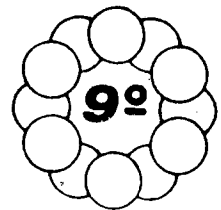




"DETERMINAÇÃO DE CARBONO EM ÓXIDOS CERÂMICOS - Al_2O_3 E UO_2 "



ANA MARIA RODRIGUEZ E J.O.W.VEGA BUSTILLOS
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - SP

cbecimat

SUMÁRIO

O presente trabalho visa a determinação do carbono em óxidos cerâmicos. A presença do carbono é importante em alguns óxidos cerâmicos, devido a sua propriedade de agente redutor e é prejudicial em outros, quando presente na forma de impurezas. A presença de carbono nos óxidos cerâmicos é discutida em detalhes neste trabalho. O carbono foi determinado em óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de urânio (UO_2) pela técnica de extração em altas temperaturas acoplada ao detector de infravermelho (LECO). Na calibração do analisador de carbono foram utilizados padrões metálicos ao invés de se utilizar padrões cerâmicos. Detalhes analíticos da técnica são descritos.

INTRODUÇÃO

A presença de carbono em óxidos cerâmicos pode ser prejudicial ou benéfica, dependendo do teor de carbono presente nestes materiais. É prejudicial quando presente nos óxidos cerâmicos como impurezas podendo acarretar fragilização e deterioração das propriedades mecânicas do material. Em outros tipos de óxidos cerâmicos sua presença é necessária pois atua como agente redutor (redução carbométrica), tornando esta redução mais eficaz. Também é usado em processos de cloração, onde atua como agente redutor, reduzindo assim o consumo de cloro. Portanto, é de fundamental importância sua análise quantitativa nestes materiais.

O presente trabalho visa a determinação do carbono em óxidos cerâmicos, especificamente UO_2 e Al_2O_3 , pela técnica analítica de fusão em O_2 , acoplada ao detector de infravermelho. O equipamento utilizado é o analisador de carbono marca LECO modelo CS-244. Este analisador quando calibrado com padrões metálicos (LECO part. 501-501 C and S in Steel), realiza análise de carbono em aços, alumínio, titânio e outros metais, apresentando uma precisão de 3% e exatidão de 5%. Neste trabalho, entretanto, devido a impossibilidade de obter-se padrões cerâmicos, utilizou-se padrões metálicos (LECO part. 501-501 C and S in Steel) estabelecendo-se desta forma parâmetros analíticos visando aprimorar os resultados.

Portanto, o objetivo deste trabalho é demonstrar a viabilidade de utilização de padrões metálicos na calibração do analisador LECO para análises de carbono em óxidos cerâmicos.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Em óxidos de alumínio o carbono é utilizado como agente redutor no processo de cloração da alumina, e a quantificação do carbono é de suma importância para a eficácia do processo. Segundo o processo de Hall Heroult, a alumina pode ser convertida em vapor de alumínio ($AlCl_3$) pela reação com gás cloro na presença de carbono ou monóxido de carbono [3].

O carbono é uma das impurezas presentes no óxido urânio. A importância de minimizar o teor de carbono no combustível nuclear (UO_2) é demonstrada por considerações termodinâmicas e influências no rendimento do combustível nuclear. O carbono é prejudicial devido a sua alta secção de choque alterando a performance

do combustível nuclear e diminuindo a queima (burn up) do combustível nuclear. Além do que, podendo afetar a resistência à corrosão do elemento combustível e limitando o tempo de vida do combustível [2].

As principais fontes de carbono são os aditivos orgânicos como: aglomerantes e lubrificantes utilizados na pré-sinterização e sinterização de pastilhas. A remoção incompleta dos aditivos leva a um aumento no teor de carbono nas pastilhas. Os compostos de carbono presentes na pastilha de UO_2 , são produtos da reação dos resíduos dos aditivos orgânicos com o gás utilizado na sinterização como: CO_2 , H_2 , CH_4 e CO [4]. O limite de teor de carbono na pastilha é de 200 ppm conforme norma ASTM C 696-80 [1].

As análises foram realizadas em um analisador de carbono e enxofre, marca Laboratory Equipment Company (LECO) modelo CS-244 para a determinação de carbono em óxidos cerâmicos.

Este equipamento é constituído por duas unidades: 1) unidade de extração de gases, que é composta por forno de rádio-frequência (18MHz) e 2200 Watts de potência com fluxo de oxigênio puro; 2) unidade analítica, composta por filtros de purificação e separação dos gases CO_2 e SO_2 , e de duas células de infravermelho.

