

ESTUDO DA NÃO ESTEQUIOMETRIA EM AMOSTRAS DE UO_2

SERGIO C. MOURA, NELSON B. DE LIMA e JOSÉ O. V. BUSTILLOS

Comissão Nacional de Energia Nuclear - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -

"Departamento de Materiais Especiais" - Travessa R n° 400 CEP - 05508-900 C.P.11049, Pinheiros, São Paulo-SP, Brasil

SYNOPSIS. - Moura, S.C., Lima, N.B. & Bustillos, J.O.V. 1999 **Study of non stoichiometric Uranium Dioxide Samples (UO_2)**. *An. Assoc. Bras. Quím.*, 48(4), 233-239.

ABSTRACT

The gravimetric and voltametric methods for determination of non-stoichiometric O/U ratio in uranium dioxide used as nuclear fuel are discussed in this work. The oxidation of uranium oxide is very complex due to many phase changes. Gravimetric and voltametric methods do not detect phase changes. The results of this work shown that, to evaluate both methods is requiring to be done Rietveld methods by x-ray diffraction data to identify the uranium oxide phase changes.

Keywords: Stoichiometric, Uranium dioxide, Gravimetric, Voltametric methods.

(Recebido em 15/10/99. Aceito para publicação em 15/11/99)

INTRODUÇÃO

Um dos parâmetros mais importantes para a caracterização do estado físico-químico dos combustíveis nucleares óxidos (UO_{2+x} e $(U.Gd)O_{2+x}$, onde x é o desvio estequiométrico) é a relação O/Me (oxigênio/metal). Durante a fabricação do dióxido de urânio, empregado em reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) a relação O/Me pode ser (2,07-2,18), para o pó de UO_{2+x} e 2,00 para a pastilha sinterizada [1,2].

Em pastilhas sinterizadas, por exemplo, a relação O/Me afeta uma série de processos e os fenômenos que ocorrem durante a irradiação tais como: a reação entre combustível e encamisante (tubo de Zircaloy), plasticidade de combustível, o grau de retenção dos gases de fissão [3], condutividade térmica e o coeficiente de inter-difusão do urânio. Os óxidos de urânio apresentam uma faixa de composição não estequiométrica, onde a razão (O/U) difere de dois, mesmo quando o sistema apresenta uma única fase [4].

No sentido de manter a neutralidade elétrica no cristal, na medida que os íons oxigênio são removidos ou adicionados, é necessário que alguns cátions mudem de valência. Portanto, os íons urânio no UO_{2+x} formarão uma mistura de íons U^{+4} e U^{+5} ou até mesmo U^{+4} e U^{+6} .

Esse desvio na estequiometria vem acompanhado pela formação de defeitos de Frenkel na sub-rede dos íons oxigênio, cujo excesso é acomodado nos interstícios da estrutura da fluorita [5,6].

Em função dessa facilidade em formar compostos não

estequiométricos, vários óxidos de urânio já foram caracterizados, sendo pelo menos quatro fases (UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 e UO_3) termodinamicamente estáveis, e vários óxidos adicionais (U_3O_7 , U_2O_5) são considerados como fases metaestáveis [4].

Essa facilidade do dióxido de urânio de desviar-se da composição estequiométrica, acarreta em mudanças das suas propriedades físicas .

Com relação ao grau de oxidação no UO_2 , vários fatores afetam na taxa de oxidação tais como:

Temperatura: A predominância na reação de oxidação varia com a adsorção química (menos que - 130°C) através da superfície de oxidação, (-130 a 100°C) para um volume de formação de U_3O_7/U_4O_9 , (100 a 250°C) e nucleação e crescimento do U_3O_8 (>250°C)[7,8].

Pressão parcial de Oxigênio: Abaixo de -13 kPa a pressão de oxigênio tem uma maior influência na taxa de oxidação no pó de UO_2 , mas em pressões mais altas tem um pequeno efeito [9].

Estocagem: A estocagem ao ar resulta em uma lenta taxa de oxidação, A razão de tal comportamento não é bem compreendida; mas talvez está relacionado à formação de uma fina camada superficial de material oxidado [10].

Tamanho da partícula: O comportamento da oxidação do UO_2 varia do pirofórico para pós extremamente finos, obedecendo uma taxa de nucleação e crescimento sigmoidal [11].

Os sistemas não estequiométricos geralmente ocorrem nos metais de transição, terras raras e óxidos actínídeos. No decorrer dos

anos foram desenvolvidas inúmeras técnicas visando a determinação da relação O/Me nos diversos tipos de combustíveis nucleares. As técnicas mais utilizadas para essa determinação são Volumétrica, Voltamétrica e Gravimétrica [12,13].

Por meio dessas técnicas, obtêm-se resultados diferenciados, com boa precisão e baixa exatidão. Além disto estas técnicas determinam a média dos estados de oxidação da urânio não considerando as fases formadas durante a oxidação. O objetivo deste trabalho é fazer uma avaliação da gravimetria e da voltametria quanto a sua aplicação na determinação da razão O/U em dióxido de urânio.

Para tanto foi utilizado o método de de Rietveld [14] aplicado a dados de difração de raios X [15] para a determinação quantitativa das fases presentes.

