



**DETERMINAÇÃO DE GASES RESIDUAIS EM PASTILHAS  
DE DIÓXIDO DE URÂNIO**

**Humberto Gracher Riella**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 114  
IEA - D - 114**

**DEZEMBRO/1978**

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

Klaus Reinach – Presidente

Roberto D'Utra Vaz

Helcio Modesto da Costa

Ivano Humbert Marchesi

Admar Cervellini

### **PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Baretta

Flávio Gori

## **SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pieroni

**DETERMINAÇÃO DE JASES RESIDUAIS EM PASTILHAS  
DE DIÓXIDO DE URÂNIO**

**Humberto Gracher Riella**

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre –  
Área Tecnologia Nuclear" – Orientador Dr. Claudio  
Rodrigues. Apresentada e defendida em 26 de Ju-  
nho de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO - BRASIL**

**Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA**

**INIS Categories and descriptors**

**B11**

**Uranium dioxide**

**Fuel pellets**

**Gas analysis**

---

**Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.**

## SUMÁRIO

Página

### CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – Objetivo .....	2
1.2 – Importância da análise quantitativa de gases residuais em pastilhas de $UO_2$ .....	2
1.3 – Considerações sobre a análise quantitativa de gases residuais em pastilhas de $UO_2$ .....	3
1.4 – Métodos de análise quantitativa de gases residuais em óxidos e ligas metálicas .....	3
1.5 – Processos de aquecimento das pastilhas de dióxido de urânio para a análise de gases .....	5
1.6 – Considerações sobre gases residuais em pastilhas de dióxido de urânio .....	6

### CAPÍTULO II

SISTEMA EXPERIMENTAL PARA A MEDIDA DOS GASES RESIDUAIS EM PASTILHAS DE $UO_2$ .....	8
II.1 – Descrição do sistema .....	8
II.2 – Unidade de vácuo principal .....	24
II.3 – Sistema ótico .....	25
II.4 – Procedimentos operacionais .....	25
II.5 – Determinação da quantidade de gases residuais no sistema – medida do “branco” .....	26
II.6 – Preparação de amostras .....	26
II.7 – Calibração do bulbo de colata de gases .....	27
II.8 – Limite de detecção .....	28

### CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	28
III.1 – Resultados obtidos na análise de pastilhas de $UO_2$ do lote nº 1 .....	30
III.2 – Resultados obtidos na análise de pastilhas de $UO_2$ do lote nº 2 .....	34

### CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES .....	37
------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41
----------------------------------	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Sistema de análise das pastilhas de $UO_2$ .....	9
Figura 1.1 – Vista geral do sistema de análise de gases residuais em pastilhas de $UO_2$ .....	11
Figura 2 – Unidade de extração de gases .....	12
Figura 2.1 – Fotografia da parte superior da unidade de degaseificação das pastilhas de $UO_2$ .	13
Figura 2.2 – Sistema de refrigeração do tubo de quartzo .....	14
Figura 3 – Sistema de carregamento das pastilhas .....	16
Figura 4 – Sistema de descarregamento das pastilhas .....	17
Figura 5 – Sistema de descarregamento das pastilhas – Vista lateral e superior .....	19
Figura 6 – Unidade de medida dos gases .....	21
Figura 6.1 – Vista geral da unidade analítica .....	22
Figura 7 – Circuito elétrico para controle automático da bomba Toepler .....	23

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Página
Gráfico 1 – Taxa de dos gases em função do tempo de aquecimento na pastilha de $UO_2$ do lote nº 1 .....	39
Gráfico 2 – Taxa de liberação dos gases em função do tempo de aquecimento na pastilha de $UO_2$ do lote nº 2 .....	40

# DETERMINAÇÃO DE GASES RESIDUAIS EM PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO

Humberto Gracher Riella

## RESUMO

~~Este trabalho descreve~~ basicamente a determinação de pequenas quantidades de gases residuais, exceto água, em pastilhas de dióxido de urânio ( $UO_2$ ), grau cerâmico, utilizando o método de extração a vácuo, em altas temperaturas.

~~Até oito (08) pastilhas de  $UO_2$  podem ser analisadas sequencialmente.~~ Após ser evacuado todo o sistema – unidade de desgasificação, unidade de transferência e unidade analítica – até uma pressão inferior a  $10^{-3}$  mm Hg, as pastilhas previamente pesadas são transferidas para o interior da unidade de desgasificação. Uma pastilha de  $UO_2$  é introduzida num cadinho de Platina Rhódio e aquecida a  $1600^\circ C$ , durante um intervalo de tempo de 30 minutos. Os gases liberados na pastilha são imediatamente bombeados da região de aquecimento e passam através de um "trap" resfriado a uma temperatura de  $-95^\circ C$ . O vapor d'água e os gases condensáveis nesta temperatura são retidos, sendo transferidos para a unidade analítica somente os gases não condensáveis nestas condições de temperatura e pressão. Estes gases são bombeados para um bulbo de coleta de gases com volume previamente calibrado. A temperatura e a pressão total destes gases são determinadas. ~~Um~~ medidor do tipo McLeod é utilizado para a medida da pressão total dos gases.

Conhecendo-se o volume, a temperatura e a pressão destes gases, pode-se facilmente determinar a quantidade total dos gases residuais em pastilhas de  $UO_2$ , por meio da equação dos gases ideais.

Uma medida do "branco" de todo o sistema é realizada anteriormente à análise de um grupo (normalmente 8 amostras) de pastilhas. O cadinho sem a pastilha é aquecido a  $1700^\circ C$ , durante 30 minutos; a temperatura e a pressão total dos gases liberados são determinadas.

As análises de dois lotes de pastilhas de  $UO_2$  (14 amostras) indicaram uma quantidade média de gases de  $0,06 \text{ cm}^3/\text{g } UO_2$ , nas Condições Normais de Temperatura e Pressão. A sensibilidade do método de extração a vácuo, em altas temperaturas, implantado no Instituto de Energia Atômica é de  $0,03 \text{ cm}^3/\text{g } UO_2$  (CNTP) e o tempo necessário para a análise de oito (08) pastilhas é de, aproximadamente, nove (09) horas.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

A crescente evolução da tecnologia nuclear tem evidenciado a importância do controle das especificações estabelecidas para os diferentes tipos de combustíveis nucleares.

No que se refere a composição química e isotópica, o grau e a quantidade das impurezas permissíveis no combustível nuclear têm uma importância ainda mais significativa, pois envolvem considerações de economia de nêutrons.

As possibilidades de utilização dos combustíveis nucleares, mais especificamente das pastilhas de dióxido de urânio, sob condições extremas de temperaturas ou solicitações mecânicas, requerem cada vez mais intensamente o estabelecimento de controles mais rígidos e precisos para a determinação de impurezas, mesmo a nível de traços.

No ciclo do combustível nuclear de reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor), a fabricação de pastilhas de  $UO_2$ , grau cerâmico, tem-se constituído numa operação que requer volumosos investimentos e que consome quantidades consideráveis de matéria prima. O aprimoramento dos métodos de controle da qualidade dos processos e produto final visa atender não só a uma minimização na probabilidade de ocorrer falhas nos elementos combustíveis, como também possibilita uma otimização dos gastos e uma utilização racional da matéria prima.

### 1.1 – Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo a análise de gases residuais em pastilhas de  $UO_2$ , pelo método de extração a vácuo em altas temperaturas.

Este trabalho faz parte de um programa global de caracterização das especificações de pastilhas de dióxido de urânio, combustível nuclear de reatores do tipo PWR.

O método implantado no Instituto de Energia Atômica segue as normas estabelecidas pela ASTM (American Society for Testing Materials) – designação: C 696 – 72 – <sup>(38)</sup>. Por estas normas, o volume máximo de gases residuais em pastilhas de  $UO_2$  é  $0,09 \text{ cm}^3/\text{g } UO_2$  nas Condições Normais de Temperatura e Pressão. A sensibilidade requerida é de  $0,01 \text{ cm}^3/\text{g } UO_2$  (CNTPI).

Todo o sistema foi cuidadosamente projetado, com a finalidade de solucionar uma série de problemas analíticos compatíveis com sua finalidade básica: simplicidade de operação, mínimos problemas de manutenção e rapidez nas análises.

### 1.2 – Importância da Análise Quantitativa de Gases Residuais em Pastilhas de $UO_2$

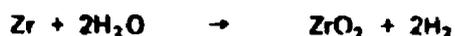
Durante as várias fases da fabricação das pastilhas de dióxido de urânio, há possibilidade de retenção de pequenas quantidades de voláteis, a saber: hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

Essas pastilhas, quando utilizadas como combustível nuclear em reatores do tipo PWR, são submetidas a altas temperaturas de operação, possibilitando dessa maneira a liberação dos gases ocultos, causando um aumento da pressão interna no elemento combustível e, conseqüentemente, a possibilidade da ocorrência de trincas ou obstrução nos tubos de refrigeração.

Além dos gases mencionados, as pastilhas de dióxido de urânio podem apresentar traços de nitritos, resultantes do processo de fabricação do pó de  $UO_2$ . Os nitritos não estequiométricos, em altas temperaturas, podem decompor-se produzindo mononitretos de urânio (UN), com a liberação de nitrogênio e ocasionando a nitração do encamisamento com a subseqüente deterioração de suas propriedades mecânicas.

No reatores do tipo PWR, o material usado para o encamisamento dos combustíveis nucleares é uma liga conhecida comercialmente como "Zircaloy", à base de Zircônio.

As alterações das propriedades mecânicas nessa liga são conseqüência de reações que podem ocorrer entre o Zircônio e os gases liberados pelo combustível nuclear em altas temperaturas, a saber:



### 7.3 – Considerações sobre a Análise Quantitativa de Gases Residuais em Pastilhas de $UO_2$

As normas para o controle da especificação relativa aos gases residuais em pastilhas de dióxido de urânio, usado como combustível nuclear em reatores PWR, estabelecem uma quantidade limite de  $0,09 \text{ cm}^3/\text{g } UO_2$  (CNTP)<sup>(38)</sup>. Dessa maneira, é importante que o fabricante disponha de um método de análise de gases com uma precisão suficiente para a determinação de concentrações dessa ordem de grandeza.

O método deve ser aplicável tanto na verificação da qualidade final do produto como também nas fases intermediárias de produção e apresentar as seguintes condições básicas:

- a) rapidez: o resultado da análise deve ser conhecido no menor espaço de tempo possível;
- b) sensibilidade: para pastilhas de  $UO_2$  tipo PWR recomenda-se uma sensibilidade ao nível de  $0,01 \text{ cm}^3/\text{g } UO_2$  (CNTP)<sup>(7)</sup>;
- c) precisão: um desvio-padrão relativo da ordem de 7% nas medidas da pressão total dos gases é aceitável. Dependendo do tipo de aplicação do produto final, uma melhor precisão pode ser necessária<sup>(7)</sup>;
- d) reprodutibilidade: este fator é importante, pois representa a exatidão do método de análise, com conseqüências no controle da qualidade do processo de fabricação das pastilhas de dióxido de urânio;
- e) representabilidade: o resultado da análise deve corresponder ao verdadeiro teor médio de gases presente nas análises.

### 1.4 – Métodos de Análise Quantitativa de Gases Residuais em Óxidos e Ligas Metálicas

São numerosas as técnicas e equipamentos empregados para as análises quantitativas de impurezas gasosas em óxidos e ligas metálicas. A escolha de qualquer uma das técnicas depende de diversos critérios de seleção e os mais significativos são: espécies de impurezas a analisar, sensibilidade, limites de aplicação, rapidez, versatilidade e precisão.

Entre os métodos clássicos convencionalmente empregados para a análise quantitativa de gases, podemos considerar os principais<sup>(28)</sup>:

- extração por via química;
- fusão a vácuo;
- fusão e arraste com um gás;
- extração a vácuo, em altas temperaturas.

Nesses métodos, o procedimento para a medida da pressão total dos gases está diretamente relacionada com a sensibilidade e rapidez com que se desejam os resultados.

– Extração por via química:

O método de extração por via química consiste em atacar o metal com um reativo adequado que libere o gás a determinar, cuja pressão é posteriormente medida. Este procedimento é comumente utilizado em análises metalúrgicas.

– Fusão a vácuo:

A análise quantitativa de impurezas gasosas em metais ferrosos e posteriormente em não ferrosos por fusão a vácuo, foi aplicada com êxito por Sloman e colaboradores<sup>(34)</sup> em 1945. Este método adquiriu rapidamente uma importância extraordinária, sendo atualmente universalmente aceito como o método mais versátil e preciso para análise de gases em metais.

O método de fusão a vácuo consiste na decomposição térmica de óxidos metálicos e possivelmente dos nitretos, num cadinho de grafita, originando monóxido de carbono e nitrogênio, respectivamente. O desprendimento do gás hidrogênio é função exclusivamente da temperatura alcançada e do grau de vácuo existente.

As principais reações que ocorrem no processo são:



onde M representa o metal. Estas reações devem ocorrer num "banho" de metal líquido, de tal maneira que o carbono mantenha um contato íntimo com os óxidos e nitretos.

Amostras de 10 – 15g são introduzidas no cadinho contendo um "banho" de ferro ou platina e o conjunto é aquecido a vácuo. Os gases liberados são transferidos para um bulbo de coleta de gases, com volume previamente conhecido, e a pressão dos gases é medida por meio de um medidor McLeod.

Este método não é eficiente para a análise de materiais nucleares como, por exemplo, dióxido de urânio, pois esses materiais apresentam normalmente alto ponto de fusão, possibilitando a ocorrência de volatilização do material do "banho" (ferro ou platina), que, ao se condensar na região superior do cadinho, pode absorver os gases liberados na amostra.

– Fusão e arraste com um gás:

Esta técnica consiste basicamente na fusão da amostra e arraste dos gases liberados por meio de um gás auxiliar, muito utilizada para a análise quantitativa de oxigênio em metais. O método apresenta grande vantagem em relação ao de fusão a vácuo, pois não necessita de uma unidade de vácuo para a transferência dos gases liberados da unidade de degaseificação para a unidade analítica.

A amostra é fundida num "banho" de um metal no interior de um cadinho, também de grafita. O oxigênio liberado na amostra é transformado em monóxido de carbono pela grafita, e arrastado por uma corrente de argônio através do reativo de "Shutze", onde é oxidado a dióxido de carbono e, posteriormente, condensado num "trap". A pressão do oxigênio é medida num micromanômetro.

– Extração a vácuo, em altas temperaturas<sup>(1)</sup>:

A determinação da quantidade de produtos voláteis, exceto vapor d'água, em óxidos ou ligas metálicas por meio do método de extração a vácuo, em altas temperaturas, baseia-se no aquecimento da amostra à temperatura da ordem de 1600°C, em alto vácuo – pressões inferiores a  $10^{-5}$  mm Hg.

Este método consiste basicamente de três unidades: unidade de desgaseificação da amostra, unidade de transferência e desumidificação dos gases liberados na amostra e, finalmente, a unidade analítica. Na unidade de desgaseificação, a amostra é aquecida indutivamente num cadinho de grafita, Platina-Rhódio ou Tungstênio. Os gases liberados na amostra são bombeados através de um "trap", para retenção do vapor d'água presente na mistura gasosa, por meio de duas bombas de difusão, até a unidade analítica, onde a pressão total e a temperatura dos gases liberados na amostra são determinadas. Conhecido o volume, temperatura e pressão total dos gases liberados na amostra, cujo peso é previamente conhecido, pode-se facilmente calcular a razão do volume dos gases liberados para o peso da amostra. O volume dos gases liberados por unidade de peso da pastilha é calculado considerando os voláteis constituintes como "gases ideais" nas Condições Normais de Temperatura e Pressão.

As bombas de difusão para a transferência dos gases liberados na amostra devem apresentar alta velocidade de bombeamento e conservar sua eficiência mesmo em pressões moderadas.

A unidade analítica deve ser razoavelmente compacta e operar independentemente das outras unidades constituintes do sistema.

Por meio deste método, pode-se determinar a quantidade de gases liberados num óxido metálico como, por exemplo,  $UO_2$  num intervalo de tempo de aproximadamente uma (01) hora.

### 1.5 – Processos de Aquecimento das Pastilhas de Dióxido de Urânio para a Análise de Gases Residuais

O aquecimento das pastilhas de dióxido de urânio no método de extração a vácuo pode ser realizado de duas maneiras: aquecimento ôhmico, utilizando fornos resistivos, e aquecimento indutivo, utilizando geradores de rádio-freqüência.

A utilização do processo ôhmico de aquecimento é simples e de uma maneira geral requer menores investimentos. Para uma mesma quantidade de energia, o custo do aquecimento resistivo é aproximadamente metade do aquecimento indutivo.

Fornos resistivos podem ser operados em temperaturas de 1800 – 2000°C, utilizando eletrodos de molibdênio. Com eletrodos de grafita, essa temperatura limite pode ser estendida até 2200°C.

