

ANÁLISE QUÍMICA DE LIGA DE GRAU NUCLEAR APLICADA COMO MATERIAL DE CONTROLE EM REATORES NUCLEARES

Debora A. Pereira¹, Douglas A. Ferreira¹, Mario Fatte¹, Natalia de O. Souza¹, Claudia Giovedi², Marycel E. B. Cotrim³ and Maria Aparecida Pires³.

¹ Navy Technological Center in São Paulo (CTMSP)
Av. Professor Lineu Prestes 2468
05508-000 São Paulo, SP, Brazil.

deborap_alves@usp.br, mario.fatte@marinha.mil.br, natalia.souza@marinha.mil.br, douglas.ferreira@marinha.mil.br.

² Analysis, Evaluation and Risk Management Laboratory (POLI / USP – SP)
Av. Prof. Mello Moraes 2231
05508-000 São Paulo, SP, Brazil
claudia.giovedi@labrisco.usp.br

³ Nuclear and Energy Research Institute (CQMA / IPEN)
Setor E4 - Av. Prof. Almeida Prado, 2242
05508-000 São Paulo, SP, Brazil
mecotrim@ipen.br, mapires@ipen.br

RESUMO

A liga de prata-índio-cádmio (Ag/In/Cd) é utilizada como material absorvedor em elementos de controle de reatores nucleares devido à alta seção de choque para absorção de nêutrons de seus componentes. Em Reatores Refrigerados a Água Pressurizada (PWR - *Pressurized Water Reactor*), a liga Ag/In/Cd é utilizada na forma de barra contendo 80% de prata, 15% de índio e 5% de cádmio em massa com tolerâncias, máxima e mínima, bastante rigorosas em sua composição. A liga na forma de barra é encapsulada em tubos metálicos, os quais compõem o conjunto do elemento de controle no reator nuclear. Para ser aplicada com este propósito, a barra de liga Ag/In/Cd deve apresentar uma composição homogênea ao longo de toda a sua extensão, a fim de assegurar seu comportamento adequado dentro do reator. O objetivo deste projeto é desenvolver e qualificar a metodologia de análise química aplicada à caracterização da liga Ag/In/Cd para ser usada em barras de controle em reatores do tipo PWR. A metodologia padronizada para determinar o teor de prata, índio e cádmio na liga de grau nuclear é a titulação potenciométrica para prata e a titulação de complexação para o índio e o cádmio. A precisão dos resultados obtidos depende da prévia calibração dos materiais volumétricos e equipamentos utilizados, bem como da calibração dos reagentes titulantes a serem utilizados na titulação. Além disso, a qualificação desse processo para fins nucleares requer a elaboração de todos os documentos relacionados a cada uma das etapas do processo, incluindo práticas operacionais e registros da qualidade. O desenvolvimento e a qualificação da metodologia representam passos fundamentais no sentido de tornar o Brasil autossuficiente na produção desse material aplicado à área nuclear.

1. INTRODUÇÃO

As reações nucleares ocorrem quando um nêutron se aproxima de um núcleo de um átomo instável ou metaestável, podendo interagir por meio de uma força nuclear, ocorrendo uma reação entre eles. Um nêutron colide com o átomo de um elemento e este absorve o nêutron. O

núcleo deste átomo é levado a um alto nível de energia e fica excitado, assim, esse átomo tende a se fragmentar, por um processo chamado de fissão nuclear como representado na Figura 1.

