

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE TERRAS RARAS EM ÓXIDO DE URÂNIO-GADOLÍNIO POR GRAVIMETRIA, COM SEPARAÇÃO PRÉVIA DO URÂNIO

Cleide Moreira da Silva (PQ) e Maria Aparecida F. Pires (PQ)

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA
Av. Lineu Prestes 2.242, CEP: 05508-000; Butantã, São Paulo, SP, Brasil
mapires@net.ipen.br

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se uma metodologia simples e precisa para determinar o teor de gadolínio em sistemas $UO_2-Gd_2O_3$ produzidos no IPEN. O método baseia-se na separação do gadolínio da matriz utilizando o processo de precipitação de terras raras com ácido oxálico. A determinação gravimétrica do teor de gadolínio foi realizada indiretamente determinando-se o teor de terras raras totais. A metodologia se aplica na caracterização de pastilhas produzidas nos processos de sinterização dos óxidos de pureza nuclear (99,9%), isento de outras terras raras, e com teores de Gd_2O_3 variando de 6 a 93%. O procedimento proposto foi comparado com procedimentos analíticos rotineiramente aplicados para a determinação do teor de terras raras em compostos de tório e em sais de terras raras.

Keywords: fuel, gravimetric analysis, gadolinium

I. INTRODUÇÃO

A otimização do uso do combustível nuclear depende principalmente do aumento na sua queima, aumentando-se o intervalo entre as recargas. Para isso é necessário introduzir um maior excesso de reatividade no início do ciclo de queima, o que é obtido aumentando-se o enriquecimento do combustível, sendo que esse excesso de reatividade adicional deve ser controlado. A utilização do gadolínio, no combustível de reatores nucleares, como material absorvedor de nêutrons, e conseqüente controle dos ciclos de queima, reduzem a quantidade de rejeitos nucleares e auxilia na distribuição de potência, diminuindo os fatores de pico. Na obtenção de pastilhas com diferentes processos, os mecanismos de sinterização, a concentração em peso e a homogeneidade de distribuição do gadolínio estão diretamente associados ao desempenho e estabilidade do combustível⁽¹⁾. O progressivo desenvolvimento do gadolínio como veneno queimável integrado, desde concentrações de 1% em peso de Gd_2O_3 no início de sua utilização em reatores BWR, até concentrações atuais de 6 a 10% em peso para uso nos reatores PWR, proporcionou uma boa base para os sistemas $UO_2-Gd_2O_3$, porém, altas concentrações de Gd_2O_3 superiores a 10% em peso são desejáveis para ciclos de queima com duração maior que 18 meses.

O gerenciamento do combustível nuclear envolve todas as etapas de fabricação incluindo o desenvolvimento de metodologias analíticas compatíveis com o produto a ser avaliado. O controle analítico de combustíveis a base de urânio demanda o uso de técnicas sensíveis e seletivas que

permitam determinar tanto os elementos micro-constituintes como os macro-constituintes, com alto grau de confiabilidade. Neste trabalho, o teor de gadolínio em peso, expresso como terras raras totais, foi analisado nos pós provenientes de pastilhas sinterizadas de $UO_2-Gd_2O_3$, provenientes dos laboratórios do Centro do Combustível Nuclear do IPEN. Para o desenvolvimento e implantação da metodologia foram utilizadas amostras contendo concentrações nominais conhecidas por adição de 6; 10; 70 e 85% em peso de gadolínio. O desenvolvimento inicial do estudo foi baseado no Procedimento IPEN QI 053: "Determinação da Concentração Total de Terras Raras por Gravimetria", cujo objetivo é determinar a concentração total de terras raras em soluções de nitrato de tório, em sais de terras raras e em rejeitos das etapas de produção de nitrato de tório^(2,3).

II. PARTE EXPERIMENTAL

Compostos analisados. As pastilhas, obtidas por compactação dos pós de UO_2 (com pureza nuclear) proveniente da redução do UF_6 via tricarbonato de urânio (TCAU) e do óxido de gadolínio obtido da "Ventron -Alfa Produkte", Alemanha, com um grau de pureza de 99,9% em peso (especificação do fabricante), foram preparadas nos Laboratórios do Centro de Combustíveis Nucleares do IPEN. As pastilhas e os compostos individuais foram enviados ao laboratório sob a forma de pó⁽¹⁾.

Reagentes:

- ácido nítrico concentrado

- solução de ácido oxálico 3 e 15% (m/v)
- solução de hidróxido de amônio 7,0 e 0,7 mol L⁻¹.

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau PA e as soluções preparadas com água destilada.

Princípio do método. Precipitam-se os oxalatos de terras raras com solução saturada de ácido oxálico. O ácido oxálico é um precipitante apropriado para todas as terras raras, pois há formação de precipitados muito pouco solúveis em meio ácido mineral diluído (0,1 a 0,75 N), principalmente na presença de excesso de ácido oxálico. A acidez e a temperatura da solução devem ser rigorosamente controladas. O agente precipitante, no caso, o ácido oxálico, deverá ser adicionado lentamente sob agitação. Após a precipitação a solução deve ser mantida sob fervura (15 min) e deixada em repouso, preferencialmente por 24 h em temperatura ambiente ou por duas horas em banho de gelo, antes da etapa de filtração. O precipitado é filtrado em papel de filtro filtração lenta. A lavagem do precipitado é realizada com a solução diluída de ácido oxálico 3% (m/v) evitando-se perdas por solubilização. Estes cuidados na preparação das amostras proporcionam a formação de cristais com melhores características de filtração, fornecendo resultados analíticos precisos e exatos. Os oxalatos são levados a óxido por calcinação.

Procedimento IPEN-QI-053 adaptado para o sistema

UO₂-Gd₂O₃: Pesa-se analiticamente uma amostra contendo de 0,1 a 0,3 g de terras raras e transfere-se para um bquer de 250 ml. Adiciona-se a seguir 2 ml de água destilada e 5 ml de ácido nítrico concentrado aquecendo-se a suspensão em chapa elétrica até dissolução total da amostra. Leva-se o produto de dissolução a secar, adicionado-se, 1 ml de ácido nítrico concentrado e 75 ml de água destilada. Ajusta-se a acidez da solução obtida em pH 1 e completa-se o volume final a 100 ml. Aquecer a solução entre 80 e 90 °C. Adicionam-se lentamente de 15 a 20 ml de solução de ácido oxálico 15%, sob agitação, verificando-se se a precipitação foi completa. Ferver por aproximadamente 15 min. A seguir o precipitado deverá

permanecer em repouso por no mínimo duas horas em banho de gelo. Após esta etapa o precipitado é filtrado em papel de filtro filtração lenta, lavando-se o precipitado 3 vezes com solução de ácido oxálico 3%. Transfere-se o precipitado de oxalatos para um cadinho de platina previamente tarado. Os oxalatos são calcinados por duas horas em mufla elétrica a 900 °C, após secagem do precipitado em lâmpada de infravermelho ou bico de bunsen. Pesam-se os óxidos obtidos após resfriamento em dessecador.

Interferentes. Impurezas metálicas como Al, Fe^{III}, U^{VI}, Mn, Zr, Ti^{IV}, Nb, Ta, K, Na, Ca e Sr, as quais precipitam como oxalatos em pH neutro, não interferem em meio ácido⁽²⁾. Demais terras raras e tório são interferentes uma vez que formam precipitados muito pouco solúveis em meio de ácidos minerais diluídos. Dessa forma, esta metodologia só pode ser aplicada para compostos provenientes de processos cuja mistura seja utilizada óxidos de pureza nuclear (99,9%).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação gravimétrica do gadolínio após precipitação com ácido oxálico mostrou que sistemas com elevada concentração de urânio sofrem o arraste com coprecipitação principalmente em amostras com teor de urânio superior a 90%. Com o intuito de eliminar o interferente (urânio) que conferiu peso ao precipitado, o óxido obtido após calcinação foi redissolvido em ácido nítrico, repetindo-se em seguida todas as etapas do procedimento anterior.

Os resultados apresentados na tabela 1 correspondem às determinações gravimétricas do gadolínio aplicando os dois métodos em amostras contendo 6,00; 10,00; 70,42 e 85,81 % em peso de gadolínio.

Como podemos observar na tabela 1, a adoção de uma segunda etapa de precipitação é suficiente para a eliminação da interferência ocasionada pela oclusão do urânio no precipitado de terras raras.

Apesar da análise química convencional por via úmida envolver infra-estrutura simples e de baixo custo, várias etapas e cuidados distintos são essenciais para a obtenção de resultados reprodutíveis.