Apesar das aparentes vantagens do aquecimento ôhmico, tem sido mais utilizado para a extração de gases oclusos em pastilhas de  $UO_2$  o aquecimento indutivo<sup>(26)</sup>. Com esse processo, o aquecimento e o resfriamento são mais rápidos, a contaminação devida aos gases residuais dos materiais envolvidos é sensivelmente menor, pois a quantidade de materiais a ser aquecido durante o processo de desgaseificação das pastilhas é menor do que no aquecimento resistivo. Temperaturas próximas a 2800°C podem ser obtidas com o aquecimento indutivo.

O dimensionamento das bobinas de indução é muito importante, pois, para uma máxima eficiência de aquecimento, o material deve ser totalmente envolvido pelas bobinas. O comprimento das bobinas deve ser tal que a altura do conjunto das espiras deve ser, pelo menos, duas vezes a altura do material a ser aquecido. Para a obtenção de maior número de voltas por unidade de altura, para uma mesma área específica, os condutores devem apresentar uma seção reta retangular e não cilíndrica.

Idealmente, a corrente em rádio-freqüência nos condutores deve ser conduzida somente pela camada externa, com a finalidade de diminuir as grandes perdas elétricas. Portanto, a espessura dos condutores deve ser maior do que um valor mínimo, que é função da freqüência da corrente.

Normalmente, o material usado na fabricação dos condutores para o aquecimento indutivo é o cobre. Os condutores são inicialmente limpos com imersão em ácido e, em seguida, recobertos com um material isolante elétrico, na maioria das vezes o Politetrafluoretileno – Teflon.

A frequência do campo de indução pode ser variada num intervalo muito extenso, dependendo do material a ser aquecido e da temperatura desejada. Frequências de 3 – 10 kHz, 100 – 150 kHz ou maior, podem ser obtidas com um conjunto de motor gerador e oscilador de tubo eletrônico, respectivamente.

O uso de altas frequências como, por exemplo, 450 kHz, resulta na indução de correntes na própria amostra, ocasionando um aumento da temperatura e, portanto, maior velocidade na extração de gases residuais em metais.

A utilização de geradores de indução para extração de gases apresenta uma série de vantagens, a saber, rápido aquecimento e resfriamento da amostra, baixa taxa de desgaseificação dos materiais estruturais do sistema e aquecimento uniforme da amostra. Mas todos os parâmetros referentes ao acoplamento amostra e bobinas devem ser previamente dimensionados, objetivando minimizar os custos de operação e, principalmente, aumentar o fator segurança na operação do sistema.

A escolha da frequência ideal para o aquecimento de uma amostra está intrinsecamente relacionada à temperatura de aquecimento desejada, às dimensões e composição química do cadinho utilizado. A magnitude da frequência está também relacionada com a profundidade de aquecimento.

Para a extração de gases em metais, utilizando aquecimento indutivo, geralmente são usados cadinhos de tungstênio, grafita ou ligas resistentes a altas temperaturas como, por exemplo, Platina-Rhódio (90–10%). A utilização do tungstênio apresenta uma grande vantagem devido ao seu alto ponto de fusão, mas um fator inconveniente de grande importância consiste na alta reatividade com vapor d'água, produzindo hidrogênio. Portanto, a utilização do cadinho de tungstênio está condicionada a uma rápida transferência dos gases liberados na amostra da unidade de desgaseificação.

O cadinho de grafita apresenta um fator inconveniente com relação a baixa taxa de desgaseificação, mas, por outro lado, sendo um material de alto ponto de fusão e alta resistividade elétrica, facilita a utilização de geradores de indução de potência relativamente baixa. Geradores de 1,5 – 2 kW são suficientes para se obter uma temperatura próxima a 1700°C, num cadinho de grafita de seção reta 30 x 30mm.

Com relação ao cadinho de Platina-Rhódio (90–10%) existem vários fatores satisfatórios na sua utilização como, por exemplo, baixa reatividade química, principalmente em relação ao hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e vapor d'água, e alta taxa de desgaseificação. Contudo, um fator inconveniente é seu baixo ponto de fusão, próximo a 1970°C. Esse fator torna-se importante no caso do aquecimento de pastilhas de UO<sub>2</sub>, pois a temperatura utilizada é de aproximadamente 1700°C.

#### 1.6 – Considerações Sobre Gases Residuais em Pastilhas de UO<sub>2</sub>

O processo de fabricação das pastilhas de dióxido de urânio utilizando como matéria prima UO<sub>2</sub> na forma de pó condicionado – homogeneizado e de granulometria uniforme, consiste basicamente de três fases:

- compactação;
- sinterização;
- retificação (quando necessário).

O processo de compactação influi diretamente na oclusão de produtos voláteis nas pastilhas de  $UO_2$ , porque este processo é efetuado numa prensa hidráulica-mecânica, com matriz flutuante, por dupla ação e com alimentação baseada na lei da gravidade.

No caso de não haver uma distribuição granulométrica uniforme de dióxido de urânio na forma de pó, com o processo de compactação pode resultar no aparecimento de poros internos nas pastilhas que, dificilmente, serão fechados no processo de sinterização. Também pode ocorrer a oclusão de produtos voláteis nas pastilhas de dióxido de urânio, quando em contato com a atmosfera, devido à adsorção química e física, à formação de soluções gasosas internamente. As reações de adsorção são restringidas à superfície e, pelo menos, dois elementos gasosos são normalmente adsorvidos como, por exemplo, nitrogênio e oxigênio da atmosfera, ou vapor d'água. Na adsorção física, as moléculas são adsorvidas fracamente por forças físicas (Van der Waals), quando as condições de temperatura e pressão são favoráveis. A espessura da camada adsorvida é limitada com uma quantidade de gás atmosférico, sendo proporcional à área da superfície específica da pastilha. O processo de adsorção é reversível e o calor exotérmico é baixo, normalmente menor do que 5 kcal/mol. Gases atmosféricos que são adsorvidos fisicamente na superfície podem ser removidos por redução da pressão e o processo pode ser acelerado com o aumento da temperatura.

A presença de gases oclusos no combustível nuclear especificamente em pastilhas de  $UO_2$  é bastante crítica e afeta diretamente a performance do elemento combustível no reator. Os gases liberados do combustível nuclear em altas temperaturas podem reagir com o zircônio, constituinte básico do encamisamento e, conseqüentemente, reduzir a sua ductilidade. Um fator importante refere-se a um teor d'água nas pastilhas de dióxido de urânio superior a  $50\mu\text{g H}_2\text{O/g UO}_2$  <sup>(8)</sup>, pois o vapor d'água nas temperaturas de operação do reator reage com o zircônio, resultando na formação de dióxido de zircônio e na liberação de hidrogênio. Portanto, o controle do teor de água no combustível nuclear é duplamente importante, porque a reação produz sérias alterações mecânicas no encamisamento e, paralelamente, aumenta a pressão interna no elemento combustível.

Também é desejável efetuar a degaseificação das pastilhas de dióxido de urânio, precedente ao processo de encamisamento, com o objetivo de manter a alta pressão parcial do gás hélio no interior do elemento combustível, por considerações de transferência de calor.

Uma concentração de carbono superior a 100 ppm nas pastilhas de dióxido de urânio <sup>(8)</sup> é um fator de alta importância na análise quantitativa de gases residuais pelo método de extração a vácuo, em altas temperaturas. Nesse método, a pastilha de  $UO_2$  é aquecida até  $1650^\circ\text{C}$  e o oxigênio liberado pode reagir com o carbono, resultando na formação de monóxido de carbono (CO) e, conseqüentemente, podendo ocorrer um desvio do valor real da quantidade de gases liberados pelas pastilhas de  $UO_2$ . A presença do carbono pode ser conseqüência de vários fatores:

- a) traços de diluentes, comumente utilizados, como os fosfatos de n-butila, nas diversas fases de fabricação do óxido de urânio ( $U_3O_8$ );
- b) aglomerantes, como parafina, utilizados no dióxido de urânio, numa etapa precedente à compactação;
- c) lubrificantes, como estearato de zinco, normalmente usados no processo de compactação das pastilhas de dióxido de urânio;
- d) contaminação devido à queima do óleo combustível nos fornos de calcinação do óxido de urânio ( $U_3O_8$ );
- e) contaminação com produtos químicos anticorrosivos ou inibidores de corrosão, devido à água de refrigeração.

No que se refere à presença de hidrogênio, como um dos gases oclusos nas pastilhas de dióxido de urânio, sua principal fonte é a adsorção de vapor d'água do ar atmosférico na superfície das pastilhas. Mas também devem ser considerados os processos de adsorção de hidrogênio molecular do ar atmosférico e do forno de sinterização. Normalmente, o processo de sinterização das pastilhas de  $UO_2$  é feito numa atmosfera composta de uma mistura de hidrogênio e nitrogênio. Estes fatores devem ser considerados para a determinação das condições de armazenamento e manuseio do combustível nuclear. O nitrogênio provém normalmente dos processos de adsorção do forno de sinterização das pastilhas de dióxido de urânio. A possível contaminação da pastilha de  $UO_2$  com nitreto de urânio (UN) não afeta diretamente a análise quantitativa de nitrogênio, pelo método de extração a vácuo, em altas temperaturas, pois a decomposição do nitreto de urânio somente ocorre em temperaturas superiores a  $2100^\circ C$ <sup>(34)</sup> e as pastilhas de  $UO_2$  no presente método, são aquecidas até  $1650^\circ C$ .

A seguir estão relacionadas as equações de energia-livre dos óxidos, nitretos e carbetos de urânio.

Esses dados são importantes na determinação da temperatura de aquecimento das pastilhas de  $UO_2$  no método de extração a vácuo, em altas temperaturas.

#### Equações da Energia-Livre<sup>(34)</sup>

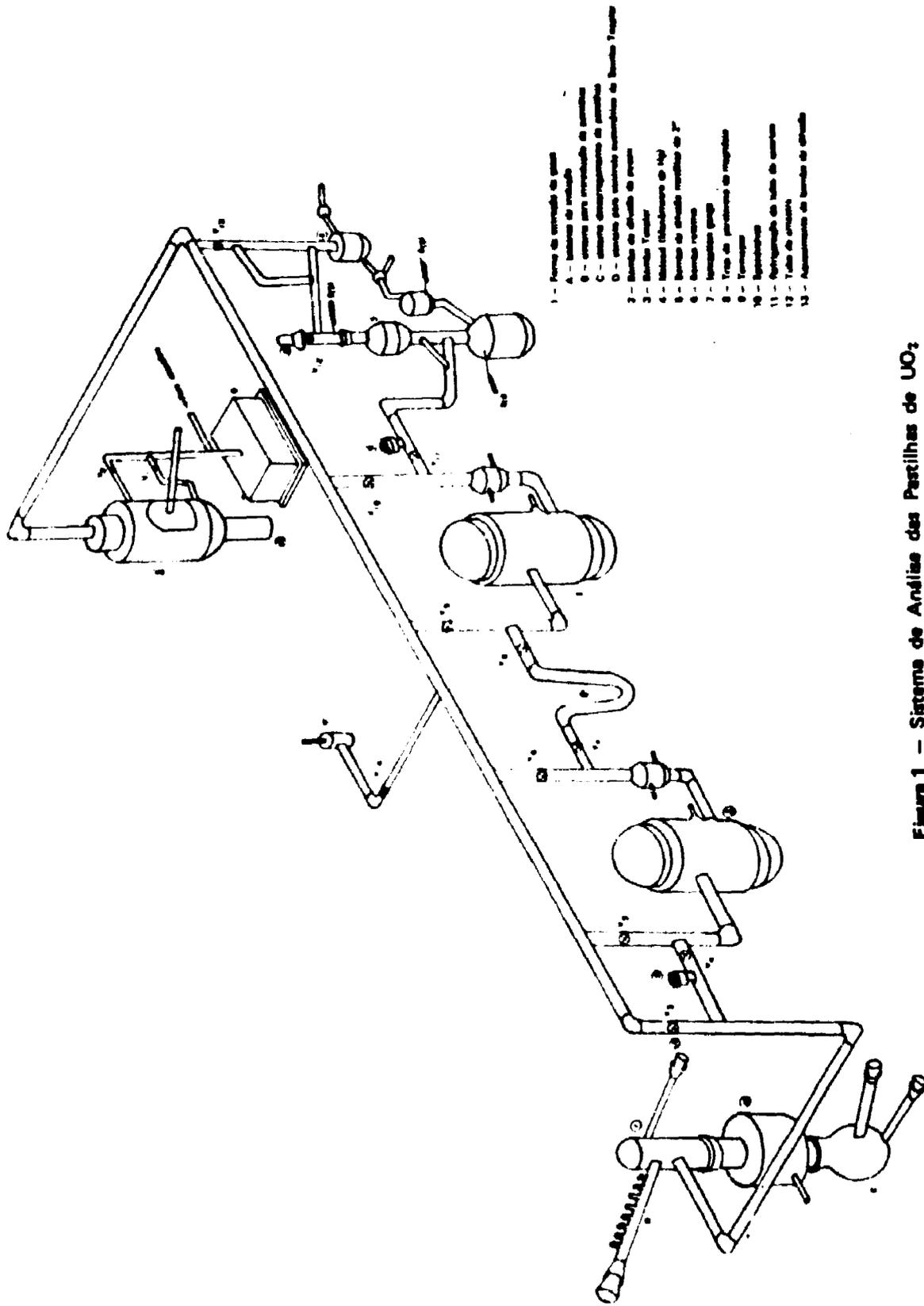
REAÇÃO	$\Delta G$ , em cal	Exatidão, em $\pm$ kg - Cal	Temperatura, em $^\circ K$
A. Óxidos com Carbono $1/2(UO_2)_s + (C)_g = 1/2(U)_g + (CO)_g$	105.000-42,2 T	7	1800 - 2200
B. Nitretos $2(UN)_g = 2(U)_g + (N_2)_g$	142.500-46,4 T	9	1800 - 2200
C. Carbetos $(U)_g + (C)_g = (UC_2)_g$	-43.800- 6,7 T	9	1500 - 2000
D. Óxidos e Carbetos $1/2(UO_2)_g + 2(C)_g = 1/2(UC_2)_g + (CO)_g$	83.100-38,85T	12	1800 - 2000

## CAPÍTULO II

### SISTEMA EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DOS GASES RESIDUAIS EM PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO

#### II.1 - Descrição do Sistema

O sistema implantado no I.E.A., para a análise quantitativa de gases residuais em pastilhas de dióxido de urânio, é constituído basicamente de três unidades (Figura 1):



- 1 - Fonte de pressão de gás
- 2 - Painel de controle
- 3 - Manifold para distribuição de gases
- 4 - Cilindro absorvedor de umidade
- 5 - Cilindro absorvedor de partículas
- 6 - Cilindro para amostra oxidada de Boro Trapa
- 7 - Manifold de gás de amostra
- 8 - Manifold Transfer
- 9 - Manifold (Absorvedor de H<sub>2</sub>O)
- 10 - Manifold de amostra oxidada de U
- 11 - Manifold de amostra oxidada de U
- 12 - Manifold de amostra oxidada de U
- 13 - Absorvedor de umidade de gás

Figura 1 - Sistema de Análise das Pastilhas de UO<sub>2</sub>

- a) unidade de desgaseificação das pastilhas;
- b) unidade de transferência e desumidificação dos gases;
- c) unidade de medida da pressão total dos gases.

As três unidades conectadas em série num sistema de alto-vácuo (Figura 1.1).

- a) Unidade de desgaseificação das pastilhas:

Esta unidade consiste basicamente de um tubo de quartzo com dimensões: 50,8mm (2") de diâmetro interno e 170,0mm de comprimento, no qual se acoplam nas partes superior e inferior, por meio de juntas de alto-vácuo nº 50/50, os sistemas de carregamento e descarregamento das pastilhas, respectivamente. A parte central do tubo de quartzo é refrigerada por meio de um condensador de água especialmente construído. Imersas no condensador e envolvendo a região central do tubo de quartzo encontram-se as bobinas do gerador de indução.

Os sistemas de carregamento e descarregamento das pastilhas são de vidro "pyrex" (Figura 2).

São utilizadas bobinas de cobre de 6,35mm (1/4") de diâmetro interno, dentro das quais circula água de refrigeração. As bobinas são revestidas externamente com politetrafluoretileno – Teflon –, que minimiza a probabilidade de ocorrer possíveis descargas elétricas. O revestimento serve também como isolante elétrico, pois as bobinas estão imersas na água do condensador do tubo de quartzo (Figura 2.1).

O gerador de indução utilizado é o modelo Politron I da Indústria de Máquinas Eletrônicas Politron S/A, com 5 kW de potência e 450 kHz de frequência, sendo possível variar a potência em intervalos de 1,5 kW.

O sistema de refrigeração do tubo de quartzo tem a forma de um cubo, de dimensões 200 x 150 x 150mm, construído de polimetacrilato de metila – lucite – e com dutos de entrada e saída de água acoplados às bases inferior e superior, respectivamente. A vazão de 2 litros/minuto é suficiente para assegurar o não superaquecimento das juntas de alto-vácuo, acoplamento tubo de quartzo – sistema de carregamento e descarregamento. Com esse esquema de refrigeração, constatou-se uma temperatura média de 60°C nas juntas de alto-vácuo, para uma temperatura de aproximadamente 1650°C na pastilha de UO<sub>2</sub>, durante um intervalo de tempo de duas (02) horas (Figura 2.2).

