



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO DE CARBONO LIVRE NO CARBETO DE BORO
DE GRAU NUCLEAR**

José Oscar VEGA BUSTILLOS, Reginaldo GOMES, Juan CAMARO, Fernando ZORZETTO,
Paulo DOMINGUES e Humberto RIELLA

IPEN-PUB-304.

PUBLICAÇÃO IPEN 304

MAIO/1990

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE CARBONO LIVRE NO CARBETO DE BORO
DE GRAU NUCLEAR**


**José Oscar VEGA BUSTILLOS, Reginaldo GOMES, Juan CAMARO, Fernando ZORZETTO
Paulo DOMINGUES e Humberto RIELLA**

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.20

**CARBON
CHEMICAL ANALYSIS
PRESSURE GAGES
TITRATION
BORON CARBIDES**

IPEN - Doc - 3595

Aprovado para publicação em 20/03/90.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

DETERMINAÇÃO DE CARBONO LIVRE NO CARBETO DE BORO DE GRAU NUCLEAR

José Oscar VEGA BUSTILLOS, Reginaldo GOMES, Juan GAMARO, Fernando ZORZETTO, Paulo DOMINGUES e Humberto RIELLA

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL**

RESUMO

O presente trabalho descreve duas técnicas diferentes (via úmida e via manométrica) para a determinação do carbono livre no carбето de boro (B_4C) de grau nuclear. As duas técnicas se fundamentam na reação do carбето de boro com mistura sulfocrômica gerando gás carbônico (CO_2). As técnicas se baseiam na captação deste CO_2 produzido. Pela via úmida o CO_2 é absorvido em solução de Hidróxido de Bário e determinado por titulação. A técnica via manométrica baseia-se na medida da pressão do gás CO_2 por meio de um MacLeod. Os gases gerados por meio desta técnica são analisados qualitativa e quantitativamente por espectrometria de massa.

Detalhes técnicos, analíticos e também dados estatísticos são discutidos no presente trabalho.

**DETERMINATION OF SOLUBLE CARBON IN NUCLEAR GRADE BORON
CARBIDE**

**José Oscar VEGA BUSTILLOS, Reginaldo GOMES, Juan GAMARO,
Fernando ZORZETTO, Paulo DCMINGUES e Humberto RIELLA**

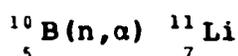
**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL**

ABSTRACT

The present work describes two different techniques (manometric and wet chemical) for the soluble carbon determination in nuclear grade boron carbide. The techniques are based on the reaction of the boron carbide with a sulfocromic mixture, generating CO₂. The techniques differ on the mode they do the measurement of CO₂ produced. By wet chemical technique the CO₂ is absorbed in a barium hydroxide solution and is determined by titration. In the manometric technique the CO₂ gas is measured using a McLeod gauge. The gas produced by the latter technique is analysed by mass spectrometry. The details of the analytical technique and the data obtained are discussed.

II. PRODUÇÃO

O boro e seus compostos tem uma ampla aplicação na tecnologia nuclear devido a sua forma natural 19,78% do isótopo $^{10}_5\text{B}$ que apresenta uma alta secção de choque ($3,836 \times 10^{-25} \text{m}^2$) para neutrons térmicos (2200m.s^{-1}). Em particular, há um grande interesse no B_4C , devido ao seu alto ponto de fusão (2723°K), ser quimicamente inerte e conter aproximadamente 80% de boro (1). A absorção de neutrons no reator resulta de uma reação (n,α) como a seguinte:



Como o ^7_3Li não é absorvedor de neutrons, o boro "queima" num fluxo de neutrons de forma contínua e rápida. Devida a estas propriedades o B_4C é utilizado no reator para controlar o fluxo de neutrons.

O carbetto de boro B_4C estequiométrico está numa configuração espacial tetraédrica onde os átomos de carbono, ligados ao boro são denominados de carbono ligados ou constitucionais. No entanto existem átomos de carbono, nesta configuração que não estão ligados aos átomos de boro, os quais são denominados de carbono livre.

Infelizmente a alteração da composição estequiométrica envolve um certo grau de deterioração nas propriedades do B_4C , tais como a redução a resistência, a fratura e a alteração da sinterabilidade do composto.

O presente trabalho tem como objetivo a determinação do carbono livre no carbetto de boro (B_4C).