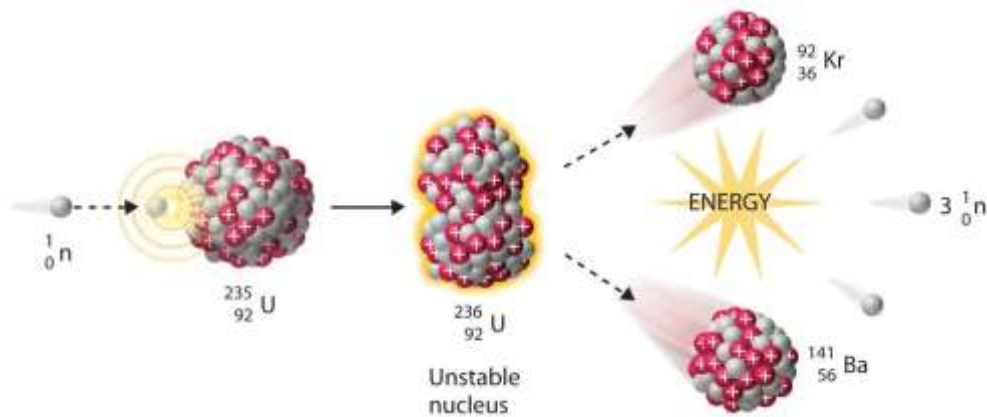


Figura 1 – Representação esquemática de fissão nuclear. Fonte: Nuclear Power [2]

Esse processo libera uma grande quantidade de energia térmica e o átomo junto de dois ou três novos nêutrons colidirá com outros átomos o que produzirá mais fissões, que por sua vez, produzirão mais nêutrons repetindo novamente esse processo. O conjunto desses acontecimentos denomina-se reação em cadeia. [1]

1.1. Reator Nuclear

Em um reator nuclear se processa uma reação de fissão nuclear por meio da fissão do núcleo de determinados isótopos do urânio e do plutônio gerando a cada fissão uma grande quantidade de energia. A reação em cadeia gerada por esse processo é controlada e pode ser utilizada para várias aplicações como, fonte de nêutrons para irradiação e ativação de materiais, geração de energia para diversos fins e produção de materiais transurânicos.

Um reator refrigerado a água pressurizada (PWR – *Pressurized Water Reactor*) é um reator que utiliza água sob pressão como refrigerante e seu funcionamento se dá pelo bombeamento do líquido de refrigeração no circuito primário sob alta pressão dentro do núcleo do reator onde é aquecido pela energia liberada pela fissão nuclear. A água aquecida flui através do circuito primário para um sistema gerador de vapor, no qual o calor é transferido para o circuito secundário através de trocadores de calor, que por sua vez geram vapor que gira um conjunto de turbinas produzindo eletricidade. Em reatores PWR, o urânio enriquecido, na forma de pastilhas, é encapsulado em tubos cilíndricos formando as varetas combustível numa estrutura denominada de elemento combustível, como é ilustrado na Figura 2.

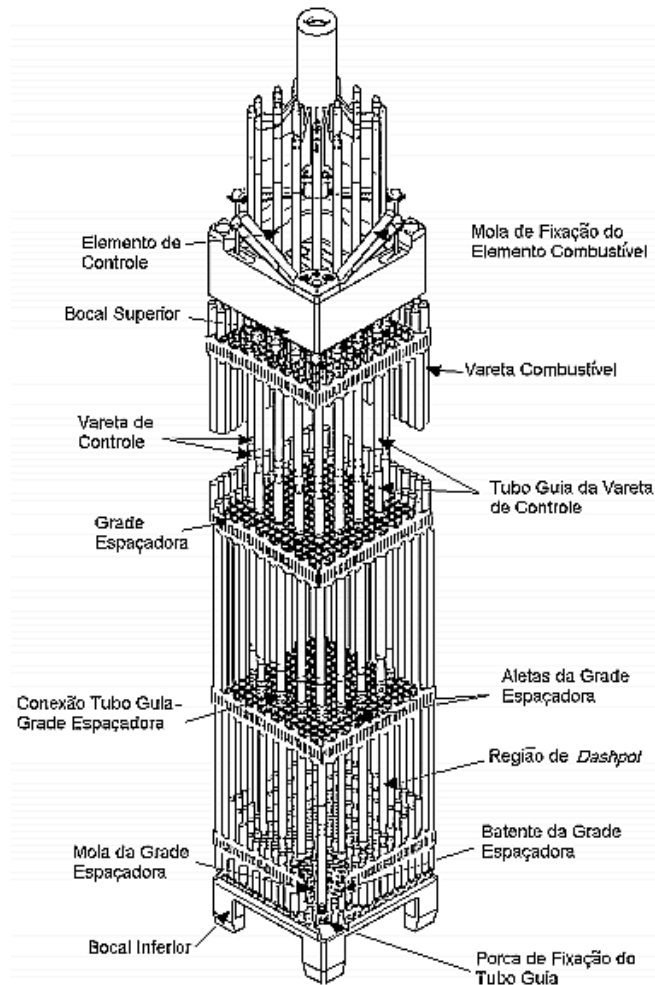


Figura 2 – Ilustração do Elemento Combustível típico de reator PWR.

