

DETERMINAÇÃO DE GADOLÍNIO EM PÓS E PASTILHAS DE $(U, Gd)_2O_3$ POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS SEM SUPRESSÃO

Maria Aparecida Faustino Pires, Alcídio Abrão

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP
Cidade Universitária "ARMANDO SALLES DE OLIVEIRA"
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

RESUMO

Apresenta-se um método para a determinação de gadolínio em matriz de urânio-gadolínio aplicando a técnica de cromatografia de íons sem supressão química, com detecção condutométrica. Foi utilizada uma coluna contendo resina catiônica do tipo pelicular na forma SO_3^- e agentes complexantes (tartarato de etilendiamina ou α -hidroxiisobutirato de etilendiamina) como eluentes.

O método consiste em dissolver pequena massa de amostra de $(U, Gd)_2O_3$ pulverizada com ácido nítrico concentrado evaporando, em seguida, até secar para eliminar possível contaminação de íons fluoreto e retomar o resíduo com solução de HCl 0,05M. Uma alíquota dessa solução é injetada diretamente no cromatógrafo de íons e o pico característico do gadolínio é determinado por detecção condutométrica.

Observou-se que o urânio não interfere na altura do pico do gadolínio e que esta é proporcional à concentração de gadolínio presente no urânio na faixa estudada (0,5 a 10,0% Gd/U). Foi encontrado o limite de detecção de $5\mu g/mL$ e um tempo de retenção para eluição do gadolínio ao redor de 4 minutos, dependendo das condições de eluição. Alguns complexantes das terras raras como íons fluoreto e EDTA, se presentes, devem ser eliminados antes de executar a determinação.

DETERMINATION OF GADOLINIUM IN $(U, Gd)O_2$ POWDER AND PELLETS BY
ION CHROMATOGRAPHY WITHOUT SUPPRESSION.

Maria Aparecida Faustino Pires, Alcídio Abrão

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP
Cidade Universitária - "ARMANDO SALLES DE OLIVEIRA"
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

ABSTRACT

A method to determine gadolinium in urania-gadolínia matrix by means of ion chromatography without chemical suppression technique with conductometric detection is presented. A column containing cationic resin in the SO_3^- form as a film and complexing agents (ethylenediammonium tartarate or ethylenediammonium hydroxiisobutryrate) as eluantes were used.

The method consists in dissolving a small amount of powdered $(U, Gd)O_2$ in concentrated nitric acid followed by evaporation till dryness in order to eliminate some fluoride ions contamination and the residue was recovered in 0.05M HCl solution. An aliquot of this solution is injected in the ion chromatograph and the characteristic peak gadolinium is determined by means of conductometric detection.

It was observed that uranium does not interfere in the height of gadolinium peak within the range studied (from 0.5 to 10.0% Gd/U). A detection limit of $5\mu g/mL$ was obtained and the retention-time gadolinium was of about 4 minutes, depending on the elution conditions. Some rare-earth complexants as fluoride ions and EDTA must be eliminated before the determination is carried out.

INTRODUÇÃO

A gadolínia vem sendo estudada, há muito tempo, como material absorvedor queimável (veneno queimável) no núcleo de reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) e BWR (Boiling Water Reactor). Com esse material consegue-se queimas mais longas dos combustíveis, uma diminuição no número de barras de controle, melhores na distribuição de potência gerada e aumento de segurança de operação do reator.

O principal requisito nuclear do veneno queimável é possuir uma seção de choque extremamente elevada e, os isótopos, produtos de transmutação, devem ter seção de choque desprezível. Elementos como boro, gadolínio e samário preenchem estes requisitos (1,7).

O veneno queimável pode ser adicionado ao núcleo do reator na forma homogênea (ou distribuída) onde o material absorvedor está ligado ou misturado homogeneamente no combustível ou, na forma heterogênea (ou dispersa) onde o veneno queimável é colocado em barras separadas das varetas de combustível ou como parte discreta do elemento combustível (6).