A determinação do carbono livre descrita neste trabalho é realizada por meio de duas técnicas, uma via úmida e outra via manométrica. As duas técnicas se fundamentam no tratamento do B_4C com uma mistura sulfocrômica. Neste tratamento ocorre a oxidação do carbono livre a dióxido e monóxido de carbono. As técnicas se baseiam na captação

destes gases produzidos. Pela via úmida os gases CO , e CO_2 são absorvidos em solução de hidróxido de bário e determinados por titulação como carbonatos. A via manométrica baseia-se na medida da pressão dos óxidos de carbono por meio de um medidor MacLeod. Os gases gerados por meio desta técnica são analisados qualitativa e quantitativamente por meio da técnica da Espectrometria de Massa (2, 3).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Técnica Manométrica

A determinação do carbono livre em B₄C via manométrica consiste no tratamento do B₄C na forma sólida (pó) com uma solução sulfocrômica. O carbono livre é oxidado, formando óxidos de carbono (CO e CO_2) os quais são quantificados manometricamente. O limite mínimo de detecção do carbono livre é de 0,02%.

O equipamento utilizado para análise dos gases CO e CO_2 via manométrica foi construído, segundo as normas da ASTM NC 791-83 (4). O mesmo consiste de 3 unidades (ver figura 1) que são: 1. unidade de reação (B₄C + sulfocrômica). 2. unidade de transferência dos gases. 3. unidade de medida destes gases. Todas as unidades estão acopladas a um sistema de alto vácuo composto de uma bomba difusora, uma bomba mecânica e um sistema de medida de alto vácuo.

A unidade de reação consiste de um recipiente de vidro pyrex cuja extremidade é cônica, configuração necessária para uma adequada e reprodutiva reatividade do carbono livre durante a análise. O porta amostra é de teflon visando minimizar a interferência durante a análise. O recipiente de reação está submerso dentro de um banho de água aquecida a 100°C.

A unidade de transferência dos gases consiste de duas bombas difusoras de vidro para a transferência do gás, um

"trap" de nitrogênio líquido para reter os óxidos de carbono, um "trap" de perclorato de magnésio para absorver a umidade, um trap resfriado a -90°C (mistura álcool etílico com nitrogênio líquido) com a mesma finalidade que o trap anterior, e finalmente um trap tipo Friedreich com a finalidade de reter gases com massas atômicas elevadas, e possíveis hidrocarbonetos formados durante a reação. A unidade de medida do gás consiste de uma bomba Toepler e de um medidor de pressão do tipo MacLeod com diferentes sistemas de medida de pressão. Este medidor é previamente calibrado com volumes conhecidos de gases, por meio de um dosador de volumes padrão.

O procedimento para a determinação do carbono livre no B.C pela técnica manométrica é a seguinte: Primeiramente se pesa de 30 a 100 mg de amostra dentro de um cadinho de teflon. Introduce-se o cadinho com amostra dentro do tubo de reação o qual deve ser previamente preenchido com 25 ml de solução sulfocrômica. Faz-se vácuo em todo o sistema. Refrigera-se o "trap" 1 (Friedreich) com água gelada (10°C), o "trap" 2 com perclorato de magnésio, o "trap" 3 com mistura álcool/nitrogênio líquido (-90°C) e o par de "traps" 4 com nitrogênio líquido (-180°C). Fecha-se as válvulas V3, V4 e V6 e abre-se as válvulas V2 e V5. Mergulha-se o tubo de reação dentro de um banho de água quente (100°C) durante 1 hora. Realiza-se a leitura do branco do sistema por meio do medidor MacLeod obtendo o volume, a pressão e a temperatura (V, P e T respectivamente). Abre-se a válvula V6 e coleta-se os gases do branco dentro de um container (12). Retira-se o recipiente de nitrogênio líquido do "trap" 4 e aquece-se o mesmo até temperatura ambiente liberando desta forma os gases CO e CO₂ retidos no mesmo. Coletam-se os gases no medidor de MacLeod e determina-se a pressão P exercida por eles. Abre-se a válvula V6 e coletam-se os gases em um dos containers (12) para posterior análise via espectrometria de massa.