1.2. Controle da Reação Nuclear

A reação em cadeia gerada pelas fissões no núcleo do reator precisa ser controlada, para isso tem-se no reator elementos de controle e de segurança, ou seja, estruturas contendo varetas com materiais absorvedores de nêutrons, como é ilustrado na Figura 3. Os materiais absorvedores comumente utilizados são de dois tipos: pastilhas cerâmicas de carbeto de boro (B_4C) utilizadas em elementos de segurança e barras cilíndricas de uma liga ternária de prata, índio e cádmio utilizadas em elementos de controle. [3]

Para proporcionar o controle adequado de reatividade e manter constante a população de nêutrons, o que conseqüentemente mantém a potência térmica do reator, é realizada a inserção e retirada das varetas de controle. Assim, com a inserção das varetas de controle no núcleo do reator ocorre a diminuição do número de fissões; e, por outro lado, com a retirada das varetas de controle o número de fissões aumenta. Dessa forma, torna-se possível o controle de reatividade do núcleo do reator. [3]



Figura 3 – Ilustração representativa de um Elemento de Controle de um reator tipo PWR. [4]

1.3. Ligas Ternárias Ag/In/Cd

As pesquisas iniciais referentes a ligas à base de prata para serem utilizadas como materiais absorvedores de nêutrons se concentraram inicialmente em ligas binárias prata-cádmio e prata-índio. A prata é um metal que possui uma seção de choque relativamente alta para absorção de nêutrons, no entanto ela nunca foi utilizada pura como um material de controle em reatores devido às suas propriedades mecânicas. [5]

As ligas binárias de prata/cádmio e prata/índio possuem boas propriedades como, alta condutividade térmica, são monofásicas, tem uma seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, moderadamente alta e picos de ressonância de absorção intensos, além de melhorar a resistência à corrosão da prata. No entanto, mesmo com essas propriedades, elas nunca foram utilizadas em reatores PWR, pois estudos mostraram que essas ligas não atendem a todos os requisitos necessários para serem utilizadas em reatores, principalmente no tocante às propriedades mecânicas. [5]

Devido aos problemas associados às ligas binárias, foram estudadas novas composições químicas para atingir as propriedades desejadas. Assim, estudou-se uma liga ternária de prata-índio-cádmio, contendo aproximadamente 80% de prata, 15% de índio e 5% de cádmio em massa. Com isso conseguiu-se melhorar a resistência à corrosão, além do aumento da capacidade de absorção de nêutrons. Observou-se que com a utilização dessa liga ternária foi minimizada a corrosão interna, e como em um reator térmico a liga ternária de Ag/In/Cd é efetiva para absorver nêutrons de baixa energia e de alta energia, uma vez que ela possui alta seção de choque de absorção em todo o espectro de energia dos nêutrons, tem-se uma característica muito importante para um absorvedor ideal. Dessa forma, as ligas ternárias de prata-índio-cádmio são mais indicadas para o uso como material absorvedor de elementos de controle em reatores PWR. [5]

2. METODOLOGIA

Para utilizar a liga ternária de prata-índio-cádmio de grau nuclear na proporção definida em norma aplicada à área nuclear[7], 80%, 15% e 5% respectivamente, é necessário utilizar uma metodologia analítica que permita a determinação quantitativa dessa composição, para isso é utilizada a titulação, conforme metodologia baseada em norma ASTM[6]. Essa metodologia por ser normatizada, ao qualificá-la, poderá ser utilizada como padrão para o desenvolvimento de metodologias embasadas em outras técnicas, como fluorescência de raios-X, espectrometria de emissão atômica, entre outras.

A tolerância dos teores de prata, índio e cádmio em porcentagem mássica definida por norma ASTM[7] especifica a composição da liga conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 – Composição química da liga de Ag-In-Cd de grau nuclear

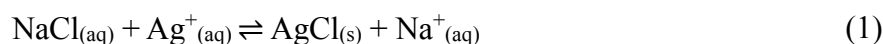
Elemento	Massa
Índio (In)	15,00 ± 0,25
Cádmio (Cd)	5,00 ± 0,25
Total de impurezas	0,05 (Máx.)
Chumbo (Pb)	0,03 (Máx.)
Bismuto (Bi)	0,03 (Máx.)
Prata (Ag)	Restante

A Tabela 1 mostra que a porcentagem de prata corresponde à diferença em massa para 100%, subtraindo a porcentagem de índio, cádmio e outras impurezas que podem estar presentes na composição da liga. Dessa forma, é possível saber a composição mínima e máxima de prata, sendo 78,94% e 80,50%, respectivamente em porcentagem mássica.

A análise volumétrica por titulação consiste em um conjunto de procedimentos quantitativos baseados na reação ocasionada pela adição de uma solução de concentração conhecida (titulante) em uma solução de concentração desconhecida (analito/titulado). O final da titulação é determinado ao atingir o ponto de equivalência, ou seja, no momento em que o titulado reage completamente com o titulante. Durante a titulação, algumas variáveis podem ser monitoradas, de modo que uma mudança brusca desta propriedade indique o ponto final da titulação.

2.1. Princípio do Método

A metodologia definida pela norma ASTM[6] estabelece a titulação potenciométrica para a determinação do teor de prata e a titulação complexométrica para determinação dos teores de índio e de cádmio. Para a realização das análises, a amostra é dissolvida em meio ácido e diluída em um volume determinado, para posteriormente serem realizadas as titulações. Para a determinação da concentração de prata é medido o potencial (mV), utilizando um eletrodo de íon seletivo para cloreto, em função do volume de reagente adicionado (solução de cloreto de sódio (NaCl)). A prata reage com o NaCl formando o precipitado cloreto de prata (AgCl), conforme reação abaixo:



O ponto de equivalência é determinado graficamente pela curva potencial (mV) x volume de titulante (mL), sendo o volume do titulante no ponto de equivalência correspondente ao conteúdo de prata.

A solução resultante da titulação da prata é então fervida para coagular o precipitado formado e prosseguir com a titulação colorimétrica do índio e do cádmio. O pH é ajustado na faixa que cada elemento complexa com o titulante EDTA e o analito é titulado, sendo o primeiro o índio e, posteriormente, o cádmio.

Para determinar quantitativamente os teores de índio e cádmio, utiliza-se o princípio da titulação de complexação, na qual a formação do complexo entre o analito (índio ou cádmio) e o titulante (EDTA) determina o ponto final da titulação, indicado pelo reagente 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN) o qual reage com o complexo mudando a cor da solução de purpura para amarela, conforme Figura 4. A reação da formação do complexo é dada por:

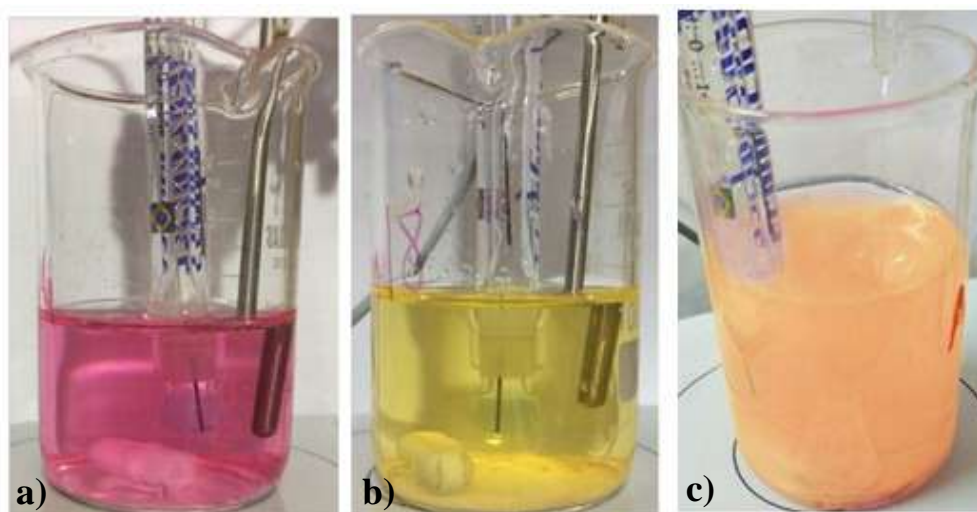


Figura 4 – Ilustração da coloração da solução: a) antes do ponto de viragem, após o ponto de viragem, b) para o índio e c) para o cádmio.

Antes do início do procedimento, é realizada a padronização dos titulantes EDTA e NaCl a fim de, posteriormente, utilizá-los para a titulação das amostras da liga Ag-In-Cd.

A finalidade da calibração dos titulantes NaCl e EDTA é de definir o fator de calibração, o qual será utilizado nos cálculos quando, de fato forem realizadas as titulações da amostra da liga de Ag-In-Cd. Este fator será responsável por corrigir erros sistemáticos da titulação, seja ele um erro de operação, de visualização do operador ou de calibração dos materiais volumétricos e

equipamentos. A cada novo preparo das soluções titulantes (NaCl e EDTA), um novo fator de calibração deverá ser calculado.

Assim, a precisão dos resultados obtidos dependerá, entre outros fatores, da calibração de todos os materiais volumétricos, equipamentos e soluções dos titulantes, da pureza dos reagentes utilizados ao longo da metodologia, e do número de repetições de análises realizadas durante o procedimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ponto de Inflexão da Prata (Ag)

Para determinar o ponto de equivalência correspondente ao conteúdo de prata, para cada titulação realizada, tanto para a calibração da solução de referência quanto para o procedimento de titulação da liga em si, fez-se uma curva de potencial (mV) x volume de titulante (mL) em um programa denominado CurTiPot[8], como é ilustrado na Figura 5, onde o gráfico 1 apresenta a curva potencial x volume e o gráfico 2, a primeira e a segunda derivadas da curva de titulação, de modo a obter uma precisão maior no ponto de inflexão.

Volume	mV
0,000	473,000
12,000	428,000
12,500	423,000
13,000	416,000
13,500	407,000
14,000	395,000
14,200	387,000
14,400	378,000
14,500	370,000
14,600	362,000
14,700	348,000
14,800	323,000
14,900	249,000
15,000	227,000
15,100	216,000
15,200	206,000
15,300	201,000
15,500	191,000
16,000	178,000
17,000	163,000