Na tabela 2, estão discriminados os resultados obtidos da % em peso de Gd₂O₃ de amostras com diferentes porcentagens da mistura de UO₂-Gd₂O₃.

TABELA 1. Determinação do Teor de Gadolínio em Sistemas UO₂-Gd₂O₃ Utilizando dos Dois Procedimentos.

Adicionado (% peso)	Gd ₂ O ₃	
	Encontrado* Procedimento QI-053 (% peso)	Encontrado** Procedimento proposto (% peso)
6,00	9,1	6,1
	40,7	6,1
	21,9	6,1
	41,2	6,2
10,00	10,7	9,98
	10,5	9,97
	10,7	9,94
70,42	70,9	70,2
	70,7	70,1
	70,8	69,9
	70,8	69,9
85,81	85,7	85,5
	86,0	85,5
	86,0	85,6
	85,8	85,4

(*) % em peso encontrada aplicando-se o procedimento convencional IPEN QI 053, específico para amostras de tório e terras, praticamente isenta de urânio.

(**) % em peso encontrada aplicando-se a metodologia proposta, duas precipitações seletivas seqüenciais.

TABELA 2. Determinação de Gd_2O_3 em Amostras com Diferentes Porcentagens da Mistura de $UO_2-Gd_2O_3$ Utilizando Duas Etapas de Precipitação.

adicionado (% peso)	Gd_2O_3	
	encontrado (% peso)	média \pm dpr
22,34	22,9	22,9 \pm 0,05
	22,9	
	22,9	
	22,8	
40,17	40,4	40,4 \pm 0,05
	40,3	
	40,4	
	40,4	
56,58	55,7	55,5 \pm 0,13
	55,6	
	55,5	
	55,4	
61,04	60,6	60,5 \pm 0,09
	60,5	
	60,4	
	60,4	
70,42	70,2	70,0 \pm 0,15
	70,1	
	69,9	
	69,9	
74,11	74,1	74,0 \pm 0,11
	74,1	
	73,9	
92,75	93,0	92,9 \pm 0,11
	93,0	
	92,8	
	92,8	

V. CONCLUSÃO

Os resultados encontrados nas primeiras amostras demonstram que na metodologia proposta é necessária e aplicável, principalmente nas faixas de composições nominais de gadolínio abaixo de 10%, ou seja, onde a concentração de urânio encontra-se mais elevada. O arraste do urânio durante a etapa de precipitação das terras raras torna-se evidente. Os resultados do teor de terras raras obtidos nestas amostras, aplicando-se o procedimento IPEN QI 053, apresentaram baixa precisão e exatidão, quando comparadas aos dados fornecidos da composição nominal adicionada., isso porque o procedimento é aplicado para compostos de tório e terras raras. Os resultados obtidos nas amostras de composição nominal de 6% em peso de gadolínio confirmam a necessidade da aplicação da metodologia proposta neste trabalho. Nas demais amostras, onde os teores de gadolínio apresentam composição nominal entre 10 e 92% (tabela 2), a metodologia proposta apresenta resultados excelentes, apresentando desvio padrão relativo em relação a média de quatro determinações individuais inferiores a $\pm 0,2\%$. Isto indica a confiabilidade

da metodologia para aplicação nas várias faixas de concentração dos pós analisados.

AGRADECIMENTOS

Ao CCN - IPEN pelo fornecimento das amostras de $UO_2-Gd_2O_3$ e respectivos padrões.

REFERÊNCIAS

- [1] Durazzo, M., **Estudo do Mecanismo de Bloqueio da Sinterização no Sistema $UO_2-Gd_2O_3$** , Tese (doutoramento). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.
- [2] Erdey, L. **International Series of Monographs on Analytical Chemistry. General Editors: R. Belcher and L. Gordon Budapest, part II; v7; 1965.**
- [3] Grigoletto, T. **Determinação da concentração total de terras raras por gravimetria.** Procedimento IPEN QI-053. IPEN/CNEN-SP, 1989.

ABSTRACT

A simple analytical method to analyze gadolinium in $UO_2-Gd_2O_3$ system is presented in this work. The method is base on the gadolinium separation. as oxalate. The gravimetric technique is used for analyze the total rare earth. This method is apply to $UO_2-Gd_2O_3$ system with 6 - 93 % in Gd_2O_3 .