O único veneno queimável homogêneo atualmente em uso em reatores LWR (Light Water Reactor) é uma solução sólida de Gd_2O_3 em UO_2 . A faixa de concentração de gadolínia adicionada à urânica é da ordem de 0,5 a 3,5%, mas existem estudos onde se utilizam porcentagens mais elevadas (7,0 - 9,0%) em reatores PWR (2) e, estudos mais recentes, com valores que atingem a faixa de 12%.

A solução sólida pode ser obtida de dois modos diferentes :

a) Por co-precipitação

Faz-se a precipitação conjunta do tricarbonato de urânica (TCAU) com o gadolínio e a posterior redução.

b) Por misturas de pós.

Faz-se a mistura dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 e a posterior homogeneização.

Atualmente no IPEN, o sistema de misturas de pós está sendo estudado⁽⁶⁾. A faixa de interesse tecnológico inicial está na produção de misturas com 2,0 a 3,5% em peso Gd_2O_3 . Existe interesse também em uma faixa maior de concentração.

O pó de UO_2 utilizado é obtido pela redução do TCAU em atmosfera de hidrogênio e o pó de Gd_2O_3 tem 99,9% de pureza.

A mistura homogeneizada é compactada em forma de pastilhas e sinterizada a 1650°C em atmosfera de hidrogênio. O controle de qualidade das pastilhas consiste na caracterização química, ceramográfica, cristalográfica e mecânica⁽⁶⁾. O teor de Gd_2O_3 é determinado pela técnica de fluorescência de raios X⁽¹¹⁾ ou por análise por ativação.

Nessa etapa da pesquisa desenvolveu-se um método para a determinação de gadolínio em presença de urânio visando não só a aplicação da cromatografia de íons no controle de gadolínio em pós e pastilhas, mas também o acompanhamento rápido e preciso das etapas do processo de coprecipitação a ser desenvolvido no IPEN.

Eluentes complexantes tem sido amplamente aplicados em cromatografia líquida⁽⁸⁾ mostrando-se seletivos para cátions factíveis de serem medidos por condutividade.

Utilizou-se neste trabalho eluentes contendo ácido tartárico ou ácido α -hidroxi-isobutírico (HIBA) como ânions complexantes e a etilenodiamina com complexante catiônico. Em estudos preliminares⁽⁵⁾ estabeleceu-se as melhores condições experimentais, com relação à concentração e relação de eluentes e seu pH, para a separação e quantificação de todas as terras raras.

2. Considerações sobre cromatografia de íons sem supressão

Gjerdere e Fritz⁽⁴⁾ introduziram a chamada cromatografia de íons de coluna simples (SCIC) ou alternativamente a "cromatografia de íons sem supressão". Essa designação foi dada a um sistema cuja coluna supressora⁽¹⁰⁾ foi trocada pelo uso de eluentes com baixa condutividade.

Na cromatografia de cátions sem supressão, quando se injeta uma amostra contendo uma série de cátions (S^+ , S_2^+ , S_3^+ , etc) e um ânion comum (S^-), os cátions são adsorvidos pelo trocador e, uma quantidade equivalente do cátion (E^+) do eluente vai para a solução. O cátion E^+ e o ânion S^- passam através da coluna e

detector. Se a concentração iônica total da amostra é muito maior que a do eluente, tem-se um pseudo pico positivo; se essa concentração for muito mais baixa que a do eluente, tem-se um pseudo pico negativo.

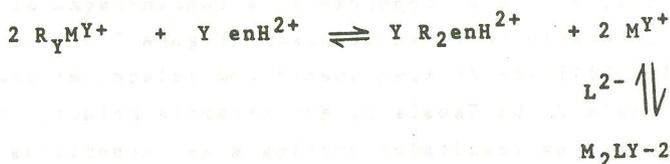
Depois que a amostra passa através da coluna a linha base retoma a posição que era obtida com o eluente sozinho. Entretanto, os cátions do soluto movem-se gradualmente através da coluna empurrando, pelo efeito da ação das massas, o cátion do eluente.