O campo eletromagnético das bobinas do gerador de indução deve ser minimizado, pois a ação de alta frequência pode produzir no interior do tubo de quartzo descargas de luz ou a ionização dos gases liberados pela pastilha. Tal ionização pode resultar em adsorção e desadsorção de gases nas paredes do tubo de quartzo, invalidando os resultados. O efeito da ionização é mais pronunciado em sistemas sob pressão no intervalo de  $1 \times 10^{-1}$  –  $5 \times 10^{-2}$  mm Hg, devido à presença de maior quantidade de gases no sistema.

Utilizando pequenas placas de prata, entre as bobinas do gerador de indução e a parede externa do tubo de quartzo, minimiza-se a produção de descargas de luz. Esta minimização é aparentemente causada pela dissipação do campo elétrico numa área maior do tubo de quartzo<sup>(26)</sup>.

Outra maneira interessante de minimizar a descarga de luz, e que foi utilizada neste trabalho, é a imersão das bobinas do gerador de indução que envolvem o tubo de quartzo em água. Isto reduz a intensidade do campo elétrico produzido pelas bobinas de indução para um valor abaixo da intensidade necessária para a ionização dos gases liberados nas pastilhas de dióxido de urânio.

O sistema de carregamento das pastilhas construído de vidro "pyrex" está conectado na parte superior do tubo de quartzo, por meio de uma junta nº 50/50, e contém os mecanismos de sustentação

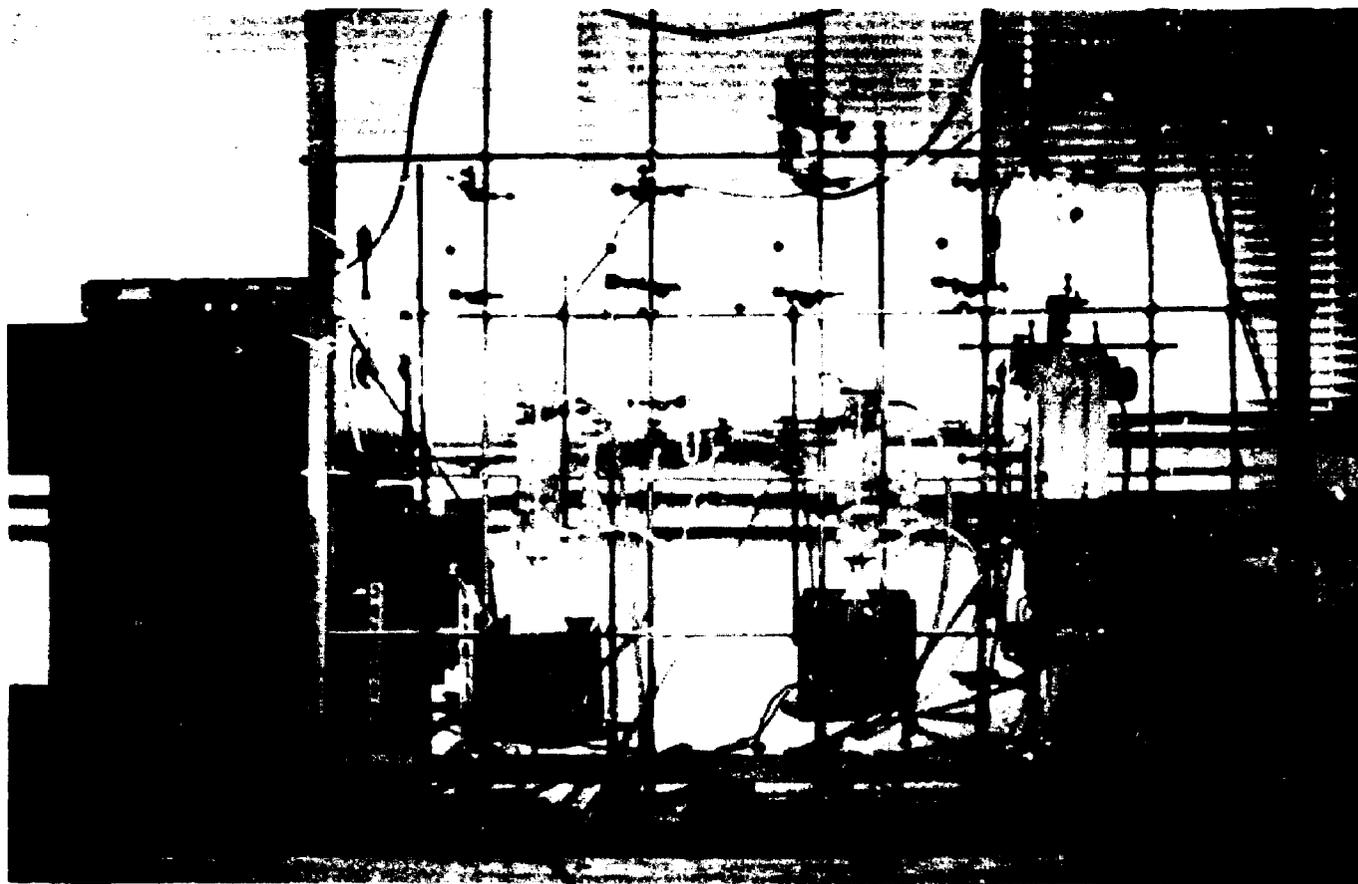


Figura 1.1 -- Vista Geral do Sistema de Análise de Gases Residuais em Pastilhas de Dióxido de Urânio

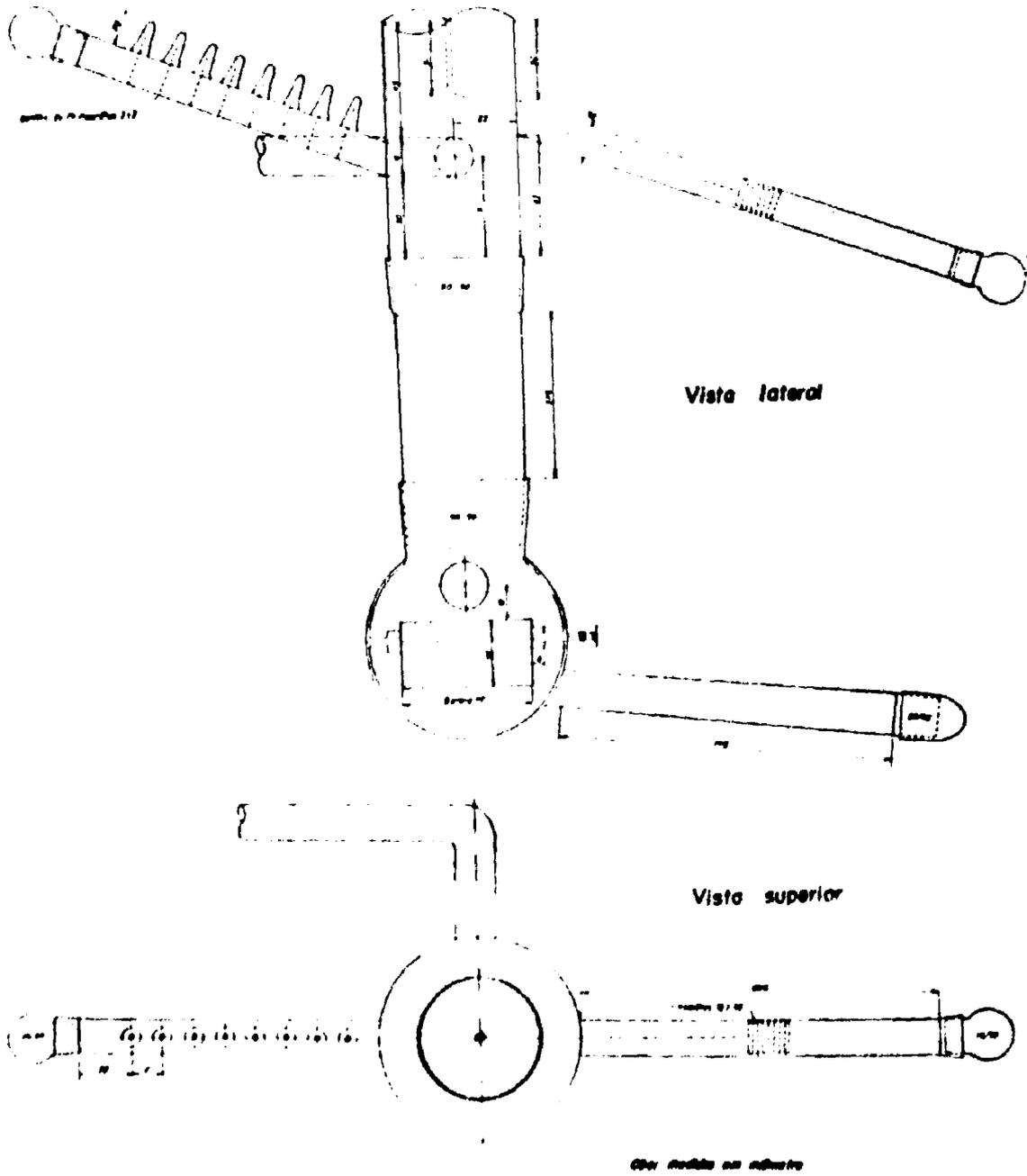
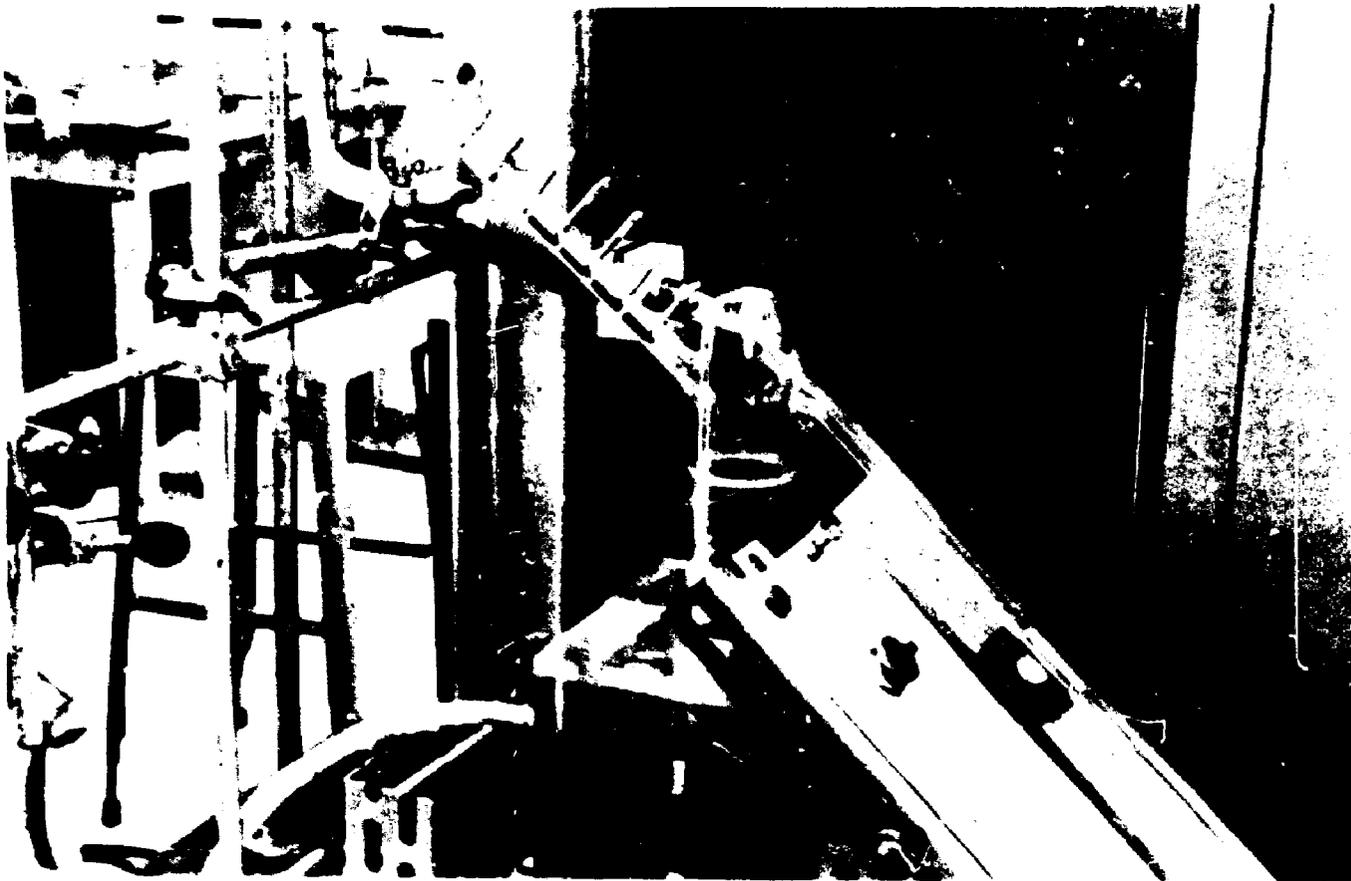


Figura 2 - Unidade de Extração de Gases



**Figura 2.1 – Fotografia da Parte Superior da Unidade de Desgaseificação das Pastilhas de Dióxido de Urânio**

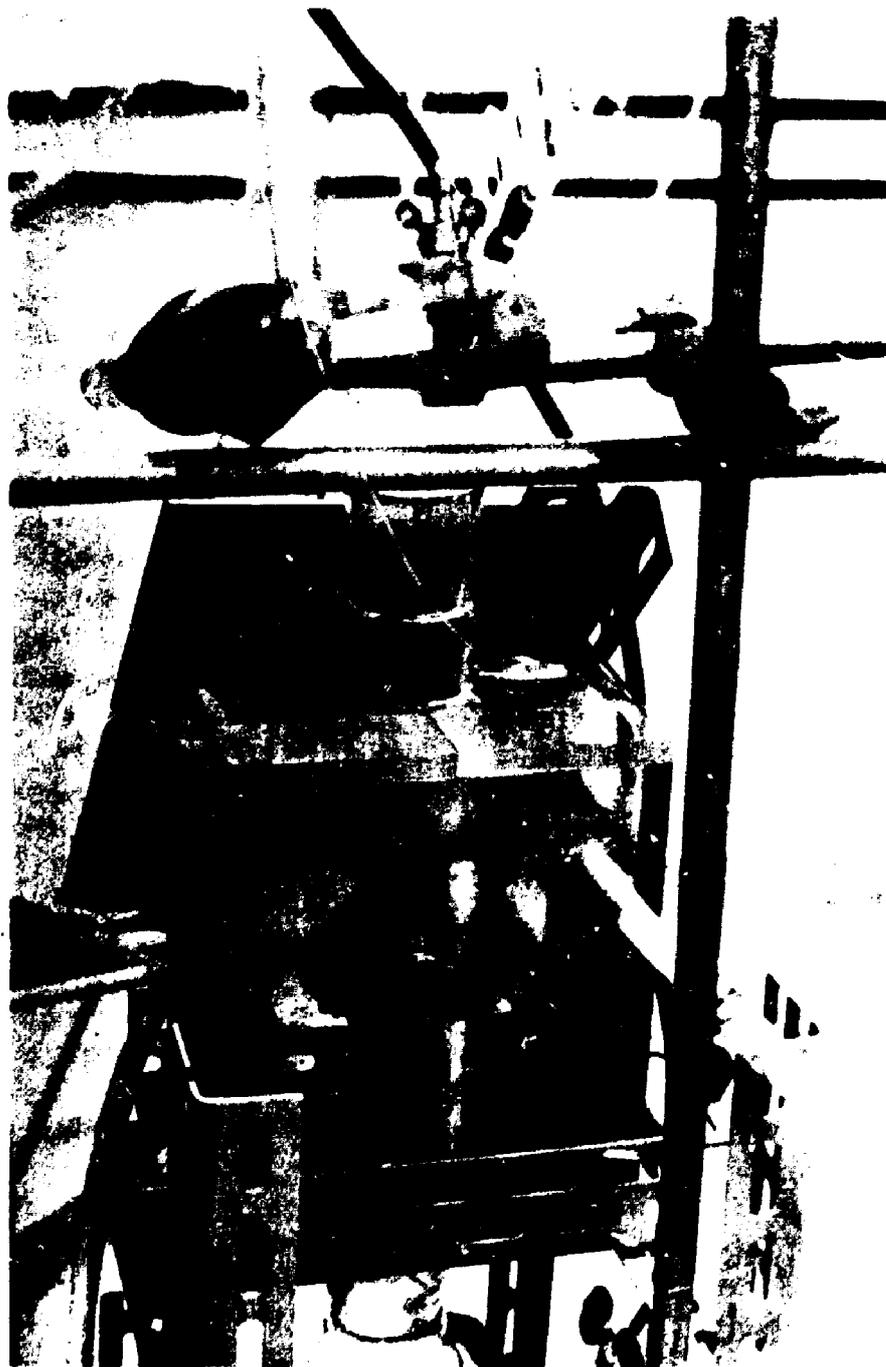


Figura 2.2 -- Sistema de Refrigeração do Tubo de Quartzo

e controle dos movimentos do cadinho da pastilha (Figura 3). Essencialmente, consiste de um tubo principal de 50,0mm de diâmetro interno, com uma das extremidades fechadas, na qual está fixada uma roldana que possibilita direcionar o movimento do cadinho. Na outra extremidade está fixada uma junta nº 50/50, que serve para a conexão com o tubo de quartzo. Na parte lateral do tubo principal, a uma distância de 30,0mm do acoplamento quartzo – "pyrex", está posicionado um tubo de 14,0mm de diâmetro interno e 200,0mm de comprimento com uma inclinação de 45°, que é utilizado para armazenar as pastilhas a serem analisadas. Na outra extremidade desse tubo, uma junta nº 14/35 permite a introdução das pastilhas. Este tubo contém oito (08) seções de 20,0mm de comprimento, separadas por meio de "janelas" de material magnético, Alnico (liga de alumínio-níquel-cobre), com uma seção reta de 3 x 30mm. Essas "janelas" magnéticas podem ser movimentadas na direção perpendicular ao eixo do tubo. As pastilhas armazenadas individualmente nesses compartimentos podem ser transportadas para o cadinho, bastando levantar as respectivas "janelas" que obstruem o deslocamento por gravidade das pastilhas no interior desse tubo.