A amostra é colocada em um cadinho de cerâmica onde é adicionado um fundente de tungstênio-estanho e aquecida no forno de rádio-frequência na presença de atmosfera de oxigênio. O carbono contido na amostra é liberado na forma de uma mistura de gases CO/CO_2 , que passam por filtros de sílica gel platinizada, que convertem todo o CO em CO_2 . A seguir, os gases passam por células de infravermelho onde se procede a análise. A vantagem deste método reside no fato da radiação de infravermelho possuir comprimento de onda bem definido para uma atmosfera de CO_2 , obtendo-se desta forma, resultados com alta precisão (3%) e com limite mínimo de detecção da ordem de 0,5 ppm.

Preparação das amostras: Utilizou-se pó de alumina com 99,9% de pureza da Baker Analysed Reagent (Berse) e pó de grafite SP-2 da Union Carbide Corporation com 99,9% de pureza conforme norma ASTM METODO D1506-56 e óxido de urânio de procedência Bélgica, para preparação das amostras de $Al_2O_3 + C(1\%)$ e $UO_2 + C(1\%)$.

Procedimento: 1) Os cadinhos em que as amostras são introduzidas devem ser pré-aquecidos na mufla a 900°C por 12 horas. 2) Calibração A) Pesa-se 1g de padrão de aço (LECO) em um cadinho de cerâmica; B) Adiciona-se 1g de acelerador Lecocel, que é composto de tungstênio e estanho. Esse acelerador tende a facilitar a combustão do mesmo; C) Adiciona-se 1g de fundente Iron Chip (ferro gusa), que tem ponto de fusão menor que a mistura (aço-Lecocel) e portanto, facilita a combustão; D) Introduz-se o cadinho no forno de rádio-frequência.

3) Análise das amostras: Procurou-se estabelecer parâmetros que influenciem nas análises dos óxidos, tais como: ordem de adição de amostra e fundente, quantidade de amostra e adição de fundentes. Conforme experimentos a seguir: 3.1 Adiciona-se 0,2g da amostra ($Al_2O_3 + 1\%C$ ou $UO_2 + 1\%C$) + 1g de Lecocel + 1g de Iron Chip e queima-se a amostra.

3.2 Adiciona-se 1g de Lecocel + 1g de Iron Chip + 0,2g da amostra ($Al_2O_3 + 1\%C$ ou $UO_2 + 1\%C$) e queima-se a amostra.

3.3 Adiciona-se 0,2g da amostra ($Al_2O_3 + 1\%C$ ou $UO_2 + 1\%C$) + 1g de Lecocel e queima-se a amostra.

3.4 Adiciona-se 0,5g da amostra ($Al_2O_3 + 1\%C$) + 1g de Lecocel + 1g de Iron Chip e queima-se a amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1: Calibração = Aço+Lecocel+Iron Chip

CALIBRAÇÃO	TEOR DE C (%)	MASSA (g)
1	0,0318	1,0
2	0,0302	1,0
3	0,0298	1,0
Média e Desvio Padrão	= 0,0306 ± 0,0009	
Precisão	= 2,94%	

Tabela 2: Amostra = ($Al_2O_3 + 1\%C$) + Lecocel + Iron Chip

AMOSTRA	TEOR DE C (%)	MASSA (g)
1	1,178	0,2
2	1,182	0,2
3	1,175	0,2
4	1,170	0,2
5	1,176	0,2
Média e D.P.	= 1,175 ± 0,004	
Precisão	= 0,34%	

Comparando-se as tabelas 2 e 3, observa-se que a ordem de adição da amostra e fundente 2 a precisão das análises do óxido de alumínio é em torno de 0,34%, menor que na tabela 3 (1,3%). Isto ocorre porque a amostra adicionada na parte inferior do cadinho funde por completo.

Comparando as tabelas 2 e 4, verifica-se que a ausência do fundente Iron Chip diminui a precisão das análises, o qual é 0,34% e 2,2% respectivamente. Isto se deve ao fato de que o Iron Chip facilita a combustão da mistura, por tanto a queima é completa.

Comparando as tabelas 5 e 2, verifica-se que a massa ideal para as análises de óxidos

cerâmicos é 0,2 grama. Devido a massa estar relacionada com a concentração de carbono, evitando assim o efeito memória.

Tabela 3: Amostra = Lecocel+Iron Chip + ($Al_2O_3 + 1\%C$)

AMOSTRA	TEOR DE C (%)	MASSA (g)
1	1,133	0,2
2	1,163	0,2
3	1,139	0,2
4	1,176	0,2
5	1,151	0,2
Média e D.P.	= 1,152 ± 0,016	
Precisão	= 1,30%	

Tabela 4: Amostra = ($Al_2O_3 + 1\%C$)+Lecocel

AMOSTRA	TEOR DE C (%)	MASSA (g)
1	1,079	0,2
2	1,088	0,2
3	1,090	0,2
4	1,069	0,2
5	1,062	0,2
Média e D.P.	= 1,078 ± 0,011	
Precisão	= 2,20%	