O carbono livre é determinado através da seguinte equação:

$$C (\%) = 0,01951 \frac{(P - P_b) \cdot V}{(T + 273) \cdot W}$$

onde:

P = pressão do gás no MacLeod em mm de Hg

P_b = pressão do branco em mm de Hg

V = volume do MacLeod em cm³

T = temperatura do MacLeod em °C

W = peso da amostra em gramas

Pela técnica manométrica estudou-se primeiramente o comportamento da liberação dos gases da amostra em função do tempo de bombeamento. Na figura 2 apresentamos esta liberação dos gases. Observa-se que após 15 minutos de bombeamento da bomba Toepler atinge-se a coleta total dos gases liberados pelo "trap" 4.

Estabelecido o tempo de bombeamento efetua-se a análise do carbono livre no carbetto de boro.

2. Técnica Via Úmida

Como na técnica manométrica a amostra de B₄C é tratada com mistura sulfocrômica durante aproximadamente uma hora na temperatura de 100°C. Neste tratamento ocorre a oxidação do carbono livre a dióxido e monóxido de carbono, sem que o B₄C sofra reação. O CO₂ e CO formados volatilizam e são absorvidos em solução saturada de hidróxido de bário como carbonato. Posteriormente analisa-se por titulometria o teor de carbono como carbonato, na solução de hidróxido de bário.

A figura 3 apresenta o desenho esquemático do sistema para tratamento do B₄C com mistura sulfocrômica e recolhimento do CO e CO₂, produzido em solução de hidróxido bário

Efetuar \bar{a} m-se v \bar{a} rios experimentos de tratamento de B,C com solu \bar{c} o sulfocr \bar{o} mica visando obter o tempo ideal para oxida \bar{c} o de todo carbono livre.

Colocou-se 1 g de B,C num bal \bar{a} o com refluxador sobre uma placa aquecedora magn \bar{e} tica. Em seguida adicionou-se gota a gota 200 ml da mistura sulfocr \bar{o} mica sobre o B,C com agita \bar{c} o. Elevou-se a temperatura at \bar{e} 100 $^{\circ}$ e continuou-se com agita \bar{c} o durante 1 hora. No final da opera \bar{c} o des \bar{c} onectou-se os erlenmeyer contendo as solu \bar{c} o \bar{e} s de barita (hidr \bar{o} xido de b \bar{a} rio) e efetuou-se as an \bar{a} lises de carbono como carbonato por meio de titula \bar{c} o.

Utilizando-se o mesmo procedimento realizaram-se algumas experi \bar{e} ncias com os tempos de 2 e 3 horas de dissolu \bar{c} o. A figura 4 apresenta a porcentagem do carbono livre para diferentes tempos de tratamentos. Por meio destes experimentos concluiu-se que o tempo de tratamento de 1 hora \bar{e} suficiente para que todo o carbono livre seja oxida \bar{c} o.

RESULTADOS E DISCUSS \bar{A} O

Atrav \bar{e} s de an \bar{a} lises de amostras de B,C provenientes da Alemanha (STARK) realizaram-se v \bar{a} rias an \bar{a} lises de carbono livre, tanto pela t \bar{e} cnic \bar{a} manom \bar{e} trica, como pela via \bar{u} mida. As m \bar{e} dias ponderadas e seus respectivos desvios quadr \bar{a} tico m \bar{e} dio foram calculadas e os resultados s \bar{a} o os seguintes:

Via \bar{U} mida: C(%) = 1,2 $\bar{\pm}$ 0,2

Via Manom \bar{e} trica: C(%) = 1,21 $\bar{\pm}$ 0,12

Pode-se observar que ambas as t \bar{e} cnicas apresentam valores semelhantes, demonstrando que s \bar{a} o coerentes entre si. A precis \bar{a} o das duas t \bar{e} cnicas est \bar{a} o em torno de 10% e 15%

para a técnica manométrica e via úmida respectivamente.

No entanto pode existir algum gás contaminante que altere o teor de carbono livre na determinação via manométrica ou via úmida.