A pastilha é introduzida no cadinho na posição superior do tubo de quartzo, utilizando o sistema de roldanas já descrito. O cadinho contendo a pastilha é conduzido até a região central do tubo de quartzo, onde o aquecimento indutivo se processa.

O cadinho utilizado é de Platina-Rhódio (90-10%), com seção reta de 30 x 20mm (Jose Pierin – Equipamentos de Platina para Laboratório), e contém uma alça de fio de tungstênio de 1,0mm de diâmetro. Este cadinho está suspenso por um fio de molibdênio de 1,027mm (0,005") de diâmetro, que passa através de uma roldana fixada na parte superior do sistema, em cuja extremidade está soldado um cilindro de material magnético – Alnico – com seção reta de 10 x 40mm. Este cilindro está posicionado no interior de um tubo de 400,0mm de comprimento de 12,0mm de diâmetro interno, conectado ao tubo principal do sistema de carregamento, com uma inclinação de 45°. Com auxílio de um ímã magnético externo a este tubo, pode-se deslocar o cilindro magnético e, portanto, condicionar o movimento vertical do cadinho no interior do sistema. A inclinação do tubo, que contém o cilindro magnético, em relação ao eixo do tubo de quartzo e as dimensões deste cilindro magnético são fatores importantes com relação ao equilíbrio das forças de tração na roldana.

Os sistemas de introdução das pastilhas e de controle dos movimentos do cadinho estão em posições opostas em relação ao eixo do tubo de quartzo.

O fio de sustentação do cadinho deve apresentar dimensões suficientemente pequenas e alta flexibilidade.

As correntes elétricas induzidas no cadinho, devido ao campo magnético das bobinas, são suficientemente altas para produzirem vibrações significantes. A geometria e o tamanho do cadinho condicionam o grau deste efeito. Uma razão diâmetro-profundidade, próxima a 3/2, mostrou ser adequado para a minimização dessas vibrações, evitando dessa maneira a possibilidade de ocorrência de um contato do cadinho com o tubo de quartzo. Este fato é importante, pois o ponto de fusão do cadinho Platina-Rhódio é próximo a 1970°C, e a região do tubo de quartzo envolvida pelas bobinas atinge uma temperatura superior a 2000°C.

A parte inferior do tubo de quartzo está conectada ao sistema de descarregamento e retirada das pastilhas após a análise (Figura 4).

O sistema de descarregamento das pastilhas é constituído de um tubo principal de vidro "pyrex", de 70mm de diâmetro interno, contendo numa das extremidades uma junta de alto-vácuo nº 50/50 para a conexão com o tubo de quartzo, e a outra é fechada. Um tubo cilíndrico de vidro "pyrex" de 21,0mm de diâmetro interno e 100,0mm de comprimento está acoplado com uma inclinação de 45° ao sistema de descarregamento. Na outra extremidade está fixada uma junta de alto-vácuo nº 26/40, para a retirada das pastilhas analisadas. Na parte interna do sistema de descarregamento está fixado um cadinho, com seção reta de 40 x 30mm, de vidro "pyrex", suspenso por meio de dois bastões,



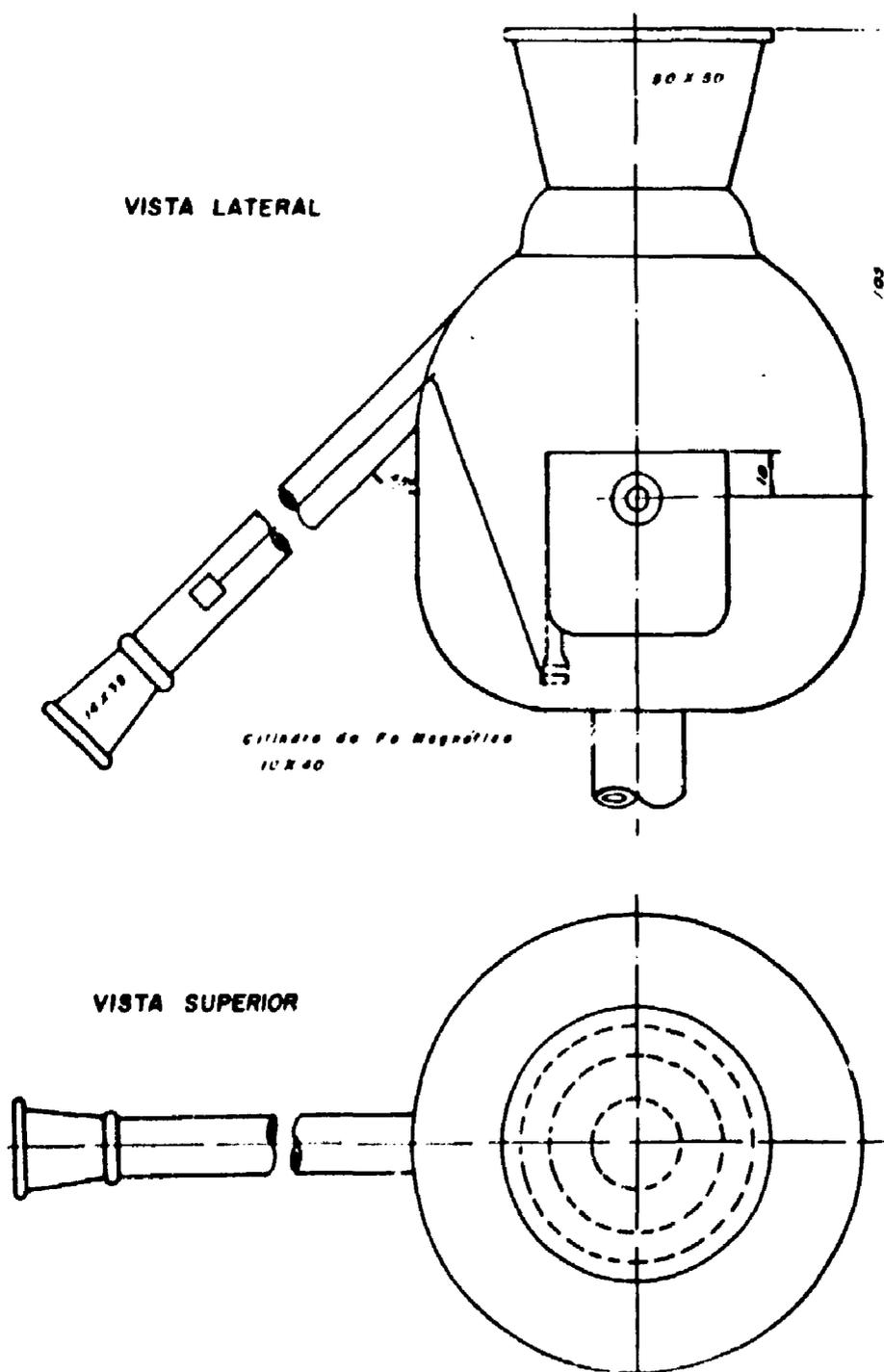


Figura 4 - Sistema de Descarregamento das Pastilhas

também de vidro "pyrex", e conectados diretamente ao sistema. Este cadinho está fixado de tal maneira que possibilita seu movimento em torno de seu eixo de fixação. Um tubo cilíndrico de vidro "pyrex", de 12,mm de diâmetro interno e 200,0mm de comprimento, está conectado no sistema de descarregamento, com uma inclinação de 45°, e no seu interior está posicionado um cilindro magnético com seção reta de 10 x 40mm. Um fio de molibdênio de 1,027mm (0,005") de diâmetro, com uma das extremidades conectada na base inferior do cadinho de "pyrex" e a outra no cilindro magnético, direciona o movimento rotacional do cadinho de vidro "pyrex". Com auxílio de um ímã magnético externo ao sistema de descarregamento, pode-se deslocar o cilindro magnético e, dessa maneira, condicionar o movimento rotacional do cadinho de "pyrex" (Figura 5).

Após a análise, o cadinho de Platina-Rhódio contendo a pastilha é conduzido até o interior do cadinho de "pyrex" por meio do controle magnético na parte superior do tubo de quartzo, e o cadinho de "pyrex" contendo o de Platina-Rhódio é submetido a um movimento rotacional por meio do magnético na parte inferior do tubo de quartzo, resultando no descarregamento da pastilha para a base inferior do sistema de descarregamento.

A combinação dos sistemas de carregamento e descarregamento das pastilhas permite análises sucessivas de até oito (08) pastilhas, sem a necessidade de pressurização da unidade de degaseificação até a pressão atmosférica. As análises sucessivas das pastilhas representam uma grande economia de tempo, permitem a realização das análises em condições mínimas de contaminação e ainda possibilita a determinação da quantidade dos gases residuais presentes no sistema — medida do "branco" — seja realizada apenas uma vez, anterior à análise das oito (08) pastilhas.

#### b) Unidade de transferência e desumidificação dos gases:

Esta unidade é basicamente constituída por duas (02) bombas de difusão de vidro "pyrex" (03 estágios), com fluido de mercúrio e um "trap" imerso numa mistura de gelo seco-acetona.

As bombas de difusão apresentam uma alta velocidade de bombeamento e, dessa maneira, asseguram uma rápida e completa transferência dos gases liberados na unidade de degaseificação para a unidade de medida da pressão total dos gases. Estas bombas estão posicionadas no sistema de análise de tal maneira que a primeira tem a finalidade de transferir rapidamente os gases liberados na unidade de degaseificação para o sistema de desumidificação. Enquanto que a segunda tem a finalidade de transferir os gases do sistema de desumidificação para a unidade de medida da pressão total dos gases.

Para a remoção do vapor d'água presente na mistura gasosa, é utilizado um "trap" imerso numa mistura de gelo seco-acetona. Existem vários meios de absorver vapor d'água de uma mistura gasosa como, por exemplo, absorção em perclorato de magnésio anidro ( $Mg(ClO_4)_2$ )<sup>(17)</sup>, em pentóxido de fósforo, ou utilizando tubos imersos em misturas de gelo seco-tricloroetileno, acetona-etilenoglicol; nitrogênio líquido-etanol ou metanol<sup>(26)</sup>. A mistura gelo seco-acetona atinge uma temperatura média de -95°C, portanto, retém o vapor d'água presente na mistura gasosa, sem reter as constituíntes gasosas não condensáveis nesta temperatura, tais como: hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. A pressão do vapor d'água a -95°C é de aproximadamente  $3 \times 10^{-5}$  mm Hg<sup>(26)</sup>.

O uso de pentóxido de fósforo como material absorvedor apresenta duas desvantagens: a primeira, devido a formação de uma camada fluida de baixa viscosidade na superfície do óxido em pó e, portanto, reduzindo suas propriedades características. A segunda desvantagem refere-se à presença do trióxido de fósforo, que afeta as propriedades do dessecante, através da reação com o vapor d'água, formando fosfito de hidrogênio, que reage com mercúrio, resultando na formação de fosfito de mercúrio e a liberação de hidrogênio. O trióxido de fósforo pode ser convertido a pentóxido de fósforo com aquecimento a 300°C, em atmosfera de ozônio, e o trióxido de fósforo mais volátil pode ser removido por sublimação em corrente de ar seco<sup>(26)</sup>.

O "trap" imerso numa mistura etanol-nitrogênio líquido apresenta alta eficiência na remoção do

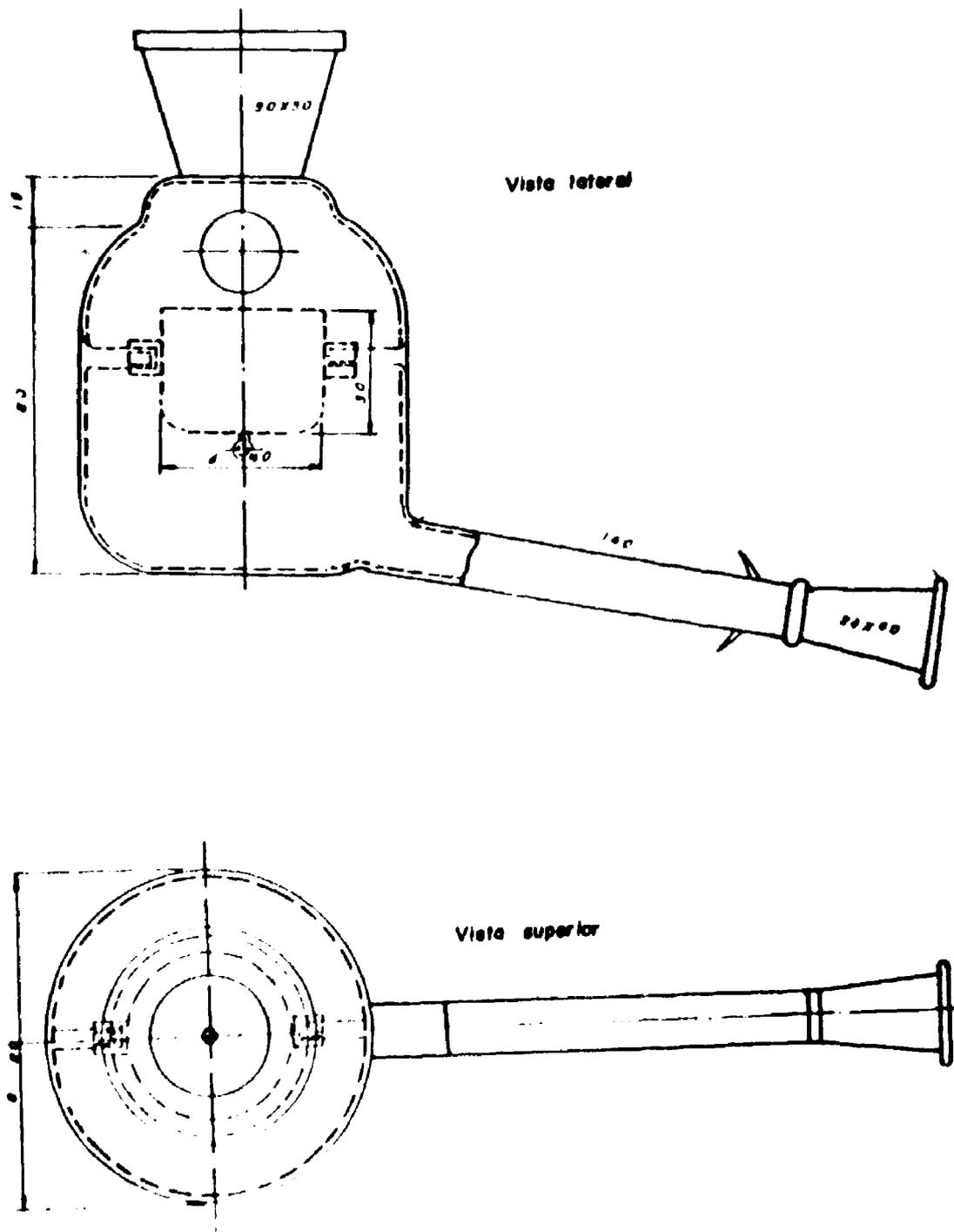


Figura 5 - Sistema de Descarregamento das Pastilhas

vapor d'água em misturas gasosas, porque atinge uma temperatura média de  $-100^{\circ}\text{C}$  e mantém baixa a pressão do vapor de água. Também pode ser utilizada uma mistura de metanol-nitrogênio líquido, cuja temperatura atinge a  $-95^{\circ}\text{C}$ . Um fator importante consiste na quantidade de álcool na mistura, pois a sua expansão resultante da solidificação em baixas temperaturas pode resultar na quebra do frasco de contenção (Dewar).

