	2,01

Tabela VI

RELAÇÃO O/U EM PASTILHAS SINTERIZADAS DE $(\text{UO}_{2+x} \cdot \text{ThO}_2)$ PELO MÉTODO AQUI PROPOSTO.					
AMOSTRA DMN Nº	Th (%)	U total (%)	U - IV (%)	U - VI (%)	O/U (ref.33)
A	84,9	2,44	2,33	0,11	2,05
B	83,5	4,60	4,60	—	2,00
C	79,3	9,10	8,10	1,00	2,11
310	85,6	1,85	0,72	1,13	2,61
331	85,5	1,38	0,85	0,53	2,38
332	85,6	0,92	0,82	0,10	2,11

Embora os resultados apresentados nas tabelas fossem considerados com apenas dois dígitos após a vírgula, estudo estatístico mostrou que o método é preciso e exato, tendo sido encontrado um desvio padrão $x = \pm 0,003$ para séries de dez determinações, tanto para os óxidos UO_{2+x} como para $UO_{2+x} \cdot ThO_2$.

BIBLIOGRAFIA

1. Marchandise, H. - "Conductibilité Thermique du Bioxyde D'Uranium" - EUR - 4568 (1970)
2. Godfrey, T.G., et al. "Thermal Conductivity of Uranium Dioxide and Armco Iron by an Improved Radial Heat Flow Technique" - ORNL - 3556 (1964)
3. Keller, D.L., "Progress on Development of Fuels and Technology for Advanced Reactors during January - March 1971", BMI - 1905
4. Cristensen, J.A., "Stoichiometry Effects in Oxide Nuclear Fuels", BNWL - 536 (1967)
5. Nickel, H., Nucleonik 8, 366 - 372 (1966)
6. Runnalls, O.J.C., Nucleonics 17, 104 (1959)
7. Watson, L.C., CRL - 45 (1957) and TID - 7546 p. 384 (1958)
8. Hoekstra, H.R. and S. Siegel, Proc. UN - Conf., Geneva, vol. 7 p. 394 (1956)
9. Aronson, S., and J.C. Clayton, "J. Inorg. e Nuclear Chem.", 7 384 (1958)
10. Engelsman, J.J. Knaape, J., Visser, J., Talanta 15 171 - 6 (1968)
11. Rao, H. Bhaskara, Chem. Analyst 54 N^o 3, 70 - 1 (1965)
12. Dkarwadkar, S.R. and Chandrasekhaish, H.S., Anal. Chim. Acta 45 545 - 6 (1969)
13. Dkarwadkar, S.R. and Chandrasekahaish, H.S., BARC - 341 (1968)
14. Burd, R.M. and G.W. Goward, WAPD - 205 (1959)
15. Boyd, C.M. and O. Menis, Anal. Chem. 33, 1016 (1961)
16. Luginin, V.S. et. al., Zh.Anal.Khim., 25 2142 - 5 (1970)
17. Roberts, L.E.J., and E.A. Harper, AERE - C/R - 885 (1952)
18. Tishkoff, C.H., US - AEC - D - 2005 (1954)
19. United Kingdom Atomic Energy Authority, Production Group, Springfields, Lanes, England, PG - Report 586
20. Tolk, A. and W.A. Lingerak, RCN - 127 (1970)
21. El - Shamy, H F. and Zayan, S. El - Din, Analyst 80,65 (1955)
22. Stonhill, L.G., Canadian Journal of Chemistry, 36, 1487 - 92 (1958)

23. Stromatt, R.W. and R.E. Connally, Anal. Chem. 33, 345 (1961)
24. Steeb, S.; Z. Metallk., 55 445 (1964)
25. Röllig, H.E.; Berichte über die II. Int. pulvermetallurg. Tagg., Eisenach, S. 169, Berlin Akademie - Verlag 1962
26. Shapiro, Z.M., WAPD - PMM - 167 (1957)
27. Simmler, J.R.; USAEC - NYO - 5218 (1948)
28. Minczewski, J., R. Przytycka, and L. Kohmann, Chem.Anal. (Warsaw) 3, 27 (1958)
29. Belle, J.; Uranium dioxide, properties and Nuclear Applications. Naval Reactors, USAEC (1961)
30. Perio, P; Bull. soc. chim. France 20, 256 (1953)
31. Perio, P.; Doctoral Diss., University of Paris (1955)
32. Stonhill, L.G., Can. J. Chem., 37 454 (1959)
33. Abrão, A., "Thermogravimetric Behavior of Some Uranium Compounds - Application to O/U ratio Determination"; Publicação IEA - 105 São Paulo, Brazil, 1965
34. Ferro, C., Moretti, S., and Patino, C.A., T/ING(67) (1967)
35. Rodden, C.J., Analytical Chemistry of the Manhattan Project, 1st ed. McGraw - Hill Book Co., Inc., New York, 1950, p46
36. Bright, N.F.H., Ripley, L.G., Rowland, J.F., and Lake, R.H. - Department of Mines & Technical Survey Mines Branch (Canada) MD - 207 - (1956)
37. Main, A.R., Anal. Chem. 26, 1507 (1954) e Brill, K. et al; L.P.O. - 2 (1959).

SUMMARY

This paper outlines a technique for the O/U ratio determination in UO_{2+x} and $UO_{2+x} \cdot ThO_2$ sintered pellets. Tetravalent uranium and total uranium are analysed by titration after dissolution with phosphoric acid, with the aid of CO_2 during the titration avoiding the oxidation of reduced uranium.

The difficulties concerning the dissolution of the ceramic grade oxides were overcome satisfactorily, specially for those oxides containing thorium. The titration of uranium-IV in the presence of thorium was run with potassium permanganate, overcoming the difficulties found when the titration was tried with potassium dichromate. The thorium effect during the uranium titration was studied.

The O/U ratio was calculated after the determination of total uranium and uranium-IV, being the content of uranium-VI calculated by difference.

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent une technique pour déterminer la relation O/U en des pastilles frittées de UO_{2+x} et en des pastilles frittées de $UO_{2+x} \cdot ThO_2$.

L'uranium-IV et l'uranium total sont déterminés après dissolution des pastilles dans l'acide phosphorique, par des méthodes volumétriques en utilisant le gaz carbonique pendant la titration pour éviter l'oxydation de l'uranium par l'oxygène de l'air.

Les problèmes concernant la dissolution des oxydes céramiques ont été résolus de manière satisfaisante surtout quand on utilise les pastilles contenant l'oxyde de Thorium.

La titration de l'uranium-IV en présence du Thorium est faite avec le permanganate de potassium de façon à éviter les difficultés qui apparaissent quand on utilise le dichromate de potassium. Il est présenté aussi l'effet de la présence du Thorium pendant la titration de l'uranium.

La relation O/U est calculée après la détermination de l'uranium total et de l'uranium-IV par volumétrie; l'uranium-VI étant calculé par différence.