Se os cátions do soluto têm uma condutância equivalente mais baixa que os cátions do eluente, quando uma banda do soluto passa através do detector, a condutância terá um valor mais baixo e conseqüentemente forma-se um pico negativo.

Quando no sistema usado, a condutância equivalente do eluente catiônico (H^+ ou etilenodiamina e em H_2^{2+}) é significantemente maior do que a dos cátions do soluto (Na^+ , Ca^+ , Gd^{3+}) tem-se uma diminuição na condutância quando a banda da amostra é eluída e, essa diminuição, é proporcional à concentração do soluto na amostra.

Química do Processo :

Sendo M^{Y+} o cátion a ser determinado e R a resina da coluna de separação, o processo de troca na coluna pode ser representado pela reação :



onde : enH_2^{2+} = etilenodiamina protonada

L^{2-} = tartarato

Devendo-se lembrar que o pH do eluente controlada as concentrações de equilíbrio de enH_2^{2+} e L^{2-} no eluente. Na dissociação do ácido tartárico ($pK_2 = 3,02$ e $pK_2 = 4,54$) quanto menor o pH, menor a concentração de íons livres, sendo 3,0 o valor limite de pH. O mesmo ocorre em relação ao HIBA.

O limite superior do pH é dado pela protanação da etilendiamina. A etilenodiamina existe principalmente como íon 2^+ em pH <6.

3. Parte Experimental

a) Equipamento :

Cromatôgrafo de íons, Dionex-10, equipado com detector de condutividade.

b) Reagentes :

Ácido tartárico, ácido α -hidroxi-isobutírico, etilendiamina, ácido clorídrico, ácido nítrico e hidróxido de lítio.

O pH dos eluentes foi acertado com uma solução de hidróxido de lítio.

c) Procedimento

Fizeram-se experimentos com adição de quantidades conhecidas e crescentes de gadolínio a uma amostra contendo nitrato de urânio (1,0 g/L) livre de terras raras. Essas amostras foram injetadas diretamente no cromatôgrafo de íons. Fez-se esse estudo utilizando-se dois tipos de eluentes. As condições aplicadas ao cromatôgrafo de íons estão descritas na Tabela 1.

Observou-se que o urânio não é retido e, que mesmo em concentrações mais elevadas (Tabela 4) não interfere na altura do pico do gadolínio e esta é proporcional à concentração de gadolínio presente no urânio na faixa estudada (Figura 1).

A reprodutibilidade do instrumento com relação às medidas é mostrada na Tabela 2. Na Tabela 3, encontram-se relacionados as massas adicionais, os resultados obtidos e as respectivas médias e desvio padrão para cada média.

As Figuras 2 e 3 mostram cromatogramas característicos de amostras de $(U,Gd)O_2$, após dissolução nítrica, em diferentes condições de eluição.

Tabela 1 - Condições aplicadas ao cromatógrafo de íons para a separação e determinação de gadolínio em presença de urânio, incluindo tempo de retenção (Tr) e limite mínimo de detecção(LMD).

| | |
|--|--------------------------------|
| 1 Coluna separadora catiônica HPIC - CS1 | |
| Eluente | : HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/pH 4,5 |
| Fluxo | : 3,5 mL/min |
| Tr (Gd) | : 9,2 min |
| LMD | : 15 µg/mL |

| | |
|---------|-------------------------------------|
| Eluente | : tartarato 2,0 mM/en 2,0 mM/pH 4,5 |
| Fluxo | : 2,7 mL/min |
| Tr (Gd) | : 3,8 min |
| LMD | : 5 µg/mL |