Esta dúvida foi esclarecida coletando-se uma alíquota do gás gerado para posterior análise via espectrometria de massa. O resultado obtido foi o seguinte: CO₂ = 80,5% ; CO = 17,7% ; O₂ = 0,7% e H₂ = 1,1%. Isto significa que sendo elevado o teor dos óxidos de carbono (> 98%) implica não haver praticamente outros gases contaminantes na mistura gasosa provenientes da reação. Portanto conclui-se que as duas técnicas são viáveis para a determinação do carbono livre no carbeto de boro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração do Dr. S.S.Iyer, da Srta Katia Regina Ferrari e Laurelisa Nolla.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HANDBOOK of chemistry and physics. 56ed. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Co. Press, 1975-1976.
2. GUIMARÃES, L.M. e VEGA BUSTILLOS, J.O. Análise quantitativa de componentes individuais em uma mistura gasosa utilizando-se a técnica de espectrometria de massa. 1988. (Publicação IPEN 140).
3. BIGUENET, C. Spectrometrie de masse dans l'analyse des gas residuels Le Vide, 27 (159):143-51 (1972).
4. STANDARD Methods for Chemical, Mass, Spectrometric, and Spectrochemical Analysis of Nuclear Grade Boro Carbide (ASTM-NC-791-83).
5. VEGA, O.; RIELLA, H.G.; RODRIGUES, C. Quantitative Analysis of occluded gases in UO₂ pellets by quadrupole mass spectrometer and its application in quality control of nuclear fuel J.Nucl.Mat. 106(1982) 121-126.

6. GAULÉ, G.K. Boron - Preparation, Properties and Applications. Vol.2, New York, Plenum Press, 1965.

FIGURA 1 - Sistema de Extração de Gases

- 1 - Unidade de reação
- 2 e 3 - Válvulas
- 4 e 5 - Bombas difusoras de mercúrio de vidro
- 6, 7 e 8 - Traps
- 9 - Bomba difusora de mercúrio metálico
- 10 - Bomba Toepler
- 11 - Medidor McLeod
- 12 - Recipientes
- 13 e 14 - Bombas mecânicas
- V_1 a V_1 ; - Válvulas de vácuo
- V_{12} a V_{14} - Válvulas de retenção
- V_{15} - Válvulas de três cadinhos
- IG - Medidor de vácuo tipo "Ion gauge"
- S - Solenóide
- T_1 - Trap Freidreich
- T_2 - Trap de perclorato de magnésio
- T_3 - Trap refrigerador (-90°C)
- T_4 - Trap refrigerador (-180°C)

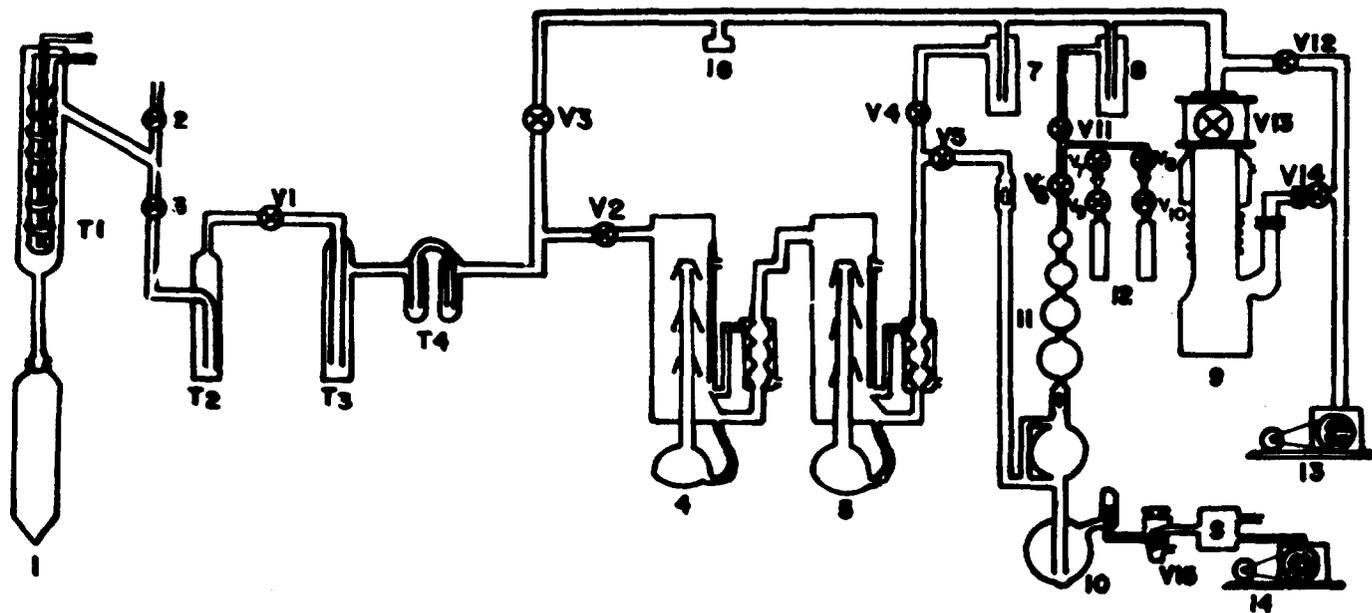


FIGURA.1 SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE GASES B_4C (DETALHES NA PAGINA SEGUINTE)