Todos os "traps" citados anteriormente, resfriados por uma mistura específica, solidificam o vapor d'água de uma mistura gasosa, com eventual aumento na temperatura e, portanto, devem ser realizadas medidas periódicas da temperatura na mistura.

O reagente perclorato de magnésio anidro apresenta alta eficiência de absorção, mas deve apresentar uma granulometria superior a  $840\mu$ , para evitar que pequenas partículas sejam removidas quando sob condições de alto-vácuo, resultando na contaminação do sistema de análise. Este reagente deve ser desgaseificado a  $230^{\circ}\text{C}$  durante uma (01) hora, anteriormente a cada período de análise. Também tem sido usado o perclorato de magnésio anidro, contendo pequena quantidade de permanganato de potássio como indicador, cuja mistura apresenta cor roxa em condições anídricas e marrom escuro quando saturada<sup>(26)</sup>.

#### c) Unidade de medida da pressão total dos gases:

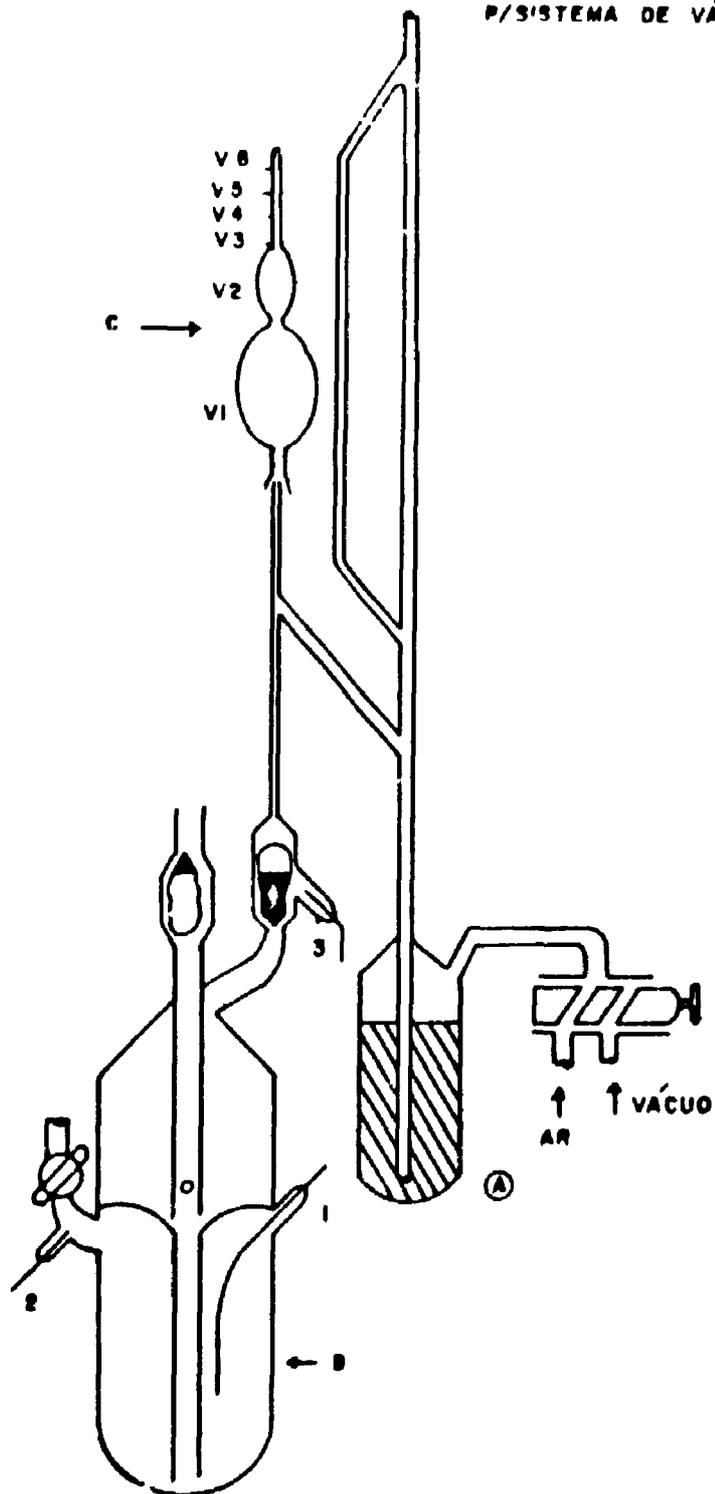
Após a desumidificação dos gases, pela passagem através de um tubo imerso numa mistura de gelo seco-acetona, uma unidade de transferência (segunda bomba de difusão) transfere os gases para a unidade de medida da pressão total dos gases. Esta unidade consiste basicamente de uma bomba Toepler equipada com um bulbo de coleta de gases e um medidor de pressão do tipo McLeod (Figura 6).

A bomba Toepler tem a finalidade de transferir os gases para o bulbo de coleta de gases e não permitir o fluxo no sentido contrário. A base da bomba consiste de um reservatório de mercúrio, com capacidade para  $500\text{ cm}^3$  e conectada ao reservatório uma válvula solenóide que comanda a entrada de ar ou a exaustão, com auxílio de uma bomba de vácuo rotativa. Com a combinação desses efeitos, o mercúrio pode ser elevado e abaixado na bomba Toepler. Os tubos de entrada e saída de gases na bomba Toepler contêm válvulas, que impedem o fluxo do gás no sentido da unidade de medida da pressão total dos gases para a unidade anterior do sistema de análise (Figura 6.1). Os ciclos da bomba Toepler são controlados automaticamente por meio de um sistema elétrico composto de uma válvula solenóide, três eletrodos e dois relês (Figura 7).

A válvula solenóide, do tipo 330E, 220/60Hz, Bürket, apresenta três conexões de 3,0mm de diâmetro interno: a primeira conectada diretamente à bomba Toepler, a segunda, a uma bomba de vácuo rotativa e, finalmente, a terceira, à atmosfera. Os eletrodos de níquel estão posicionados na bomba Toepler de maneira a condicionar os limites máximo e mínimo do nível de mercúrio. Na base superior do reservatório de mercúrio da bomba Toepler, e diretamente opostos, estão os eletrodos que determinam o limite mínimo do nível de mercúrio. Considerando-se o sistema elétrico energizado e o mercúrio no limite de nível mínimo, então o contato entre os dois eletrodos, denotados por 1 e 2, está fechado, pois o mercúrio é condutor de corrente elétrica e conseqüentemente a válvula solenóide é energizada, abrindo-se a conexão para a atmosfera. O terceiro eletrodo, denotado por 3, está posicionado na parte superior da bomba Toepler, no tubo conectado ao bulbo de coleta de gases, precisamente acima da válvula que impede o fluxo dos gases da unidade analítica à anterior. Com a entrada de ar na bomba Toepler, o mercúrio é elevado até o limite de nível máximo, o contato entre os eletrodos 1 e 3 é fechado, resultando a desenergização da válvula solenóide e, automaticamente, é aberta a conexão para a bomba de vácuo.

A eficiência de operação da bomba Toepler depende das dimensões dos tubos de entrada e saída dos gases e do tempo necessário para ser efetuado um ciclo. Normalmente, as bombas Toepler funcionam com tempos de ciclos entre 30 -- 35 segundos e um número de 70 -- 80 ciclos são necessários para a transferência completa dos gases liberados na análise de uma pastilha de dióxido de urânio.

## P/SISTEMA DE VÁCUO



1, 2, 3 - CONTATOS ELÉTRICOS

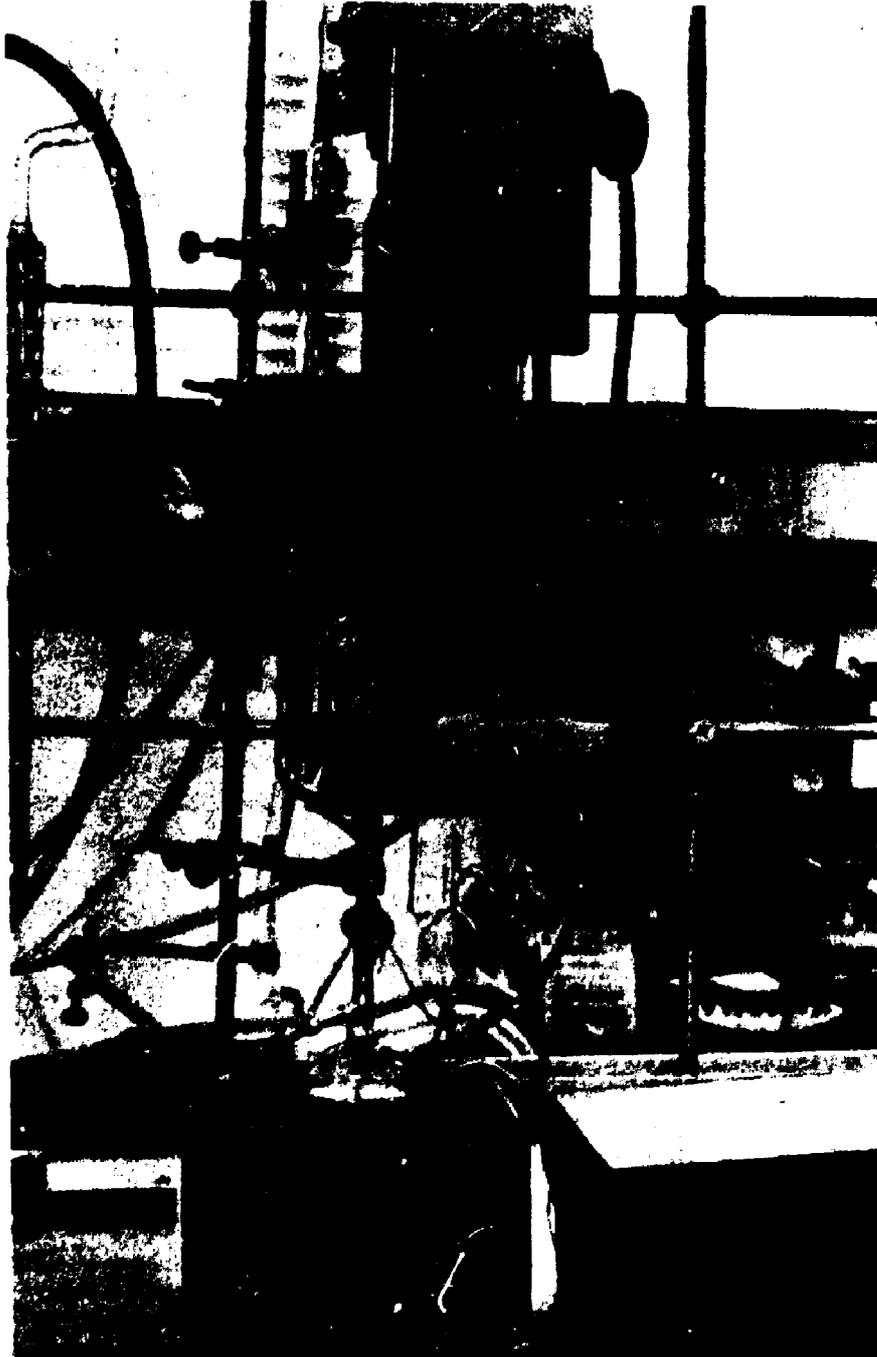
A - RESERVATÓRIO DE MERCÚRIO DO MEDIDOR DO MCLFOD

B - BOMBA TOEPLER

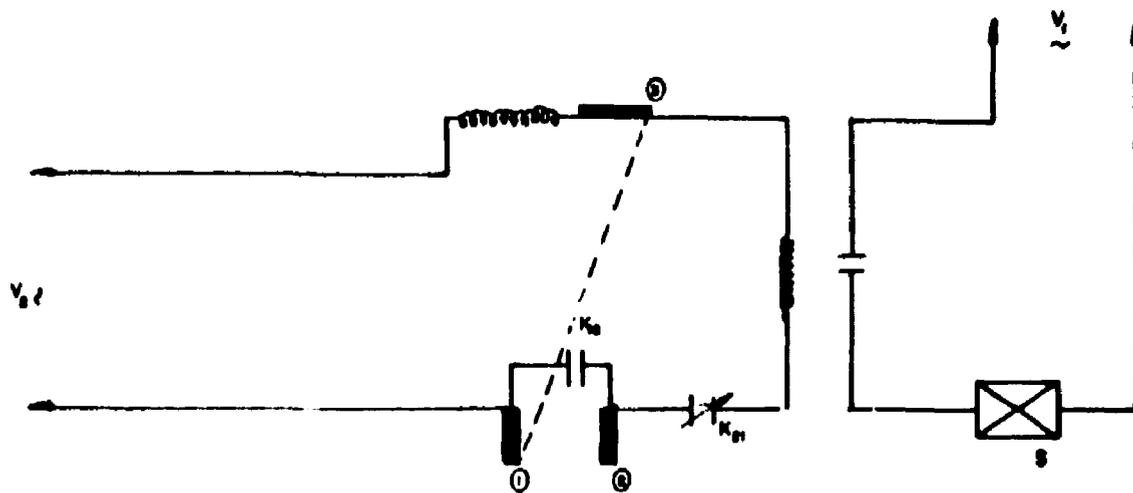
C - BULBA DE COLETA DOS GASES

$V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6$  - VOLUMES CONHECIDOS NO BULBO DE COLETA DOS GASES

Figura 6 - Unidade de Medida dos Gases



**Figura 6.1 – Vista Geral da Unidade Analítica do Sistema**



1, 2, 3 : contactos elétricos

$K_0$  e  $K_1$  : reles

S : válvula solenoide

$V_1$  : tensão 220 V

$V_0$  : tensão 110 V

Figura 7 – Circuito Elétrico para Controle Automático da Bomba Toeplitz

Após a transferência completa dos gases para o bulbo de coleta de gases, determina-se sua pressão total, utilizando um medidor de pressão do tipo McLeod.

O medidor McLeod, usado para a determinação absoluta da pressão total dos gases nos bulbos, cujos volumes são conhecidos, baseia-se no princípio da lei de Boyle e se aplica para medidas de pressões extremamente pequenas, da ordem de  $10^{-5}$  mm Hg.

Uma amostra do gás isolada é reduzida num volume conhecido e, pela equação dos gases ideais, esta redução no volume causa um aumento proporcional na pressão do gás; esse aumento da pressão produzirá uma grande diferença na altura de uma coluna de mercúrio.

O medidor de pressão McLeod utilizado contém um reservatório com  $150,0 \text{ cm}^3$  de mercúrio e é equipado com uma válvula de duas vias, sendo que uma via está conectada a uma bomba de vácuo rotativa e a outra à atmosfera. O nível de mercúrio no tubo capilar de 2,0mm de diâmetro interno é controlado por meio de operações combinadas da válvula de duas vias no reservatório do medidor. Como o medidor está conectado na bomba Toepler através de um tubo capilar, é necessário que, durante a transferência dos gases, o nível de mercúrio permaneça suficientemente alto, de modo a permitir que os gases a serem comprimidos se dirijam ao bulbo de coleta de amostras. Para isto, o mercúrio deve ser elevado num nível que corresponda à metade da altura do tubo capilar.

Após a transferência completa dos gases para o bulbo de coleta de gases, o nível de mercúrio é elevado até o ponto correspondente a um volume conhecido previamente. A diferença dos níveis de mercúrio no bulbo de coleta de gases e no tubo capilar representa a pressão total dos gases coletados.

A precisão na determinação da pressão total dos gases liberados na pastilha de dióxido de urânio depende principalmente de três fatores:

1. da ausência de vapores condensáveis com a compressão;
2. da precisão na leitura, correspondente à diferença dos níveis de mercúrio;
3. da baixa pressão do sistema de análise.

Normalmente, a determinação da diferença de níveis de mercúrio é realizada com auxílio de uma lupa, minimizando dessa maneira o fator de erro de leitura.

## 11.2 – Unidade de Vácuo Principal

A exaustão do sistema de análise é realizada por meio de um sistema de alto-vácuo, constituído por uma bomba de difusão e uma bomba de vácuo rotativa.

A bomba de difusão utilizada é um modelo EM-2 da Edwards, três estágios, com 50,8mm (2") de diâmetro e utilizando como fluido  $75 \text{ cm}^3$  de mercúrio.

A bomba mecânica utilizada é um modelo EI-123/3, da Leybold-Heraeus, com uma velocidade de bombeamento de 100 litros/minuto.

A bomba de difusão está conectada ao sistema de análise por meio de um acoplamento metal-vidro, utilizando um anel de vedação de "Viton".

### II.3 – Sistema Ótico

A medida da temperatura de aquecimento da pastilha de dióxido de urânio é realizada com auxílio de um pirômetro ótico, modelo Pirômetro I, da Metra-Blasko-Chekoslováquia.