Tabela 5: Amostra = ($Al_2O_3 + 1\%C$)+Lecocel+Iron Chip

AMOSTRA	TEOR DE C (%)	MASSA (g)
1	1,107	0,5
2	1,124	0,5
3	1,122	0,5
4	1,155	0,5
5	1,094	0,5
Média e D.P.	= 1,120 ± 0,020	
Precisão	= 1,78%	

Tabela 6: ($UO_2 + 1\%C$)+Lecocel+Iron Chip

AMOSTRA	TEOR DE C (%)	MASSA (g)
1	1,106	0,2
2	1,098	0,2
3	1,104	0,2
4	1,098	0,2
5	1,104	0,2
Média e D.P.	= 1,102 ± 0,003	
Precisão	= 0,27%	

Os resultados encontrados para as análises de óxido de urânio, tabelas 6, 7 e 8, apresentam os mesmos fenômenos daquelas encontradas para análises de óxido de alumínio. Portanto, a ordem de introdução do fundente e amostra de

óxido de urânio, deve ser segundo a tabela 6 obtendo-se precisão de 0,27%.

Nos cálculos de exatidão das análises das amostras, foram descontados os teores de carbono provenientes do material de partida. Sendo 0,080% o teor de carbono para óxido de alumínio e 0,025% o teor de carbono para óxido de urânio. Os mesmos são 9% e 8% respectivamente.

Tabela 7: Amostra = Lecocel+ Iron Chip+ (UO₂ + 1%C)

AMOSTRA	TEOR DE C (%)	MASSA (g)
1	1,081	0,2
2	1,075	0,2
3	1,099	0,2
4	1,115	0,2
5	1,069	0,2
Média e D.P. = 1,088 ± 0,017		
Precisão = 1,56%		

Tabela 8: Amostra = (UO₂ + 1%C)+Lecocel

AMOSTRA	TEOR DE C (%)	MASSA (g)
1	1,109	0,2
2	1,022	0,2
3	1,127	0,2
4	1,116	0,2
5	1,123	0,2
Média e D.P. = 1,099 ± 0,039		
Precisão = 3,55%		

CONCLUSÃO

As principais conclusões deste trabalho são as seguintes:

1. A ordem entre o fundente e a amostra de óxido cerâmico é de vital importância. Sendo que deve-se adicionar primeiro a amostra (óxido) e depois os fundentes (aceleradores).
2. A quantidade ideal de amostra com teor de carbono em torno de 1% é 0,2g. Evitar do assim o efeito memória.
3. A extração de carbono na amostra não é completa, quando não utiliza-se o acelerador "Iron Chip" devido a sua propriedade de alterar o ponto de fusão da mistura (Lecocel+ óxido cerâmico).
4. Os resultados das análises de óxidos cerâmicos utilizando-se padrões de aço (LECO) foram altamente precisos. Tendo precisão em torno de 0,3%.
5. Considerando-se erros na preparação da amostra como: pesagem, homogeneização e perda de massa além do erro do equipamento, os resultados tiveram uma exatidão de 9% para Al₂O₃ e 8% para UO₂.
6. É possível analisar óxidos cerâmicos utilizando-se padrões de aço na calibração desde que, utilize-se fundente específicos para auxiliar a fusão do óxido.
7. Os procedimentos utilizados para óxido de alumínio e óxido de urânio é o mesmo para outros tipos de óxidos.

J.E.Sarkis, S.F.Sabato, L.Nolla e M.I. Cantagallo para a conclusão deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] ASTM C 696-80, Standard methods for chemical mass spectrometric, and spectrochemical analysis of nuclear-grade uranium dioxide powders and pellets, - Carbon (total) by direct combustion - Thermal conductivity method, 33 to 42.
- [2] Belle, J. "Iron, Carbon and impurities in PWR-2 seed fuel" - WAPD-251, December 1961.
- [3] Soleiman, M.K. and Rao, V.K. "Kinetics and Mechanism of Chlorination of Alumina Grains with He, CO, Cl Gas Mixtures" Experimental. Can. Metall. Q., 26(3):207-15, 1987.
- [4] Vollath, D. "Production of Uranium Dioxide Pellets and Other Shapes", In: Gmelin, L. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, U Suppl. vol. C4, 8th edition: 65-81, 1984.

SUMMARY

Carbon determination in ceramics oxides is the objective of the present work. The amount of carbon in aluminium oxide (Al₂O₃) and uranium oxide (UO₂) is determined by fusion/infrared cell technique. A carbon determinator (LECO - CS244) was used to test the performance of the analytical results. The determinator was calibrated using steel standards instead of ceramics oxides, and a special flux mix (W, Sn and Fe) was used. The details of the analysis technique and the data obtained are discussed.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração de