

## ADSORÇÃO LÍQUIDA NO SILICETO DE URÂNIO

Vitória A. Oliveira<sup>1</sup>, Elita U. Carvalho<sup>1</sup>, Michelangelo Durazzo<sup>1</sup>, Solange K. Sakata<sup>1</sup>,  
e Rafael H. L. Garcia<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP  
[vitaparecidaoliveira@gmail.com](mailto:vitaparecidaoliveira@gmail.com)

### RESUMO

O siliceto de urânio é um intermetálico usado como combustível nuclear na maioria dos reatores de pesquisa modernos, incluindo os reatores MB-01 e IEA-R1 do IPEN. Durante a produção, o material é submetido a um rigoroso controle de qualidade, que inclui análises de tamanho de partícula, densidade, caracterização e composição da fase cristalina. A quantificação das fases cristalinas presentes é realizada por difração de raios X (DRX) e refinamento dos dados usando o método Rietveld. No entanto, devido à alta absorção de raios X por esse material, no que diz respeito ao método de quantificação adotado, é muito importante reduzir o tamanho das partículas. Para este objetivo, um moinho vibratório dedicado é usado antes da análise de DRX, reduzindo o diâmetro médio das partículas para poucos micrômetros. Para evitar a oxidação das amostras, o processo de moagem ocorre em meio isopropanólico, o qual é seco posteriormente, em vácuo a 80 °C. Porém, em muitos casos, verifica-se que as massas das amostras moídas são maiores do que as iniciais. Nesse sentido, esse trabalho propõe analisar a causa dessa diferença de massa. Granulometria a laser, termogravimetria (TG). Os resultados de TG sugerem que uma camada é fortemente adsorvida ao material, protegendo o pó de oxidação em temperaturas acima de 400°C.

### 1. INTRODUÇÃO

O IPEN atua na área de combustível nuclear praticamente desde a sua fundação, em 1956. Deu início com a fabricação de elementos combustíveis (EC) baseados em  $U_3O_8$ -Al para o reator Argonauta do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), o que permitiu criar as bases tecnológicas para a fabricação de EC's para manter a operação do reator IEA-R1 do próprio instituto. A partir de 1988, todos os elementos desse reator começaram a ser fornecidos pelo Centro do Combustível Nuclear – CECON do IPEN, inicialmente baseados em dispersões de  $U_3O_8$  em alumínio, com densidades de urânio em torno de 2,3 gU/cm<sup>3</sup>.

Com o aumento do regime de tempo de operação e da potência do reator IEA-R1, densidades de urânio mais elevadas se fizeram necessárias. Assim, um novo EC foi desenvolvido, com sua produção iniciada em 2005 no IPEN a partir de  $UF_6$  proporcionado pela Marinha do Brasil – (CTMSP – Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo) e baseados em dispersão de  $U_3Si_2$  em alumínio, com densidade de 3,0 gU/cm<sup>3</sup>, sendo suficiente para operar o reator em 5MW.

No processo de obtenção utilizado pelo IPEN, o pó de siliceto de urânio é produzido a partir da fusão do urânio com silício. Uma vez que diversas fases cristalinas são formadas na fusão, a especificação é conter ao menos 80% em massa do  $U_3Si_2$ , para ser utilizado nos

reatores IEA-R1 e MB-01, Vale ressaltar que cada uma de suas fases cristalinas formadas possui comportamento distinto sob irradiação.

Dentre as poucas técnicas que permitem quantificar diretamente as fases cristalinas dos materiais, destaca-se o tratamento de dados obtidos por difração de raios X (DRX) pelo método de Rietveld.

## 1.1 Difração de raios X

O fenômeno de difração de raios X (DRX) ocorre pelo espalhamento coerente da radiação pelos elétrons de materiais cristalinos. A condição da Lei de Bragg (*equação 1*) deve ser obedecida, para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas.

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

$\lambda$ : Comprimento de onda da radiação utilizada

$d$ : Distância interplanar do material

$\theta$ : Ângulo de incidência dos raios X na estrutura cristalina

O padrão de difração (difratograma) pode ser obtido através da variação do ângulo  $\theta$  (fonte de raios X) concomitantemente com o ângulo  $2\theta$  (detector). Assim, é comumente expresso em intensidade em função do ângulo  $2\theta$ . Desse modo, cada reflexão em  $2\theta$  equivale a determinado plano cristalino do material, sendo necessários diversos picos de difração para identificação do material.

Considerando que a intensidade das reflexões é relativa à concentração de planos atômicos de cada fase presente na composição, amostras com várias fases cristalinas podem ser analisadas, identificadas e até mesmo quantificadas.

Em 1925, foi despertado um grande interesse para o desenvolvimento de métodos de quantificação de fases cristalinas baseados em DRX, pela obtenção de resultados quantitativos reproduzíveis e com mais precisão, através de um método baseado em padrão interno realizado por uma adaptação de um procedimento utilizado em espectroscopia ultravioleta. A partir de 1945, essa precisão foi bastante melhorada, com o advento dos difratômetros equipados com contadores Geiger. Foram criados e desenvolvidos métodos de quantificação, também baseados em intensidade de picos selecionados no difratograma, como método do padrão interno, método de dopagem, método de diluição, método de Chung e Razão das Intensidades de Referência <sup>1</sup>.

Métodos de quantificação baseados em um único pico estão submetidos a maiores erros devido à orientação preferencial, menor amostragem, configuração do instrumento e anulação de picos da amostra, além das dificuldades com a sobreposição de picos de diferentes fases. Assim, métodos como o desenvolvido por H. Rietveld <sup>3</sup> utilizam todo o difratograma, aumentando a quantidade de picos analisados, permitem uma maior precisão na quantificação <sup>1</sup>.

## 1.2 Método de Rietveld

Em 1987, R.J. Hill e C.J. Howard <sup>4</sup> descreveram uma equação que permitiu a quantificação de fases cristalinas utilizando o método de Rietveld, que propõe que, em uma

mistura, a fração mássica de uma fase é obtida diretamente a partir do seu valor refinado de fator de escala (equação 2), melhorando a precisão e também a agilidade do método comparado a trabalhos anteriores.

$$W_i = \frac{S(Z \cdot M \cdot V)_i}{\sum_j S_j(Z \cdot M \cdot V)_j} \quad (2)$$

W= Fração mássica

S= Fator de escala da fase

Z= Número de moléculas por célula unitária

M= Massa molecular

V= Volume da célula unitária

I= Fase quantificada da mistura

J= Fases presentes na mistura

Como vantagens apresentadas dessa técnica, pode-se citar a dispensa de curva de calibração e a percepção de todos os picos de difração do padrão gerado, o que reduz a incerteza na quantificação. Além disso, os resultados de quantificação de fases obtidos através desse método costumam apresentar mais precisão que outras técnicas de quantificação usando dados de DRX como *RIR* (*Reference Intensity Ratio*) ou método de padrão interno<sup>1</sup>.

De qualquer modo, quando o número de variáveis envolvidas durante o refinamento é muito grande, se torna extremamente complexo definir o intervalo de significância dos resultados obtidos. Assim, é fundamental a definição criteriosa dos parâmetros que serão refinados e a faixa na qual esses parâmetros poderão variar<sup>5</sup>.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para produção da amostra estudada foi utilizado urânio natural (fabricado no IPEN, de pureza 99,9%) e silício analítico (pureza 99,8%), fundidos em forno de indução eletromagnética da marca INDUTHERM, de 15KW e programado com temperatura de 1700°C. A massa total de insumo utilizado para a composição foi cerca de 700g. Utilizou-se cadinho de ZrO<sub>2</sub> estabilizado com MgO e lingoteira de cobre. A estequiometria (conforme a pesagem dos insumos) foi: U: %mássica: 89,56 (ou 50,30 %molar) e Si: %mássica: 10,44 (ou 49,70 %molar).

Com objetivo de garantir um pó adequado para análise de DRX e posterior refinamento dos dados, foi utilizado o procedimento em moinho vibratório (com 20 minutos de moagem). O moinho utilizado foi da marca Retsch, modelo McCrone<sup>2</sup> (figura 1), com meios de moagem de alumina, na velocidade de cerca de 18,75 Hz. A massa de siliceto de urânio utilizada na moagem (cerca de 5 g) foi misturada a cerca de 10 ml de isopropanol. Após a moagem, o pó foi seco em um sistema a vácuo com aquecimento com temperatura em torno de 80 °C. A fim de evitar a oxidação do pó, após o término da secagem, permaneceu por mais cerca de 12 h a vácuo, para que o contato com o ar fosse realizado em temperatura próxima à ambiente.

Para determinação da granulometria dos pós, foi utilizado equipamento de análise por espalhamento de laser, da marca Cilas, modelo 1190, com faixa de medida de 0,04 a 2500  $\mu\text{m}$ , utilizando o método Fraunhofer para cálculo de distribuição. Foi utilizado etilenoglicol como meio.



**Figura 1: Moinho McCrone, com copo e meios de moagem.**

### 3. RESULTADOS

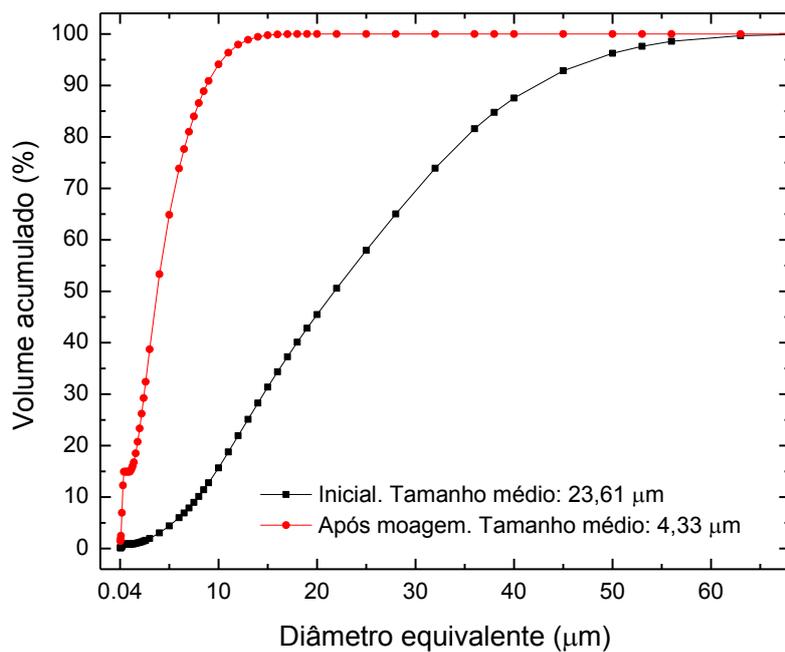
Como pode ser visto na figura 2, a moagem permitiu a obtenção de uma granulometria fina, com redução do tamanho médio das partículas de 24 para 4  $\mu\text{m}$ , possibilitando melhor quantificação das fases por meio do refinamento dos dados de DRX.

Interessante notar que o diâmetro mínimo de partículas medido pelo equipamento é de 0,04 $\mu\text{m}$ . Assim, o valor de diâmetro médio das partículas desse pó deve ser menor que o valor apresentado.

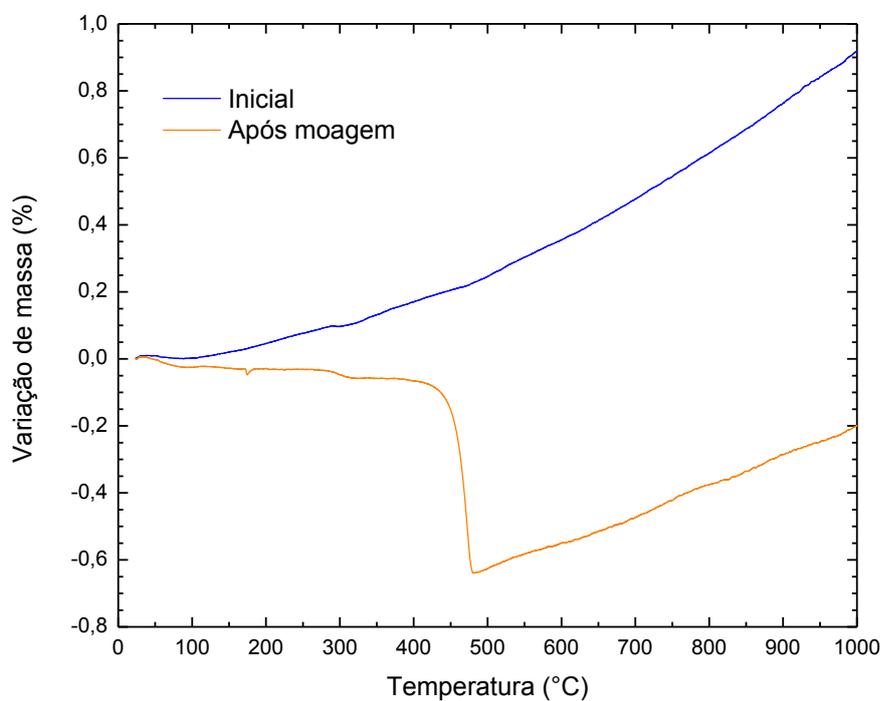
Na moagem por essa técnica foi possível observar que a massa final do pó moído superou a massa inicial, ainda que ocorra uma perda de material no processo. A variação de massa do pó após moagem em isopropanol foi: 4,65g (massa inicial); 4,84g (massa final); diferença apresentada de 4,1%.

Uma possibilidade dessa elevação de massa pode ser explicada pela contaminação proveniente dos meios de moagem (alumina) e/ou o copo do equipamento (polipropileno) e adsorção, ao pó, do isopropanol utilizado durante o processo de moagem, mesmo que a secagem ocorra em vácuo e em temperatura elevada (80°C), próxima à temperatura de ebulição do isopropanol (82,6°C).

Para verificação da presença de isopropanol adsorvido ao pó, foram realizadas análises termogravimétricas da composição, antes e depois da moagem no moinho vibratório (figura 3). Com os resultados obtidos, foi verificado que por volta da temperatura de 450°C há uma perda de quase 1% de massa da amostra após a moagem, o que não ocorre com a amostra antes da moagem, que tem sua massa elevada provavelmente devido à incorporação de oxigênio em temperaturas logo acima à ambiente. Mesmo que a análise tenha sido realizada em atmosfera de argônio, pequenas quantidades de oxigênio remanescentes na câmara são suficientes para causar esse efeito.



**Figura 2: Curvas granulométricas da amostra de siliceto de urânio antes e após a moagem**



**Figura 3: Curvas termogravimétricas da composição 50Si, após moagem inicial e após procedimento de moagem adicional com moinho vibratório e secagem.**

## 4. CONCLUSÕES

O processo com moinho vibratório por 20 minutos em meio isopropanólico, com posterior secagem à 80 °C possibilitou a obtenção dos pós com melhores características. Além do tamanho reduzido (com diâmetro médio de cerca de 4 µm), os resultados indicam que o isopropanol utilizado na moagem adsorve fortemente nas partículas (necessitando de temperaturas elevadas para dessorção), facilitando seu manuseio, protegendo o material da oxidação e não possui efeito deletério para a DRX.

De qualquer maneira, a adsorção do líquido não é necessariamente prejudicial para a análise de DRX, pois não há evidência que produza qualquer alteração no difratograma e não apresenta dificuldade para dispor o material no porta amostras do difratômetro. Ainda, como vantagens, o líquido adsorvido pode proteger o pó de oxidação, e também promove certa aglomeração no pó, o que dificulta sua dispersão no ar quando manipulado, interessante no caso de pós finos de siliceto de urânio que apresentam elevada periculosidade.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CNEN e CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao Jorge Clementino dos Santos pelo auxílio com as análises de TG, e ao IPEN pela disponibilização da infraestrutura para realização do trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. L. S. Zevin, G. Kimmel, *Quantitative X-Ray Diffractometry*. New York: Springer-Verlag (1995).
2. “McCrone Microscopes & Accessories”. [https://www.mccrone.com/filebin/PDFs/mma/20160510\\_McCroneMill\\_Sellsheet.pdf](https://www.mccrone.com/filebin/PDFs/mma/20160510_McCroneMill_Sellsheet.pdf). (2019).
3. H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. (1969).
4. R. Hill, C. Howard, “Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, n. 6, p. 467–474, 1987.
5. Garcia, R.H.L. “Caracterização e quantificação de fases em ligas de urânio-silício para aplicação como combustível nuclear”, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, Brazil (2019).