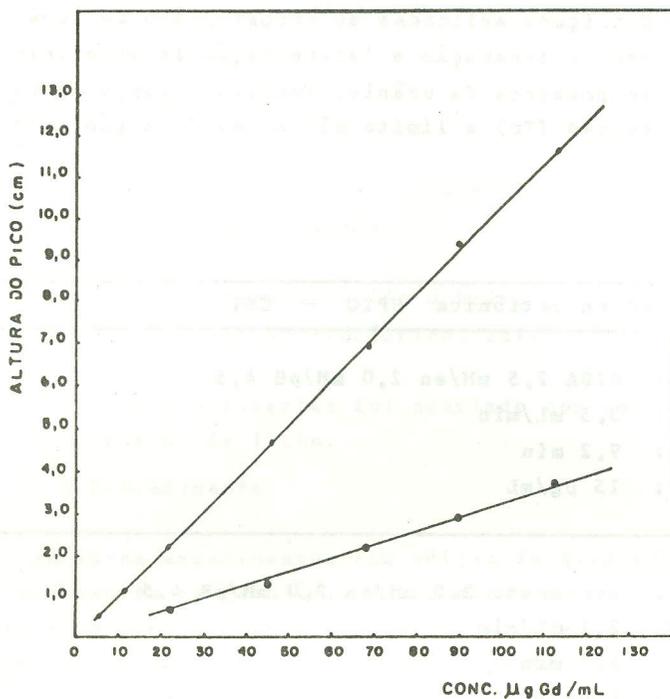


Figure 1

Curvas de calibração do gadolínio em presença de urânio (1mg/L)

Condições : (O) HIBA 2,5 mM/en 2,0/pH 4,5/fluxo 3,5 mL/min.

(.) tar. 2,0 mM/en 2,0/pH 4,5/fluxo 2,7 mL/min.

Sensibilidades do Detector: 30 μS

Registrador : 500 mV

Fator de correlação das retas : $r_1 = 0,99$

$r_2 = 0,99$

Tabela 2 - Reprodutibilidade das medidas na determinação de gadolínio em presença de urânio (em 2,0mM/Tar. 2,0/pH 4,5).

| Gd/U (%) | Altura do Pico (mm) | | | Média (mm) | DPR (%) |
|----------|---------------------|-------|-------|------------|---------|
| 0,5 | 5,5 | 6,0 | 5,5 | 5,5 | 0,6 |
| 1,0 | 10,0 | 11,0 | 12,0 | 10,5 | 0,7 |
| 2,0 | 22,0 | 22,0 | 20,0 | 20,5 | 0,9 |
| 4,0 | 47,0 | 48,0 | 48,0 | 46,5 | 0,8 |
| 6,0 | 83,0 | 81,0 | 82,0 | 82,0 | 0,8 |
| 9,0 | 118,0 | 115,0 | 117,0 | 118,0 | 1,3 |
| 10,0 | 131,0 | 129,0 | 130,0 | 131,0 | 1,0 |

Tabela 3 - Determinação de gadolínio em soluções de nitrato de urânio

| Condições de Euição | Cd | | encontrado ($\mu\text{g/mL}$) | | esperado ($\mu\text{g/mL}$) | | média ($\mu\text{g/mL}$) | DPR (%) |
|---------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------------------------------|-------|----------------------------|---------|
| | 0,0 | 5,3 | 0,0 | 5,3 | 0,0 | 5,3 | | |
| Tart 2,0mM | 0,0 | 5,3 | 0,0 | 5,3 | 0,0 | 5,3 | 5,5 ± 0,3 | 5,4 |
| en 2,0mM | 11,3 | 9,7 | 10,6 | 10,6 | 11,6 | 10,1 | 10,5 ± 0,63 | 5,3 |
| pH 4,5 | 22,6 | 21,3 | 19,3 | 20,3 | 19,3 | 19,8 | 20,2 ± 0,9 | 4,0 |
| | 45,4 | 45,4 | 46,4 | 44,4 | 46,4 | 44,9 | 45,5 ± 0,9 | 1,8 |
| | 67,8 | 68,0 | 66,4 | 67,1 | 67,1 | 67,1 | 67,3 ± 0,6 | 0,9 |
| | 90,7 | 96,6 | 94,2 | 95,5 | 94,2 | 96,6 | 95,3 ± 1,1 | 1,2 |
| | 113,4 | 113,4 | 111,7 | 112,5 | 111,7 | 113,4 | 112,7 ± 0,8 | 0,7 |
| HIBA 2,5 mM | 5,5 | nd | nd | nd | nd | nd | - | - |
| en 2,0 mM | 11,3 | nd | nd | nd | nd | nd | - | - |
| pH 4,5 | 22,6 | 24,3 | 22,7 | 25,2 | 22,7 | 24,1 | 23,8 ± 1,1 | 4,8 |
| | 45,4 | 46,6 | 45,4 | 46,6 | 42,4 | 46,6 | 45,5 ± 1,8 | 4,0 |
| | 67,8 | 67,1 | 68,6 | 68,0 | 69,6 | 67,1 | 68,3 ± 1,9 | 1,9 |
| | 90,7 | 97,3 | 96,6 | 95,9 | 96,6 | 97,3 | 96,7 ± 0,6 | 0,6 |
| | 113,4 | 115,5 | 115,5 | 114,5 | 113,0 | 116,5 | 113,4 ± 2,1 | 1,9 |

DPR = Desvio padrão relativo

nd = Não detectado

Tabela 4 - Influência da concentração de urânio.

| Condições de Eluição | U Injetado (µg/mL) | Gd Esperado (µg/mL) | Gd Encontrado * (µg/mL) | Desvio Padrão Relativo(%) |
|----------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|
| TART 2mM | 0 | 45,4 | 45,4 ± 2,1 | 4,6 |
| EN 2mM | 1000 | 45,4 | 45,9 ± 1,1 | 2,4 |
| pH 4,5 | 2000 | 45,4 | 45,5 ± 0,7 | 1,5 |
| | 4000 | 45,4 | 44,9 ± 0,8 | 1,8 |
| HIBA 2,5mM | 0 | 45,4 | 45,4 ± 0,9 | 1,9 |
| EN 2,0mM | 1000 | 45,4 | 43,8 ± 1,1 | 2,4 |
| pH 4,5 | 2000 | 45,4 | 48,4 ± 1,3 | 2,8 |
| | 4000 | 45,4 | 45,8 ± 2,0 | 4,4 |

* : média de 4 determinações

Tabela 5 - Determinação da % de Gd₂O₃ em amostra de (U,Gd)O₂ fornecida pelo Departamento de Metalurgia do IPEN (comparação com outras técnicas)

| Técnica | % Gd ₂ O ₃ /UO ₂ |
|--------------------|---|
| IC | 9,1 ± 0,2 * |
| Fluoresc.raio X | 10,0 ± 0,3 |
| Anal. por ativação | 9,3 ± 0,2 |