Esse pirômetro apresenta um intervalo de medida de 700 – 200°C e uma precisão na leitura de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

O pirômetro está posicionado na base superior da unidade de desgaseificação, permitindo uma eficiente focalização da pastilha de  $\text{UO}_2$ , com a mínima interferência da luminosidade resultante do aquecimento do cadinho Platina-Rhódio.

### II.4 – Procedimentos Operacionais

Inicialmente, as pastilhas de dióxido de urânio previamente pesadas são introduzidas no sistema de carregamento das pastilhas. Em seguida, liga-se a bomba de vácuo rotativa, estando aberta apenas a válvula  $V_2$  (Figura 1). A válvula  $V_3$  deve ser aberta lentamente para evitar tensões na unidade de desgaseificação das pastilhas, que pode ocasionar ruptura no tubo de conexão desta unidade com a unidade de transferência e desumidificação dos gases.

A exaustão da unidade de transferência e desumidificação dos gases também deve ser realizada lentamente, com a finalidade de evitar turbulência no mercúrio nas bombas de difusão, minimizando a probabilidade de ocorrer rupturas.

A exaustão da unidade de medidas deve ser realizada muito lentamente e através da bomba de vácuo rotativa conectada aos reservatórios de mercúrio da bomba Toepler e do medidor McLeod.

A operação pré-vácuo está concluída quando os termopares localizados nas unidades de desgaseificação e na unidade de medida da pressão total dos gases indicarem pressões inferiores a  $10^{-3}$  mm Hg. São então ligadas as três bombas de difusão, fechadas as válvulas  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_6$ ,  $V_9$  e  $V_{10}$ , e abertas as  $V_1$ ,  $V_{11}$  e  $V_{12}$ .

Um medidor de ionização, modelo 563, da Varian Co., localizado no tubo principal do sistema, é utilizado para registrar e controlar pressões na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  mm Hg.

Quando a pressão atingir  $10^{-2}$  mm Hg, liga-se o gerador de indução e aquece-se lentamente o cadinho de Platina-Rhódio até  $1600^\circ\text{C}$ , durante um período de quatro (04) horas. Este procedimento é necessário quando o sistema permanecer aberto à atmosfera durante um intervalo de tempo relativamente grande. Após essa operação de desgaseificação geral, liga-se o medidor de ionização e espera-se até atingir uma pressão inferior a  $10^{-5}$  mm Hg. Neste momento, fecham-se as válvulas  $V_3$ ,  $V_5$ ,  $V_6$ ,  $V_9$ ,  $V_{10}$ , conservando abertas as válvulas  $V_4$ ,  $V_7$ ,  $V_8$ ,  $V_{11}$  e  $V_{13}$ . Em seguida, eleva-se o nível de mercúrio no reservatório do medidor McLeod até uma altura correspondente à metade da altura do tubo de conexão com a bomba Toepler; liga-se o controle automático da bomba Toepler e aquece-se o cadinho Platina-Rhódio durante 30 minutos, a uma temperatura de  $1700^\circ\text{C}$ .

A transferência dos gases liberados é controlada através da variação nas indicações nos medidores termopares, localizados na saída da unidade de desgaseificação e na entrada da unidade de medida da pressão total dos gases.

Após a coleta total dos gases no bulbo de amostra, o nível de mercúrio na bomba Toepler é mantido no seu nível máximo, e o nível do mercúrio no medidor McLeod é elevado até um nível pré-determinado no bulbo de coleta de gases. Desta maneira, é determinada a diferença na altura das colunas de mercúrio no bulbo de amostra e no tubo capilar. Esta diferença corresponde à pressão total dos gases coletados.

Com este procedimento inicial, determina-se a quantidade de gases residuais no sistema, ou seja, faz-se uma medida do "branco".

Após a medida do "branco", os níveis do mercúrio do medidor McLeod e da bomba Toepler são abaixados, procedendo-se à exaustão do bulbo de amostra.

O cadinho de Platina-Rhódio é movimentado até a posição de carregamento, e uma pastilha de  $UO_2$  é introduzida no seu interior. O cadinho contendo a pastilha é levado até a região de aquecimento e o gerador de indução é ligado, iniciando-se o aquecimento da pastilha. A pastilha é aquecida a uma temperatura de  $1600^{\circ}C$ , durante 30 minutos.

A coleta dos gases liberados é realizada de maneira similar à medida do "branco".

A temperatura dos gases na região de medida da pressão total é determinada por meio de um termômetro de mercúrio acoplado ao bulbo de coleta de gases.

A seguir, serão enumerados alguns fatores básicos para os procedimentos operacionais do sistema de análise:

– no medidor McLeod, é importante que o mercúrio seja elevado muito lentamente, isto porque uma velocidade de subida muito grande do mercúrio pode ocasionar a quebra do tubo capilar;

– o controle automático da bomba Toepler somente deve ser ligado quando a pressão na unidade de medida da pressão total dos gases for inferior a  $10^{-1}$  mm Hg. Para pressões superiores a este valor, pode ocorrer a formação de turbulência no mercúrio, devido ao gradiente de pressão, e ocasionar a ruptura da bomba Toepler;

– deve ser evitada a contaminação do medidor de ionização com vapor de mercúrio, que poderá anular a leitura;

– os testes da fonte de alta frequência devem ser realizados com o medidor de ionização desligado, e somente ser ligado durante a leitura;

– antes de cada análise, deve ser verificada a pressão do sistema com o medidor McLeod, para assegurar a exaustão completa do sistema de análise.

## 11.5 – Determinação da Quantidade de Gases Residuais no Sistema – Medida do "Branco"

Em geral, os resultados obtidos para as medidas do "branco" devem representar uma quantidade menor do que 10% do volume de gases contidos nas amostras. Nos casos onde a porcentagem de gás presente na amostra é extremamente reduzida, os resultados para a medida do "branco" podem ser próximos aos obtidos para as amostras e, nesses casos, a precisão da análise torna-se questionável.

Uma medida do "branco", realizada antes e depois de cada análise de uma amostra, pode ser necessária, em casos em que a precisão é um fator importante.

Para medidas de rotina, onde a quantidade de gases residuais no sistema representa aproximadamente 10% dos gases liberados da pastilha, uma medida do "branco" no início de cada dia é suficiente.

## 11.8 – Preparação de Amostras

A distribuição dos óxidos, nitretos e hidretos nas pastilhas de dióxido de urânio não é

freqüentemente muito uniforme e, em geral, áreas próximas à superfície das pastilhas apresentam grande quantidade de oxigênio.

As amostras devem ser preferencialmente espécies sólidas, apresentando uma área de superfície mínima. Formas cúbicas ou cilíndricas são geralmente satisfatórias, pois podem ser polidas facilmente e também porque apresentam uma área relativamente pequena<sup>(26)</sup>.

O método de análise de gases residuais desenvolvido neste trabalho pode também ser aplicado em amostras em forma de pó, sendo necessário apenas algumas modificações, principalmente com relação à introdução das amostras em forma de pó no sistema de análise. Como essas espécies apresentam uma área superficial muito grande, qualquer resultado obtido deve ser considerado com alguma imprecisão.

Obviamente, técnicas especiais devem ser empregadas para o manuseio de amostras em forma de pó. Deve-se ter cuidado, para evitar o contato dessas amostras com o ar atmosférico, minimizando os efeitos de adsorção de gases no pó.

## 11.7 – Calibração do Bulbo de Coleta de Gases

O método convencional utilizado para a calibração do bulbo de amostra consiste na introdução de um volume conhecido de um determinado gás no sistema de análise à pressão atmosférica e na medida da pressão total, no bulbo de amostra numa temperatura conhecida<sup>(26)</sup>.

Considerando a equação  $P_1 V_1 = P_2 V_2$ , pode-se determinar o volume do bulbo de amostra correspondente a uma determinada pressão, onde:

$P_1$  = pressão atmosférica local;

$V_1$  = volume de gás introduzido à pressão atmosférica;

$P_2$  = pressão medida;

$V_2$  = volume do bulbo correspondente à pressão medida.

O gás de calibração para este método pode ser hidrogênio geralmente o constituinte de menor porcentagem na mistura gasosa liberada no aquecimento das pastilhas de dióxido de urânio.

Para a introdução de uma quantidade conhecida de gás no sistema, pode-se utilizar uma válvula de dosagem de gás, Ströhlein and Company, 4 Düsseldorf, West Germany<sup>(26)</sup>. Estas válvulas apresentam alta eficiência para volumes nominais de 0,015; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2; 2,0; 3,0 e 5,0 ml. A imprecisão nos volumes específicos é menor do que 1%, exceto para volumes muito pequenos, onde pode ser esperado um erro de até 3%. O vazamento destas válvulas é menor do que  $10^{-3}$  litros-mm Hg/seg.

Alíquotas de gás extremamente precisas podem ser introduzidas no sistema por meio dessas válvulas.

O outro método de calibração do bulbo de coleta de gases, mas que apresenta menor precisão, consiste na introdução de mercúrio diretamente no bulbo de amostra e determina-se o volume ocupado através da relação entre densidade e peso do mercúrio.

Utilizou-se esse método para calibração do bulbo de coleta de gases do sistema de análise. Com auxílio de uma balança analítica de 0,1mg de desvio-padrão relativo, foram determinados os seguintes volumes:

$$V_6 = 0,10 \text{ cm}^3$$

$$V_5 = 0,16 \text{ cm}^3$$

$$V_4 = 0,37 \text{ cm}^3$$

$$V_3 = 0,54 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 9,10 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = 33,40 \text{ cm}^3$$

Os volumes  $V_1$  e  $V_2$  foram calibrados com base em volume, por meio de uma bureta calibrada.

A determinação do volume total do bulbo de coleta de gases do sistema é extremamente importante, pois depende da quantidade de gases liberados na amostra e da máxima diferença de nível do mercúrio no bulbo de amostra e no tubo capilar.

A válvula na bomba Toepler, que tem a finalidade de evitar o fluxo dos gases no sentido do bulbo de amostra para a unidade de transferência e desumidificação dos gases, somente apresenta alta eficiência de vedação para uma mistura gasosa com baixa taxa de compressão. Portanto, o volume total do bulbo de amostra deve apresentar dimensões suficientes para a coleta dos gases liberados da amostra, sem causar problemas com a eficiência de vedação da válvula da bomba Toepler.

## II.8 – Limite de Detecção

O método de extração a vácuo, em altas temperaturas, implantado no Instituto de Energia Atômica, para a determinação da quantidade de gases oclusos em pastilhas de  $\text{UO}_2$ , apresenta uma sensibilidade de  $0,03 \text{ cm}^3/\text{g UO}_2$ , nas Condições Normais de Temperatura e Pressão. Este limite de detecção está intrinsecamente relacionado com os possíveis vazamentos nas diversas unidades e a degaseificação dos componentes de todo o sistema.

O limite superior de detecção está condicionado às dimensões básicas do medidor McLeod que, no presente caso, é aproximadamente  $3,0 \text{ cm}^3$  de gás nas Condições Normais de Temperatura e Pressão.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Conhecendo-se os volumes e as respectivas pressões de uma determinada mistura gasosa, pode-se relacioná-los por meio de uma equação linear do tipo<sup>(38)</sup>:

$$P_M = a + b V_1 \quad (\text{Eq. 1})$$

$P_M$  = pressão corrigida para  $273^\circ \text{K}$ , em mm Hg;

$V_1$  = volume de gás medido, corrigido para 760 mm Hg e  $273^\circ \text{K}$ , em  $\text{cm}^3$ .

$$P_M = \frac{273 P_0}{T_0 + 273} \quad \text{e} \quad V_I = \frac{273 P_0 V_0}{760 (T_0 + 273)}$$

sendo:

$P_0$  = pressão observada, em mm Hg;

$V_0$  = volume observado no bulbo de amostra, em  $\text{cm}^3$ ;

$T_0$  = temperatura observada, em  $^{\circ}\text{C}$ .

Considerando o volume de gás em centímetros cúbicos por grama de amostra, teremos a seguinte relação:

$$\text{Para a amostra:} \quad P_A = a + b V_A \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{Para a medida do "branco":} \quad P_B = a + b V_B \quad (\text{Eq. 3})$$

$P_A$  = pressão determinada para a amostra, corrigida para  $273^{\circ}\text{C}$ , em mm Hg;

$P_B$  = pressão determinada para a medida do "branco", corrigida para  $273^{\circ}\text{C}$ , em mm Hg;

$V_A$  = volume observado no bulbo de coleta de gases na análise da amostra, em  $\text{cm}^3$ ;

$V_B$  = volume observado no bulbo de coleta de gases na medida do "branco", em  $\text{cm}^3$ .

O volume de gases liberados na amostra corresponde à diferença entre o volume determinado na medida da amostra e na medida do "branco"; portanto, considerando as equações 2 e 3, teremos a seguinte expressão:

$$V_A - V_B/W = V_T/W = P_A - P_B/Wb \quad (\text{Eq. 4})$$

onde:

$V_T/W$  = volume total de gás liberado na amostra por grama de amostra, nas Condições Normais de Temperatura e Pressão, em  $\text{cm}^3/\text{g UO}_2$ ;

$W$  = peso da amostra, em gramas.

Rearranjando essa equação, pode-se escrever a expressão final para a determinação da quantidade total de gases liberados no aquecimento da amostra da seguinte maneira<sup>(7)</sup>:

$$V_T/W = \frac{1}{W} \left[ \frac{273 P_A V_A}{760 T_A} - \frac{273 P_B V_B}{760 T_B} \right] \quad (\text{Eq. 5})$$

$T_A$  = temperatura registrada dos gases no bulbo de coleta de gases na análise da amostra, em °K;

$T_B$  = temperatura registrada dos gases no bulbo de coleta de gases na medida do "branco", em °K.

Foram realizadas várias experiências, com a finalidade de verificar a magnitude dos erros mais importantes e observar a performance do sistema de análise na determinação da quantidade de gases oclusos em pastilhas de dióxido de urânio.

Em cada análise obteve-se a pressão total dos gases em milímetros de mercúrio, correspondente a um volume previamente conhecido e à temperatura dos gases.

Para se obter a quantidade de gases liberados por unidade de peso das pastilhas, utiliza-se a equação 5. O desvio médio padrão é obtido a partir de uma série de medidas para várias pastilhas de um mesmo lote de fabricação, por meio da equação:

$$\sigma_{obs.} = \left[ \sum_1^n \left( \frac{C_{ni} - \bar{C}_n}{n - 1} \right)^2 \right]^{1/2}$$

e o desvio padrão médio relativo é obtido por meio de:

$$\sigma_{obs.rel.} = \frac{\sigma_{obs.}}{\bar{C}_n} \times 100 \quad (\text{em porcentagem})$$

onde:

$C_n$  = medidas registradas;

$\bar{C}_n$  = valor médio das medidas registradas;

$n$  = número de medidas;

$\sigma_{obs.}$  = desvio médio padrão;

$\sigma_{obs.rel.}$  = desvio médio padrão relativo.

### III.1 – Resultados Obtidos na Análise de Pastilhas de $UO_2$ do Lote nº 1

As pastilhas correspondentes ao lote nº 1 foram fornecidas pelo Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, e apresentam as seguintes especificações:

- 1) o óxido de urânio ( $U_3O_8$ ) foi produzido no Centro de Engenharia Química a partir do diuranato de amônio (DUA);
- 2) a densidade das pastilhas é aproximadamente 94% da densidade teórica, medida após a sinterização;
- 3) o lubrificante utilizado no processo de compactação foi o estearato de zinco;
- 4) foi adicionado aglomerante ao óxido de urânio precedente à compactação;

- 5) as pastilhas de  $UO_2$  natural foram sinterizadas em 02/76 – lote 20 –;
- 6) as pastilhas de  $UO_2$  foram analisadas anteriormente ao processo de retificação.

Na Tabela I, estão relacionados os resultados obtidos na análise de oito (08) pastilhas de  $UO_2$  do lote nº 1. Essas análises foram realizadas em um dia, sendo efetuada apenas uma medida do “branco”.

Tabela I

Resultados da Análise das Pastilhas de  $UO_2$  do Lote Nº 1

PASTILHAS DE $UO_2$ DO LOTE Nº 1	QUANTIDADE DE GASES LIBERADOS EM $cm^3/g$ $UO_2$ (CNTP)
1	0,072
2	0,078
3	0,076
4	0,075
5	0,071
6	0,075
7	0,072
8	0,072
$\Sigma_n$	0,074
$\sigma_{obs.rel.}$	3,14 %

Para investigar a liberação dos gases na medida do “branco” – gases residuais no sistema – foram realizadas medidas da pressão total desses gases, em intervalos de tempo de cinco (05) minutos, com o cadinho de Platina-Rhódio, à temperatura de  $1700^\circ C$ .

Tabela II

Resultados da Medida do “Branco” em Relação ao Tempo

° TEMPO EM MINUTOS	PRESSÃO X VOLUME EM $mm\ Hg \times cm^3$
0	27,00
5	26,46
10	27,00
$\Sigma_n$	26,82
$\sigma_{obs.rel.}$	0,36%

\* Os intervalos de tempo são considerados após o aquecimento do cadinho Platina-Rhódio durante trinta (30) minutos.