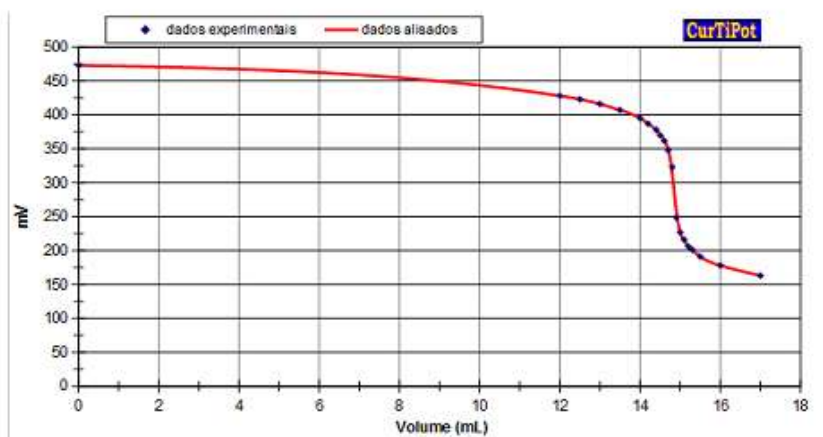
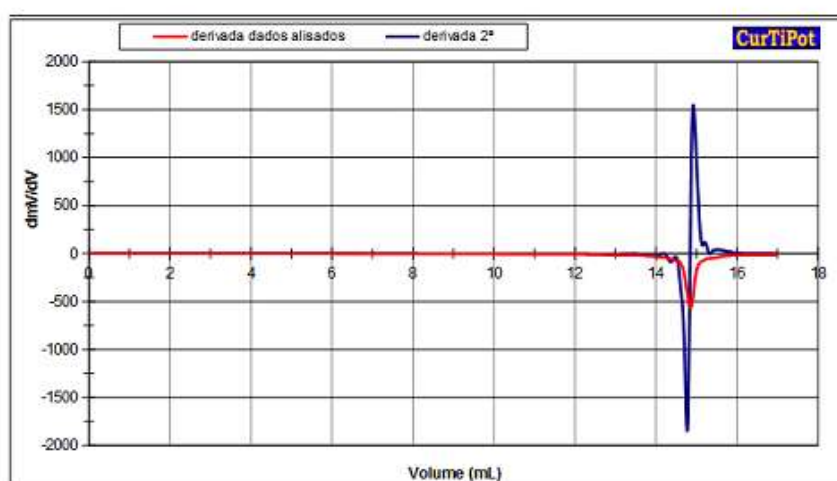


Gráfico 1 – Curva potencial (mV) x volume do titulante (mL)



Detecção de pontos de inflexão				
ponto	Volume	mV	$\frac{dpH}{dV}$	$\frac{d^2pH}{dV^2}$
1	14,8484	286,900	-583,7155491	41,104447828

Gráfico 2 – Primeira e segunda derivada da curva do gráfico 1 Ponto de inflexão da análise 1

Figura 5 – Exemplo de conjunto de dados de análise de uma de titulação de prata com os respectivos gráficos.

O ponto de inflexão é obtido a partir da segunda derivada. A partir das curvas realizadas para cada titulação, obtiveram-se os seguintes volumes correspondentes ao ponto de inflexão referente à prata apresentados nas Tabela 2 e 3.

Tabela 2 – Volumes correspondentes aos pontos de inflexão para as titulações realizadas visando à calibração da solução de referência para a determinação do teor de prata.

Titulação	Ponto de inflexão (mL)
1	14,87
2	14,78
3	14,82
4	14,87
5	14,88
6	14,88
7	14,83
8	14,81
9	14,79
Média	14,84
Desvio Padrão	0,04

Tabela 3 – Volumes correspondentes aos pontos de inflexão para as titulações realizadas com amostra da liga de Ag/In/Cd para determinação do teor de prata

Titulação	Ponto de inflexão (mL)
1	14,53
2	14,58
3	14,49
Média	14,53
Desvio Padrão	0,04

3.2. Pontos de Viragem do Índio (In) e do Cádmiio (Cd)

Os pontos de viragem do índio e do cádmio são obtidos visualmente a partir da mudança de coloração, conforme Figura 4. Obtiveram-se assim os volumes correspondentes aos pontos de viragem, conforme apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Volumes correspondentes aos pontos de viragem obtidos nas titulações realizadas para calibração da solução de referência para a determinação dos teores de índio e cádmio

Titulação	Ponto de viragem (mL)	
	Índio	Cádmio
1	12,78	-----
2	12,78	4,56
3	12,58	4,86
5	12,78	4,66
6	12,83	4,71
7	12,83	4,76
8	12,83	4,76
9	12,78	4,76
Média	12,78	4,72
Desvio Padrão	0,08	0,09

Tabela 5 – Volumes correspondentes aos pontos de viragem obtidos nas titulações realizadas para determinação dos teores de índio e cádmio em amostra da liga Ag/In/Cd

Titulação	Ponto de viragem (mL)	
	Índio	Cádmio
1	12,88	4,66
2	12,78	4,71
3	12,68	4,76
Média	14,78	4,71
Desvio Padrão	0,08	0,04