* : média de 4 determinações

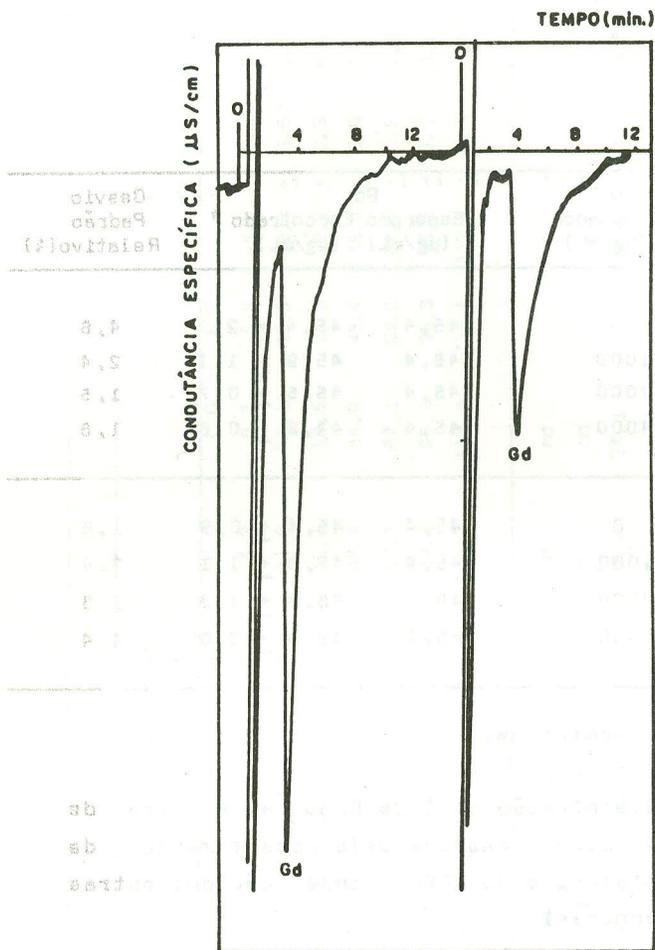


Figura 2

Cromatograma de uma amostra de $(\text{U}, \text{Gd})\text{O}_2$ após dissolução nítrica e diluição;

(1) amostra

(2) padrão de Gd (45,4 $\mu\text{g/mL}$)

Condições: Ter 2,0 mM/en 2,0 mM/pH 4,5

Sensibilidade do detector: 30 μS

Registrador : 500 mV

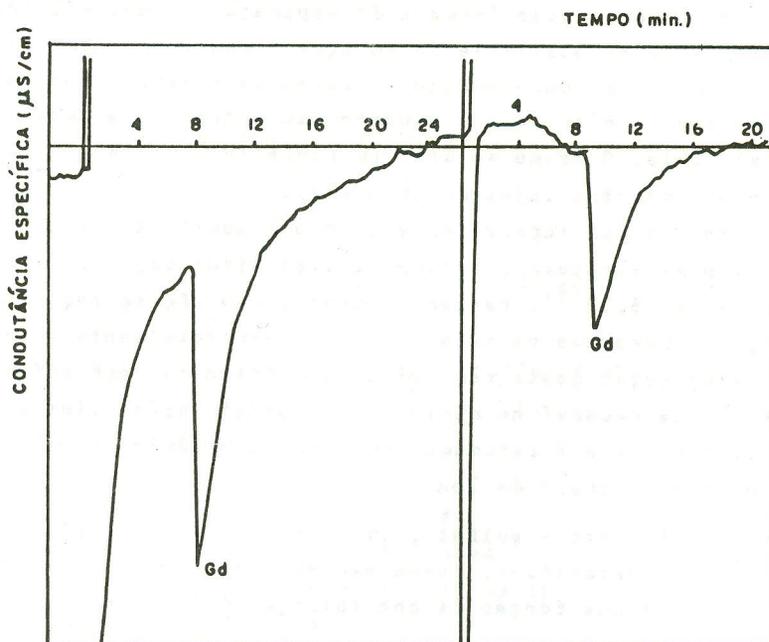


Figura 3

Cromatograma de uma amostra de $(U,Gd)O_2$ após dissolução nítrica e diluição.

(1) amostra

(2) padrão de Gd(45,4 µg/mL)

Condições : HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/pH 4,5

Sensibilidade do detector: 30 µS

Registrador : 500 mV

4. Efeitos de íons interferentes

Para verificar a seletividade da separação cromatográfica e as condições de estabilidade da amostra foram adicionados à mesma, variando-se a concentração, diferentes ânions. Observou-se que íons como o nitrato e o cloreto não alteram a altura do pico do gadolínio. O mesmo se diz com respeito à variação do valor do pH da amostra injetada (0 a 4,5).