Características principais do sistema de análise:

Pressão no sistema:  $9,0 \times 10^{-6}$  mm Hg

Temperatura de aquecimento da pastilha:  $1630^{\circ}\text{C}$

Tempo de aquecimento: 30 minutos

Tempo total de análise:  $\pm 70$  minutos

Foram coletadas amostras dos gases liberados no aquecimento das pastilhas de  $\text{UO}_2$  natural do lote nº 1, e dos gases residuais do sistema obtidos na medida do "branco", para posterior análise qualitativa pelo método de Cromatografia Gasosa. Essas análises foram realizadas no Centro de Análises Químicas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas. O objetivo dessas análises foi permitir uma investigação qualitativa dos gases liberados nas pastilhas de  $\text{UO}_2$  do lote nº 1, tendo em vista que a quantidade total desses gases foi extremamente alta, próxima à quantidade máxima estabelecida pela A.S.T.M. <sup>(38)</sup>.

Tabela III

Resultados da Análise Qualitativa pelo Método de Cromatografia Gasosa

	ELEMENTOS GASOSOS DETECTADOS
Gases Liberados na Pastilha de $\text{UO}_2$ do Lote Nº 1	$\text{H}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ e CO
Gases Residuais do Sistema - "Branco" -	$\text{H}_2$ , $\text{N}_2$ e $\text{O}_2$

Também foram realizadas análises quantitativas em alíquotas das pastilhas de dióxido de urânio do lote nº 1, pelo método de fusão no vácuo por cromatografia gasosa, utilizando os aparelhos RH-1 e RH-1E da LECO CORPORATION, St. Joseph, Michigan 49085, USA. Essas análises, realizadas na Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, tiveram por objetivo determinar quantitativamente os constituintes dos gases liberados nas pastilhas, possibilitando a análise específica dos resultados obtidos pelo método de extração a vácuo, em altas temperaturas. Essas análises quantitativas utilizando os aparelhos RH-1 e RH-1E, foram realizadas em alíquotas de pastilhas de  $\text{UO}_2$ , isto é, estas pastilhas foram quebradas e analisadas as alíquotas com pesos máximos de 2 gramas.

Um resultado importante nas análises quantitativas das pastilhas de  $\text{UO}_2$  do lote nº 1, pelo método de fusão no vácuo por cromatografia gasosa, foi a indicação da presença de óxido de enxofre nos gases liberados na fusão de alíquotas das pastilhas. A rápida saturação de um "trap" contendo um reagente de absorção de enxofre, que é acoplado ao sistema de circulação dos gases, nos citados aparelhos, revelou a presença desse gás.

Tabela IV

Resultados da Análise Quantitativa pelo Método de Fusão  
no Vácuo por Cromatografia Gasosa

	O <sub>2</sub> em ppm	N <sub>2</sub> em ppm	H <sub>2</sub> em ppm
Aliquotas de Pastilhas de UO <sub>2</sub> do Lote nº 1	350 — —	45 — —	7,55 14,76 16,52

Para a investigação da taxa de liberação dos gases, em função do tempo de aquecimento das pastilhas de UO<sub>2</sub> do lote nº 1, foram realizadas medidas das pressões totais dos gases em função do tempo de aquecimento, pelo método de extração a vácuo, em altas temperaturas.

Tabela V

Resultados Experimentais da Taxa de Liberação dos Gases em  
Função do Tempo nas Pastilhas de UO<sub>2</sub> do Lote nº 1

	TEMPO EM MINUTOS	GASES LIBERADOS EM
		cm <sup>3</sup> /g UO <sub>2</sub> (CNTP)
Pastilhas	05	0,023
	10	0,047
do lote	15	0,072
	20	0,073
nº 1	30	0,072

As características principais do sistema de análise são:

Pressão do sistema:  $1,0 \times 10^{-5}$  mm Hg

Temperatura de aquecimento da pastilha: 1630°C

Tempo de aquecimento: 30 minutos

Tempo total de análise: ≈ 65 minutos

Na medida do "branco" foram seguidos os procedimentos para a determinação do produto pressão x volume, similares aos citados anteriormente, e obteve-se um valor médio correspondente a 26,82 mm Hg x cm<sup>3</sup>.

Através dos dados relacionados na Tabela V, construiu-se o gráfico — cm<sup>3</sup> de gás (CNTP)/g UO<sub>2</sub> versus tempo — com o objetivo de observar a importância do tempo de aquecimento da pastilha com relação à taxa de liberação dos gases, para uma temperatura de aquecimento da pastilha constante de 1630°C (Gráfico 1).

### III.2 – Resultados Obtidos na Análise de Pastilhas de $UO_2$ do Lote nº 2

As pastilhas de dióxido de urânio natural, correspondentes ao lote nº 2, foram fornecidas pelo Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica e apresentam as seguintes especificações:

1. O óxido de urânio ( $U_3O_8$ ) foi produzido a partir do carbonato de urânio e amônio (TAUC), de procedência da Alemanha;
2. a densidade das pastilhas é de, aproximadamente,  $10,35 - 10,45g/cm^3$ , medida após a sinterização;
3. o lubrificante utilizado no processo de compactação consiste de um óleo vegetal;
4. não foi adicionado aglomerante no óxido de urânio precedente à compactação;
5. as pastilhas de  $UO_2$  natural foram analisadas anteriormente ao processo de retificação.

Na Tabela VI estão relacionados os resultados experimentais da determinação da quantidade de gases oclusos em seis (06) pastilhas de  $UO_2$  natural do lote nº 2, obtidos pelo método de extração a vácuo, em altas temperaturas.

Tabela VI

Resultados da Análise das Pastilhas de  $UO_2$  do Lote nº 2

PASTILHAS DE $UO_2$ DO LOTE Nº 2	QUANTIDADE GASES LIBERADOS EM $cm^3/g$ $UO_2$ (CNTP)
EN-16	0,057
EN-17	0,062
EN-19	0,057
EN-20	0,057
EN-21	0,057
EN-22	0,060
$\Sigma_n$	0,058
$\sigma_{obs.rel.}$	3,53%

Na medida do "branco" foram realizadas três determinações da quantidade de gases residuais no sistema em intervalos de tempo de cinco (05) minutos com o cadinho de Platina-Rhódio, a uma temperatura de  $1700^\circ C$ .

**Tabela VII**  
**Resultados da Medida do "Branco" em Relação ao Tempo**

TEMPO EM MINUTOS	PRESSÃO X VOLUME EM mm Hg.cm <sup>3</sup>
0	28,88
6	28,12
10	28,88
$\Sigma_n$	28,63
$\sigma_{obs.rel.}$	1.15%

Características principais do sistema de análise:

Pressão no sistema:  $7,0 \times 10^{-6}$  mm Hg

Temperatura de aquecimento da pastilha: 1630°C

Tempo de aquecimento: 30 minutos

Tempo total de análise:  $\approx$  65 minutos

Também foram coletadas amostras dos gases liberados, no aquecimento das pastilhas de  $UO_2$  natural do lote nº 2, e dos gases residuais no sistema, obtidos na medida do "branco", sendo, posteriormente, analisadas pelo método de cromatografia gasosa, no Centro de Análises Químicas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

**Tabela VIII**  
**Resultados da Análise Qualitativa pelo Método**  
**de Cromatografia Gasosa**

	ELEMENTOS GASOSOS DETECTADOS
Gases Liberados da Pastilha de $UO_2$ do Lote nº 2	$H_2$ , $N_2$ e $O_2$
Gases Residuais do Sistema "Branco"	$H_2$ , $N_2$ e $O_2$

Com relação às análises quantitativas em alíquotas de pastilhas de dióxido de urânio do lote nº 2, realizadas pelo método de fusão no vácuo por cromatografia gasosa nos aparelhos RH-1 e RH-1E, no Centro de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, obtiveram-se os resultados relacionados na Tabela IX.

Tabela IX

Resultados da Análise Quantitativa pelo Método de Fusão no Vácuo por Cromatografia Gasosa

	O <sub>2</sub> em ppm	N <sub>2</sub> em ppm	H <sub>2</sub> em ppm
Alíquotas de Pastilhas de UO <sub>2</sub> do Lote nº 2	300	26	32,71
	—	—	31,81

Na determinação da taxa de liberação dos gases, em função do tempo de aquecimento na pastilha de dióxido de urânio natural EN-23, do lote nº 2, realizaram-se procedimentos similares às análises anteriores nas pastilhas do lote nº 1.

Tabela X

Resultados Experimentais da Taxa de Liberação dos Gases em Função do Tempo de Aquecimento nas Pastilhas de UO<sub>2</sub> do Lote nº 2

	TEMPO EM MINUTOS	GASES LIBERADOS EM cm <sup>3</sup> /g UO <sub>2</sub> (CNTP)
Pastilhas de UO <sub>2</sub> EN-23 do Lote nº 2	05	0,014
	10	0,028
	15	0,042
	20	0,057
	30	0,057

As características do sistema de análise, bem como os resultados experimentais obtidos na medida do "branco", são similares aos da análise das pastilhas de dióxido de urânio do lote nº 2, citadas anteriormente.

Os resultados relacionados na Tabela X foram obtidos para uma temperatura de aquecimento da pastilha constante de 1620°C e plotados num gráfico cm<sup>3</sup> de gás (CNTP)/g UO<sub>2</sub> versus Tempo (Gráfico 2).

Os resultados experimentais das medidas da taxa de liberação dos gases, em função do tempo de aquecimento das pastilhas de dióxido de urânio, permitiram estabelecer o tempo necessário de aquecimento. O tempo de 30 minutos é suficiente para que a taxa de liberação dos gases atinja um valor praticamente constante.

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na medida da quantidade de gases oclusos em pastilhas de dióxido de urânio pelo método de extração a vácuo, em altas temperaturas, dependem diretamente das diversas fases de fabricação das pastilhas de  $UO_2$ , a saber, processo de calcinação, no qual o sal de urânio é transformado num óxido superior de urânio,  $U_3O_8$ ; manuseio e armazenamento do óxido de urânio,  $U_3O_8$ ; operação de redução de  $U_3O_8$  por hidrogênio; condicionamento do pó de  $UO_2$ ; operação de compactação, e processo de sinterização.

Os procedimentos seguidos em cada uma dessas fases da fabricação das pastilhas de dióxido de urânio condicionam vários fatores como, por exemplo, porosidade, rugosidade superficial, densidade, tamanho do grão e teor de umidade, afetando diretamente a adsorção de gases nas pastilhas e, dessa maneira, condicionam a qualidade do produto final – pastilha sinterizada de  $UO_2$  –.

As conclusões relativas aos resultados obtidos nas análises qualitativas e quantitativas das pastilhas de dióxido de urânio, correspondentes aos lotes nº 1 e nº 2, são extremamente complexas, devido ao número de parâmetros envolvidos nas várias fases da fabricação dessas pastilhas.

A presença de enxofre, evidenciada na análise quantitativa em alíquotas de pastilhas de  $UO_2$  do lote nº 1, pode ser referente a traços de contaminação no óxido de urânio ( $U_3O_8$ ), devido ao processo de obtenção do diuranato de amônio (DUA), que utiliza grandes quantidades de ácido sulfúrico (DUA fabricado no Centro de Engenharia Química do IEA).

Com relação à detecção de monóxido de carbono na análise quantitativa das pastilhas de  $UO_2$  do lote nº 1, há diversas fontes possíveis de contaminação de carbono na pastilha como, por exemplo:

- contaminação de traços de solventes orgânicos utilizados no processo de fabricação do sal de urânio;
- demarcação das pastilhas com grafita, durante os ensaios de controle da qualidade das pastilhas;
- presença de resíduos do lubrificante utilizado no processo de compactação – estearato de zinco --.

Outro fator importante refere-se à quantidade de nitrogênio determinada na análise quantitativa dos gases dessas pastilhas. A concentração máxima de nitrogênio permitível em pastilhas de dióxido de urânio é 30ppm<sup>(8)</sup> e foi determinado cerca de 45ppm de nitrogênio (Tabela IV). A presença dessa quantidade de nitrogênio, maior do que o máximo permitível, encontrada em alíquotas de pastilhas de  $UO_2$  do lote nº 1, pode ser evidenciada principalmente devido às condições de operação do processo de sinterização dessas pastilhas.

Essas análises quantitativas de nitrogênio foram efetuadas numa temperatura próxima a 2000°C, insuficiente para ocorrer a decomposição de nitretos de urânio, possivelmente presentes nas pastilhas, uma vez que a temperatura necessária para a decomposição desses nitretos é superior a 2100°C<sup>(34)</sup>. Isto quer dizer que, provavelmente, a quantidade de nitrogênio presente nas pastilhas de  $UO_2$  do lote nº 1 é ainda superior ao determinado.

As especificações determinadas pela A.S.T.M., em relação à quantidade total de gases residuais em pastilhas de dióxido de urânio, são de 0,09cm<sup>3</sup> (C.N.T.P)/g  $UO_2$ <sup>(38)</sup>. Nas análises das pastilhas de

UO<sub>2</sub> correspondente ao lote nº 1, obtave-se em média uma quantidade total de gases residuais de 0,074cm<sup>3</sup>/g UO<sub>2</sub> nas C.N.T.P. (Tabela I); esse resultado é extremamente próximo ao limite máximo permitido.

Em relação aos resultados obtidos nas análises quantitativas em alíquotas de pastilhas de dióxido de urânio do lote nº 2, pode-se evidenciar novamente que a quantidade de nitrogênio – 26ppm – (Tabela IX) se apresenta bastante elevada, próxima ao limite da concentração máxima permitível<sup>(18)</sup>. A presença dessa quantidade de nitrogênio pode também ser atribuída às condições do processo de sinterização ou à qualidade do sal de urânio – carbonato de urânio e amônio – utilizado (AUC de procedência da Alemanha). Mas deve-se levar em consideração que, ao contrário do ocorrido nas pastilhas de UO<sub>2</sub> do lote nº 1, não foi detectada em nenhuma das medidas realizadas neste lote a presença de monóxido de carbono e enxofre. A ausência de enxofre talvez possa ser explicada pela procedência do óxido de urânio – U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – o qual foi obtido a partir do sal de urânio –TAUC.

Os dados obtidos referentes à quantidade total de gases residuais liberados no aquecimento das pastilhas de dióxido de urânio do lote nº 2, cujo valor médio obtido na análise de seis (06) pastilhas é de 0,058cm<sup>3</sup>/g UO<sub>2</sub> nas Condições Normais de Temperatura e Pressão, apresentam-se inferiores ao limite máximo especificado pela A.S.T.M.<sup>(38)</sup>.

Uma análise dos resultados mostrou que os desvios médios das medidas (Tabela I e Tabela VI) são resultantes, principalmente, do erro inerente ao procedimento de leitura da diferença de nível do mercúrio no bulbo de coleta de gases e o tubo capilar. Isto porque, a utilização da lupa para efetuar a leitura da pressão total dos gases não é inteiramente adequada. Seria recomendável o uso de catetômetro apropriados para a leitura.

De uma maneira geral, a precisão das medidas depende de vários fatores, a saber:

- da eficiência da bomba Toepler na transferência dos gases;
- da eficiência das bombas de transferência dos gases;
- da pressão total no sistema;
- das dimensões do sistema; neste aspecto, seria recomendável uma redução nas dimensões do sistema, principalmente aquelas partes em contato com os gases, minimizando-se dessa maneira os efeitos de adsorção e desadsorção de gases nas paredes do sistema;
- da leitura da pressão total dos gases no bulbo de coleta de gases;
- da precisão na calcinação em volume do bulbo de amostra.

Conseqüentemente, uma otimização da precisão em cada análise pode ser conseguida adotando-se as seguintes providências:

1. realizar as medidas num menor tempo possível, aproximadamente 50 minutos; atualmente, estão sendo realizadas em 65 minutos;
2. otimizar os procedimentos de leitura, de maneira que a diferença de nível do mercúrio no tubo capilar e no bulbo de amostra seja sempre superior a 100mm;
3. utilizar operador com alto conhecimento dos procedimentos básicos operacionais para a realização das medidas e dos princípios físicos do método.