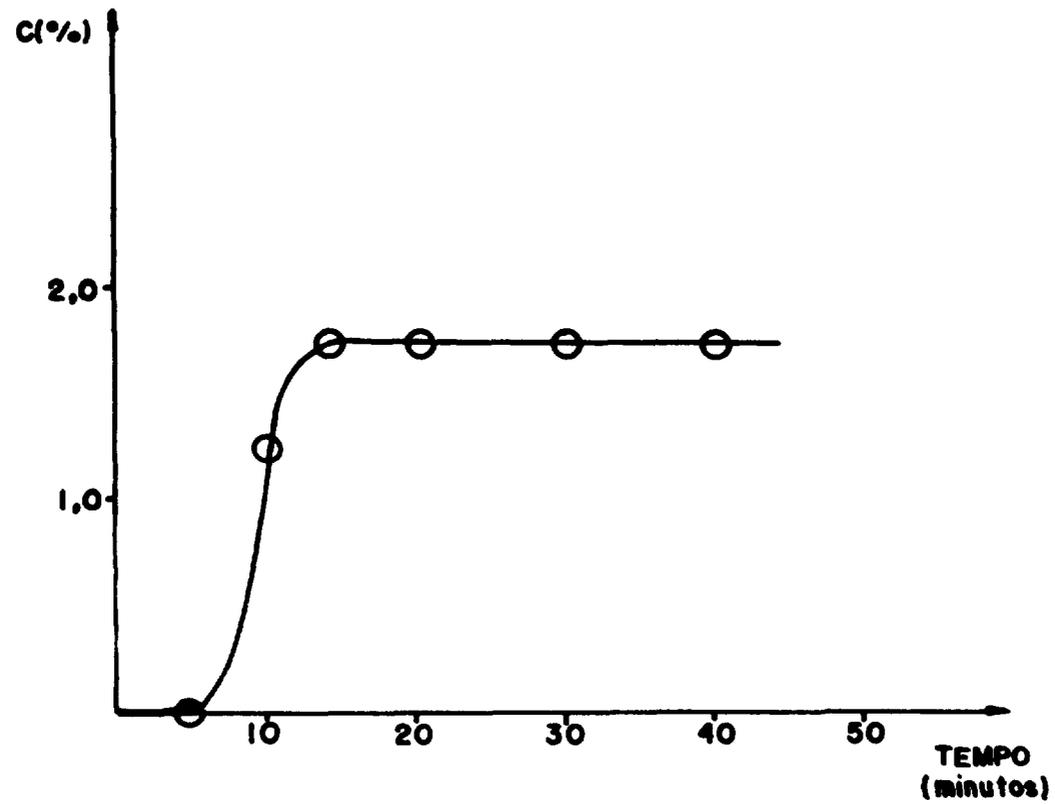


FIGURA 2. LIBERAÇÃO DO CO VIA TÉCNICA MANOMÉTRICA

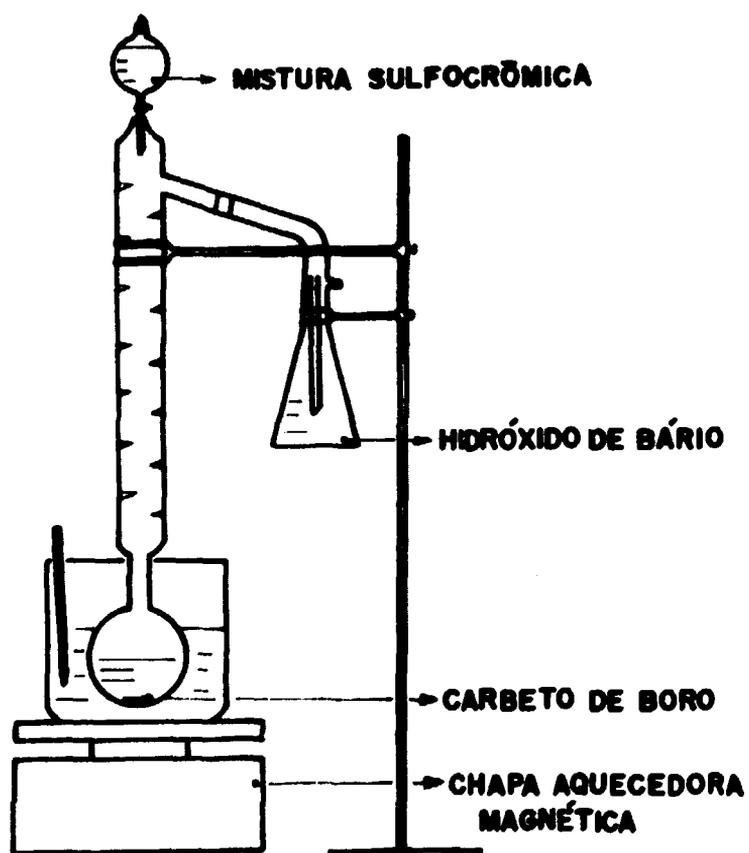


FIGURA 3. DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE OXIDAÇÃO DO CARBONO LIVRE DO CARBETO DE BORO

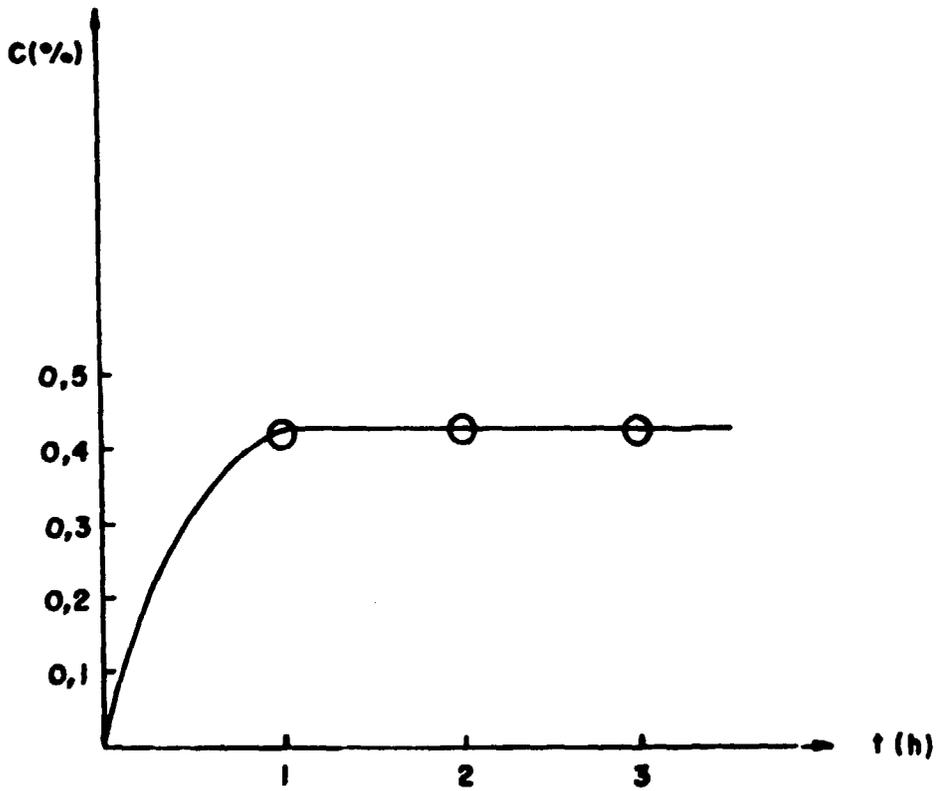


FIGURA 4. GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO LIVRE VERSUS O TEMPO (h) DE TRATAMENTO DO B₄C