Complexantes das terras raras como o fluoreto e o EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético-sal dissódico) cujos pK's são 2,77 (La F₂²⁺) e 16,32⁽⁹⁾, respectivamente, dão efeito negativo ao pico e, se presentes na amostra, devem ser totalmente eliminados por evaporação desta com ácido clorídrico ou perclórico concentrado, até securo (no mínimo duas vezes). Após eliminação dos ânions, a amostra é retomada com ácido clorídrico 0,05M e injetada no cromatógrafo de íons.

Íons como fosfato e sulfato, que também formam complexos estáveis com os lantanídeos, devem ser evitados. O grau de interferência será uma função da concentração dos interferentes na solução.

5. Discussão e Conclusões

Observando-se as curvas de calibração obtidas nas duas diferentes condições de eluição (Figura 1) pode-se verificar que com tartarato no eluente obtem-se uma maior sensibilidade (LMD : 5µg/mL) além do tempo de retenção ser menor (3,8 min) .

Verificada a viabilidade do método quanto à reprodutibilidade das medidas, precisão e sensibilidade, aplicou-se a determinação de gadolínio em amostra real fornecida pelo Departamento de Metalurgia do IPEN.

Dissolveu-se 0,1g de (U, Gd)O₂ (pulverizado) em ácido nítrico concentrado (0,2 mL). A solução foi evaporada até securo, o resíduo foi retomado com ácido clorídrico 0,05N, e a solução foi levada a volume (50 ou 100 mL) e uma alíquota foi injetada no cromatógrafo de íons. Os resultados encontram-se relacionados na Tabela 5 juntamente com aquele obtido por outras duas técnicas atualmente utilizadas para esse tipo de análise.

O método proposto é rápido e sensível atendendo às necessidades exigidas pelo controle de qualidade das pastilhas e pós de óxidos mistos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anderson, W.K; Broad Aspects of absorber Materials selection for Reactor Control. Nuclear Science and Engineering :4, 357-372, (1958).
2. Bailey, W.E; Crowther, R.L; Gadolina Fuel Performance in BWRs. In: Advances in the use and calculation of gadolinium in LWR Cores. D.Cokinos (BNL) pg. 552-553.
3. Böhm, W; Kiehlmann, H-D; Neufert A; Peehs, M. Gd_2O_3 up to 9 weight percent, and established burnable poison for advance fuel management in pressurized water reactors. Kerntechnik : 50 (1987) 4, 234 - 40.
4. Gjerde, D.T; Fritz, J.S; Schmuckzer, G. Anion chromatography with low-conductivity eluents. J. Chromat. 186: 509-19, 1979.
5. Pires, M.A.F; Abrão, A. Agentes complexantes na separação e determinação individual das terras raras por cromatografia de Íons sem supressão (no prelo).
6. Riella, H.G; Menezes, R.; Souza, J.A; Nogueira, R.A.; Fabricação de pastilha de $(U, Gd)O_2$. 29 Congresso Geral de Energia Nuclear. 24 a 29 de abril de 1988. Rio de Janeiro - In : Proceedings - Vol. 1 p. 394, 1988.
7. Rodden, G. J.; "Analytical chemistry of Manhattan Project". Vol. 1. 1950, p. 495.

8. Sevenich, G.J; Fritz, S.C. Addition of complexing agents in chromatography for separation of polyvalent metal ions. Anal. Chem. 55 : 12-16, 1983.
9. Sillén, L.G.; Martell, A.E; Stability constants of metal ion complexes. Special publication n° 25. The chemical society, Burlington House, London.
10. Small, H; Stevens, T.S. Bauman, W.C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. Anal.Chem. 47 : 1801 - 9, 1975.
11. Standard methods for analysis of sintered gadolinium oxide-uranium dioxide pellets. ASTM C 968-81, p. 633-5.