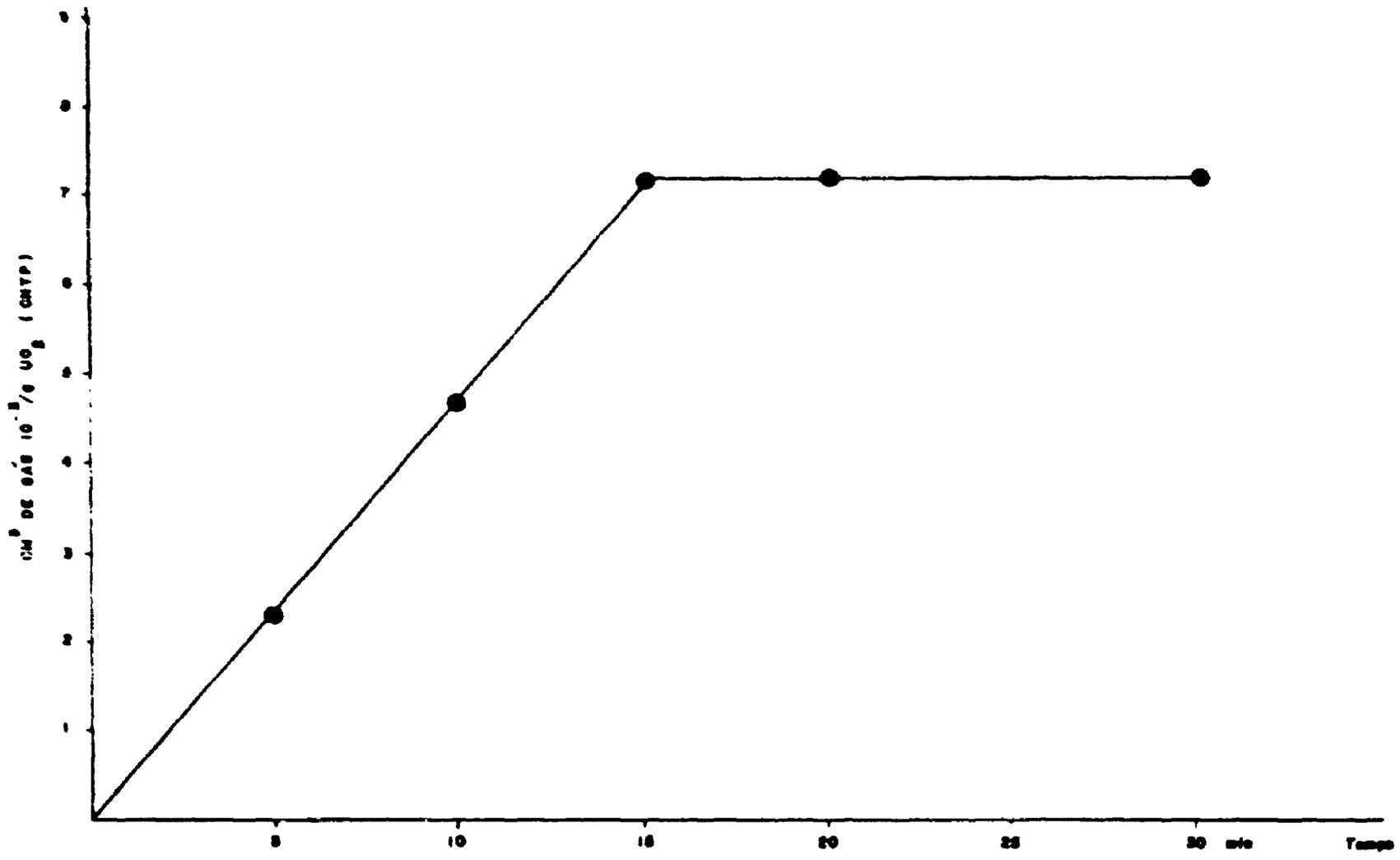


Gráfico 1 - Taxa de Liberação dos Gases em Função do Tempo de Aquecimento na Pastilha de UO<sub>2</sub> do Lote N° 1

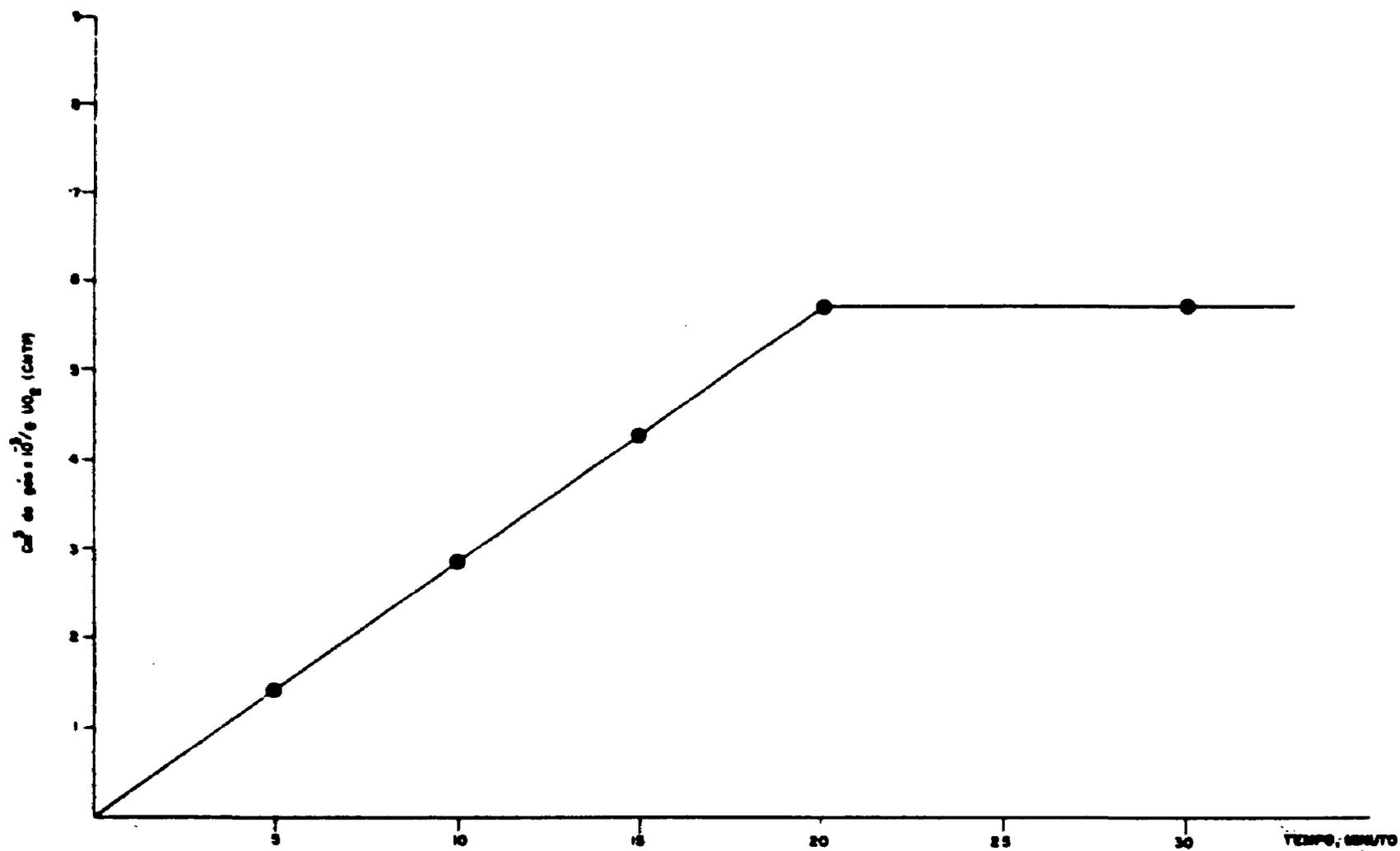


Gráfico 2 - Taxa de Liberação dos Gases em Função do Tempo de Aquecimento na Pastilha de  $UO_2$ , EN-23 do Lote Nº 2

## ABSTRACT

~~The main objective of this work consists in~~ the measurement of low amounts of residual gases, excluding water, in ceramic grade uranium dioxide pellets, using high temperature vacuum extraction technique.

The high temperature extraction gas analysis apparatus was designed and assembled for sequential analysis of up to eight uranium dioxide pellets by run. The system consists of three major units, namely outgassing unit, transfer unit and analytical unit. The whole system is evacuated to a final pressure of less than  $10^{-5}$  torr. A weighed pellet is transferred into the outgassing unit for subsequent dropping into a Platinum-Rhodium crucible which is heated inductively up to  $1600^{\circ}\text{C}$  during 30 minutes. The released gases are immediately transferred from the outgassing to analytical unit passing through a cold trap at  $-95^{\circ}\text{C}$  to remove water vapor. The gases are transferred to previously calibrated volumetric bulb where the total pressure and temperature are determined. For accurate measurement of the low gas pressure a McLeod is used. A measurement of the blank of whole system is carried out before each run. The crucible without pellets is heated up to  $1700^{\circ}\text{C}$  during 30 minutes and the total pressure of the released gases is measured.

An estimate of the gas content in the pellets at STP condition is obtained from the measured volume, pressure and temperature of the gas mixture by applying ideal gases equation.

Analysis to two lots (fourteen samples) of uranium dioxide pellets by the method described here indicated a mean gas content of  $0,060\text{cm}^3/\text{g UO}_2$ .

The lower limit of this technique is  $0,03\text{cm}^3/\text{g UO}_2$  (STP).

The time required for eight pellets analysis is about 9 hours.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBRECHT, W. M. & MALLET, M. W. Critical factors in the determination of oxygen in the titanium by the vacuum fusion method. *Analyt. Chem.*, 26(2): 401-2, Feb. 1954.
2. ALEXANDER, L.; MURRAY, W. M.; ASHLEY, S. E. Q. Determination of oxygen in the steel by the vacuum fusion method. *Analyt. Chem.*, 19(6):417-22, Jun. 1947.
3. ANDERSON, H. J. & ANICETTI, R. J. *Specification for high-density uranium dioxide: nuclear grade*. Richland, Wash., General Electric, Hanford Atomic Products Operation, Jul., 1962 (HW-74204).
4. BENNET, S. J. & CONVINGTON, L. C. Determination of oxygen in titanium: modified vacuum apparatus and platinum bath technique. *Analyt. Chem.*, 30(3):363-5, Mar. 1958.
5. BHAT, R. K. & KARNIK, S. G. *Determination of total hydrogen content of  $\text{UO}_2$  pellets*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1970 (BARC-500).
6. BOOTH, E.; BRYANT, F. J.; PARKER, A. Developments in the micro-vacuum fusion method: with particular to the determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in beryllium, titanium, zirconium, thorium and uranium. *Analyst*, 82(970):50-61, Jan. 1957.
7. BURT, M. C. Apparatus for measuring gas release of ceramic nuclear fuel materials at high temperatures. *Analyt. Chem.*, 41(3):549-51, Mar. 1969.
8. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - *Projeto tecnologia de combustíveis nucleares: relatório sobre a tecnologia de fabricação do elemento combustível do reator tipo PWR*. Rio de Janeiro, Divisão de Combustíveis e Materiais Nucleares, 1971. (CNEN-DR-71-13).

9. DENOVA, A. S.; ASHLEY, R. W.; LONGHURST, T. H. Internal sources of hydrogen in unirradiated  $UO_2$  fuel elements. Chalk River, Ont., Chalk River Nuclear Laboratories, Oct. 1971. (AECT 4063).
10. GREGORY, J. N. & MAPPER, D. The determination of oxygen in beryllium by the vacuum fusion method on a micro-scale: with a note on the determination of oxygen in zirconium. *Analyst*, 80(948):230-6, Mar. 1955.
11. GREGORY, J. N. & MAPPER, D. An improved apparatus for the determination of gaseous elements in metals by vacuum fusion on a micro-scale. *Analyst*, 80(948):225-30, Mar. 1955.
12. GREGORY, J. N.; MAPPER, D.; WOODWARD, J. A. The micro-determination of traces of gaseous elements in metals by the vacuum fusion method. *Analyst*, 78(928):414-27, Jul. 1953.
13. GRIFFITH, C. B.; ALBRECHT, W. M.; MALLET, M. W. *Analysis for oxygen and nitrogen in uranium*. Columbus, Ohio, Batelle Memorial Institute, 1955 (BMI-1033).
14. GULDNER, W. G. & BEACH, A. L. Vacuum fusion furnace for analysis of gases in metals. *Analyt. Chem.*, 22(2):366-7, Feb. 1950.
15. HORTON, W. S. *An apparatus for research in vacuum fusion analysis*. [s.n.t.], (AECU-2342).
16. HORTON, W. S. *A simple sequential test for calibration purposes*. Schenectady N. Y., Knolls Atomic Power Laboratory, Nov. 1951. (KAPL-647).
17. HORTON, W. S. & BRADY, J. Vacuum fusion analysis: apparatus and determination of oxygen in chromium. *Analyt. Chem.*, 25(12):1891-8, Dec. 1953.
18. JONES, R. G. ed. *Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle*. Oak Ridge, Tenn., USAEC Division of Technical Information, 1963. p. 91-93. (TID-7029).
19. KRISHNAMOORTHY, T. S.; KRISHNAN, C. V.; VENKATESWARLU, C. *Vacuum fusion technique for gases in metals*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1967 (B.A.R.C.-277).
20. LAING, W. R. & CORBIN, L. T. *Analysis of advanced reactor fuels*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1971 (CONF-711107-1).
21. LICHTMAN, D. Adsorption-desorption of residual gases in high vacuum. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1(2):83, Nov./Dec., 1964. (Abstract from the program of the Eleventh National Vacuum Symposium, Chicago, Ill, Sept. 30 - Oct. 2, 1964).
22. MADLEY, D. G. & STRICKLAND-CONSTABLE, R. G. An Apparatus for the micro-analysis of gas samples. *Analyst*, 78(923):122-7, Feb. 1953.
23. McDONALD, R. S.; FAGEL JR., J. E.; BALIS, E. W. Vacuum fusion analysis of titanium, zirconium and molybdenum: determination of oxygen by the iron bath technique. *Analyt. Chem.*, 27(10):1632-6, Oct. 1955.
24. McMAHON, W. J. & FOSTER, L. S. The vacuum fusion method for determining minute quantities of gases in metals. *J. Chem. Ed.*, 30:609-13, Dec. 1953.
25. MEETING on characterization of uranium dioxide held at Oak Ridge, Tenn., Dec. 12-13, 1961. Oak Ridge, Tenn., USAEC Division of Technical Information, Oct. 1962 (TID-7637).

26. MELNICK, L. M.; LEWIS, L. L.; HOLT, B. D., eds. *Determination of gaseous elements in metals*. New York, N. Y., Wiley, 1974.
27. METZ, C. F. & WATERBURY, G. R. *Determination of non-metallic specification impurities in mixed-oxide reactor fuels*. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Scientific Laboratory, 1970. (LA-DC-12805).
28. MILAGRO-PEREZ, M. del Control analítico de gases en metales de interés nuclear. *Energía Nucl. (Madrid)* 50:537-48, Nov./Dec., 1967.
29. NAUGHTON, J. J. & UHLIG, H. H. Modified diffusion pump for analysis of gases in metals. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 15:750-1, 1943.
30. PECHIN, W. H.; BRADLEY, R. A.; LACKEY, W. J.; SEASE, J. D. *Analysis of (U,Pu)O<sub>2</sub> fuels at Oak Ridge National Laboratory*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1971 (CONF-711107-2).
31. RICE, C. N. *Determination of oxygen by the vacuum fusion method*. Oak Ridge, Tenn., Atomic Energy Commission, Is.d.l. (MDDC-356).
32. SINCLAIR, V. M.; DAVIES, W.; MELHUISH, K. R. Determination of nitrogen in uranium-plutonium dioxides. *Talanta*, 12:841-5, 1965.
33. SLOMAN, H. A. Application of the vacuum fusion method to the determination of oxygen, hydrogen and nitrogen, non-ferrous metals, alloys and powders. *J. Inst. Metals*, 71:391-414, 1945.
34. SLOMAN, H. A. & HARVEY, A. Fundamental reactions in the vacuum fusion method and its application to the determination of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in Mo, Th, Ti, U, V and Zr. *J. Inst. Metals*, 80:391-405, 1952.
35. SOMIYA, T.; HIRANOS, S.; KAMADA, H.; OGAHARA, I. Determination of gases in metals by an improved vacuum method. *Talanta*, 11:581-92, 1964.
36. STANLEY, J. K.; HOENE, J. VON; WIENER, G. Determination of oxygen in zirconium metal by the vacuum fusion method. *Analyt. Chem.*, 23(2):377-9, Feb. 1951.
37. TORRISI, A. F. & KERNAHAN, J. L. Modified vacuum fusion apparatus for determination of oxygen, hydrogen and nitrogen in certain metals. *Analyt. Chem.*, 23(6):928-9, Jun. 1951.
38. TOTAL gas in reactor grade uranium dioxide pellets. Philadelphia, Penn., American Society for Testing and Materials, 1972. (ASTM, Tech. Publ., c. 696).
39. VANCE, D. E.; SMITH, M. E.; WATERBURY, G. R.; *Determination of oxygen in refractory oxides: gas chromatographic method*. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Scientific Lab., Apr. 1970 (LA-4439).
40. WLATER, D. I. Determination of oxygen in titanium. *Analyt. Chem.*, 22(2):297-303, Feb. 1950.
41. ZUZEK, E. & PRIMIO, J. C. *di Aparato para la determinación de gases en metales por fusión en vacío*. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1967 (CNEA-186).



**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros  
CEP 05508  
01000 – São Paulo – SP

**Telefone: 211-6011**  
**Endereço Telegráfico – IEATOMICA**  
**Telex – 011-23592 IENA BR**