3.3. Cálculo dos Fatores de Calibração

Para calcular o fator de calibração utiliza-se a seguinte equação:

$$F_X = \frac{M}{V_{TM}} \quad (4)$$

Onde:

- F_X = Fator de calibração de cada metal (Ag, In ou Cd)
- M = Massa do metal em alíquota da solução de referência em miligrama
- V_{TM} = Volume médio do titulante obtido (NaCl ou EDTA)

Dessa forma, obtem-se os seguintes fatores de calibração:

$$F_{Ag} = 5,49$$

$$F_{In} = 1,17$$

$$F_{Cd} = 1,10$$

3.4. Cálculo dos Teores dos Metais para as Titulações Realizadas com Amostra da Liga de Ag/In/Cd

Os teores de prata, índio e cádmio na liga de Ag/In/Cd foram calculados usando a seguinte equação:

$$X\% = mL_{\text{dotitulant}} \times F_X \times \left(\frac{10^3}{M_A}\right) \quad (5)$$

Onde:

- F_X = Fator de calibração de cada metal (Ag, In ou Cd)
- $\%_X$ = Porcentagem do metal obtida (Ag, In e Cd)
- M_A = Massa da amostra pesada em mg

Realizaram-se três titulações para a amostra da liga, obtendo os teores com suas respectivas médias e desvios padrões, conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Teores de prata, índio e cádmio na amostra da liga de Ag/In/Cd

Titulação	Teor (%)		
	Prata	Índio	Cádmio
1	79,2	14,99	5,06
2	79,4	14,88	5,11
3	78,9	14,76	5,17
Valor médio	79,2	14,88	5,10
Desvio padrão	0,2	0,09	0,04

3.5. Expressão dos Resultados para a Titulação da Calibração dos Titulantes

Os resultados experimental e teórico obtidos são representados na Tabela 8 e na Figura 6.

Tabela 8 – Comparação dos resultados experimental e teórico

Metal	Prata	Índio	Cádmio
Valor médio experimental (%)	$80,2 \pm 0,2$	$14,69 \pm 0,09$	$5,3 \pm 0,1$
Valor teórico (%)	$79,93 \pm \begin{matrix} 0,5 \\ 1,06 \end{matrix}$	$14,94 \pm 0,25$	$5,13 \pm 0,25$

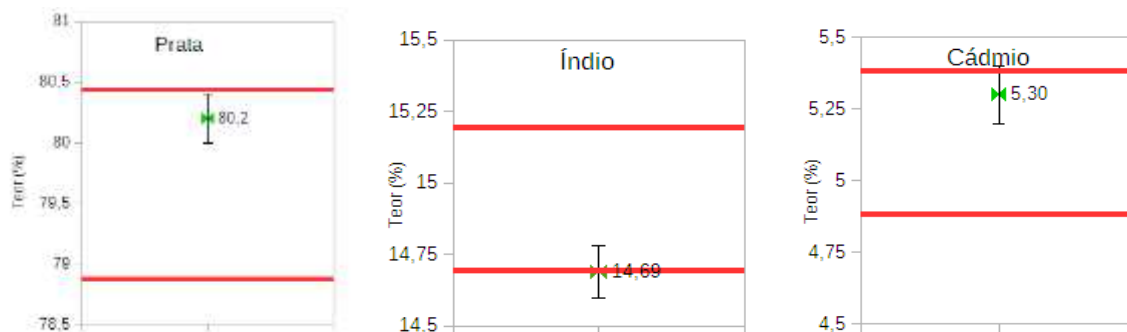


Figura 6 - Relação entre o teor teórico com o experimental

Assim, pode-se observar que os dados obtidos a partir da metodologia desenvolvida fornecem dados dentro da tolerância requerida.

3.6. Expressão dos Resultados para a Titulação da Amostra da Liga de Ag/In/Cd

Os resultados experimentais e o especificado para a titulação realizada na amostra da liga de Ag/In/Cd são representados na Tabela 9 e Figura 7.

Tabela 9 – Comparação dos resultados experimentais com os valores especificados

Metal	Prata	Índio	Cádmio
Teor médio experimental (%)	$79,2 \pm 0,2$	$14,88 \pm 0,09$	$5,10 \pm 0,04$
Teor especificado (%)	$80,00 \begin{matrix} +0,5 \\ -1,06 \end{matrix}$	$15,00 \pm 0,25$	$5,00 \pm 0,25$

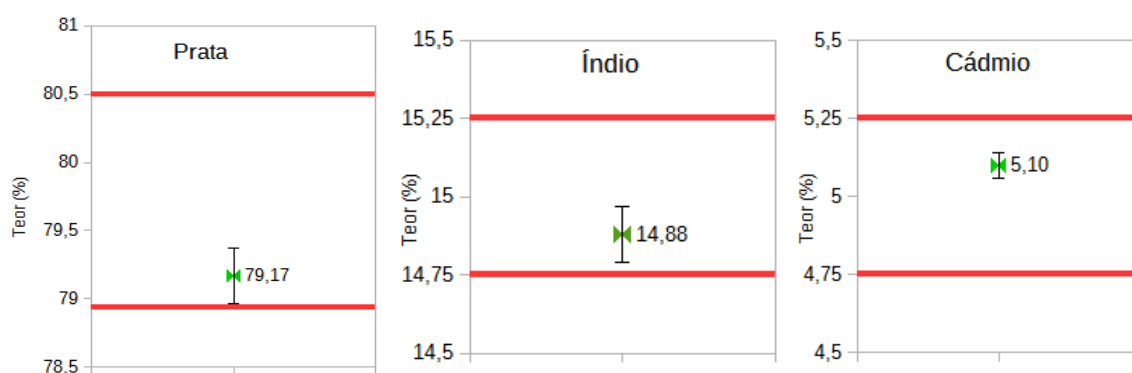


Figura 7- Relação entre o teor teórico com o especificado

Assim, pode-se observar que usando a metodologia desenvolvida, os teores de prata, índio e cádmio obtidos na liga de Ag/In/Cd obtida encontram-se dentro da tolerância especificada na norma ASTM[7].

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a metodologia desenvolvida para a caracterização da liga Ag/In/Cd baseada na análise titulométrica fornece resultados confiáveis, com precisão compatível com a tolerância requerida para a composição da liga Ag/In/Cd de grau nuclear, ou seja, teor de $(15,00 \pm 0,25)$ % para o índio, $(5,00 \pm 0,25)$ % para o cádmio e o remanescente, tirando todas as impurezas, para a prata, com uma composição máxima de 80,50% e mínima de 78,94%. Dessa forma, os resultados obtidos são satisfatórios, tornando possível a qualificação da metodologia para aplicação em processo de fabricação das barras de Ag/In/Cd de grau nuclear, cumprindo mais uma importante etapa no sentido de tornar o Brasil autossuficiente na produção desse material aplicado à área nuclear.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas e instituições que contribuíram para a realização dessa pesquisa, a minha orientadora Dra. Claudia Giovedi, equipe LADICON do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – CTMSP, Dra Marycel e Dra Maria Aparecida do IPEN e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do projeto.

REFERÊNCIAS

1. “Nuclear Reaction”. https://www.sciencedaily.com/terms/nuclear_reaction.htm.
2. “Nuclear Fission”. <https://www.nuclear-power.net/nuclear-power/fission>.
3. PERROTA, J. A. Curso de introdução à engenharia do núcleo de reatores, pp. 1-64 (1999).
4. “Control Rod”. <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=control+rod>.
5. FIGUEREDO, A. M. Desenvolvimento de processos para a fabricação da liga Ag-15%In-5%Cd e de varetas dessa liga para as barras de controle da unidade crítica do IPEN. São Paulo. (1985.)
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM C760 – 90. Standard Test Methods for Chemical and Spectrochemical Analysis of Nuclear-Grade Silver-Indium-Cadmium Alloys (2015).
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM C752 – 13. Specification for Nuclear-Grade Silver-Indium-Cádmium Alloy (2016).
8. “pH and Acid-Base Titration Curves: Analysis and Simulation software, Version 4.2” http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot_.html.