PARTE EXPERIMENTAL

A determinação da razão O/U pela método gravimétrico foi efetuada em uma "glove box", com atmosfera (N_2) e umidade controlada (20%) e uma balança analítica de 4 casas decimais para pesagem das amostras. Interligado a este sistema, temos um tubo de quartzo de 25mm de diâmetro acoplado a um forno resistivo para o tratamento térmico das amostras.

O material utilizado neste trabalho foi o óxido de urânio (U_3O_8) na forma de pó, obtido a partir da calcinação do DUA/TCAU (Diuranato de Amônio) e (Tricarbonato de amônio e uranilo), fornecido pelo Departamento de Engenharia Química/IPEN. Amostras em pó de U_3O_8 foram reduzidas a UO_2 em atmosfera de H_2 em diferentes condições de tempo e temperatura.

O princípio da técnica gravimétrica consiste na determinação da massa quando o óxido de urânio não estequiométrico se torna estequiométrico. A variação da massa corresponde então à perda ou ganho de oxigênio.

Obtendo os valores de massa final e inicial, aplicam-se esses valores na expressão abaixo e tem-se valores da razão O/U [12].

$$O/U = (mi/mf) \times 17.5417 - 14.8750 \text{ onde:}$$

O/U = razão estequiométrica

mi = massa inicial (g)

mf = massa final (g)

Para tanto, utilizou-se massa inicial de UO_{2+x} de aproximadamente 1 grama a uma temperatura de 800°C durante 4 horas.

O método Voltamétrico baseia-se na dissolução do pó ou da pastilha de UO_2 em meio não oxidante, fazendo inicialmente a determinação do urânio hexavalente (UO_2^{2+}) presente nesta amostra, e com uma outra parte dessa solução inicial, oxida-se todo o urânio e faz-se a determinação do urânio total (U total).

Calcula-se o urânio tetravalente pela diferença entre os teores

de urânio total e o hexavalente inicialmente determinado [13]. Tendo esses resultados, calcula-se a razão O/U aplicando a fórmula:

$$O/U = [3U(VI) (\%) + 2U(IV) (\%)] / U_t (\%)$$

Pesa-se aproximadamente 0.1 g de UO_2 (pó ou pastilha) e faz-se uma dissolução a quente com aproximadamente 2ml de H_2SO_4 e 1ml de H_3PO_4 concentrados. Faz-se a transferência para um balão de 10 ml com H_2SO_4 1M (solução A).

Da solução A pipeta-se 1 mL para um copo de 25 mL e adiciona-se 1 mL de HNO_3 e 2 mL H_2O_2 . Aquece-se até a eliminação total da água oxigenada e o aparecimento de fumos brancos. Transfere-se para um balão de 10 mL (solução B).

Uma alíquota da solução A e uma da solução B são transferidos, separadamente, à célula polarográfica, onde o U(VI) é determinado na solução A e o urânio total (U_t) na solução B, utilizando a técnica voltamétrica com eletrólito suporte H_2SO_4 1 M. Para se obter o valor de urânio IV presente no UO_2 , faz-se a diferença entre o resultado de urânio total (U_t) e o resultado de U (VI).

Para o refinamento de Rietveld utilizou-se o programa DBWS9411 [14] e os parâmetros cristalográficos foram obtidos na base de dados do ICCD. Os difratogramas foram obtidos com passo de 0,02°, tempo de contagem de 10s com 2 θ entre 20° e 120°.

As condições em que foram realizados os processo de redução são mostradas na Tabela I.

A Tabela II apresenta os resultados obtidos pelo métodos de Rietveld comparados com os métodos de voltametria e gravimetria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostrados na Figura 1 não apresentam uma boa correlação demonstrando, claramente, que ambas as técnicas devem se complementar para uma melhor avaliação da relação O/U. Os resultados de voltametria são sistematicamente maiores do que os resultados obtidos por termogravimetria.

Essa diferença entre os resultados podem ser fruto da complexidade do sistema O/U, além de problemas experimentais inerentes às técnicas que não consideram fatores estruturais do sistema O/U, que é muito complexo e aspectos importantes ainda não foram completamente compreendidos [16].

A atmosfera da redução é de baixa pressão de oxigênio e alta de hidrogênio e com umidade relativa do ar de aproximadamente 20%. Todos estes fatores podem levar a formação de fina camada de UO_3 , U_4O_9 , UO_{2+x} , U_3O_7 , defeitos na rede cristalina na região da interface entre as fases e adsorção de H_2O .

TABELA 1

Redução do U_3O_8 para UO_{2+x} partindo-se do DUA e TCAU

Amostra	Tempo de redução (h)	Procedência	Temperatura de redução (°C)	Razão O/U Gravimetria	Parâmetro de rede Difração de Raios X (nm)	Razão O/U voltametria	N.º de fases
B1	5	DUA	800	2.00±0.01	0.545486	2.08±0.02	Dubleto
B2	3	DUA	800	2.00±0.01	0.545948	2.08±0.02	Dubleto
C1	3	TCAU	550	2.13±0.02	0.546321	2.22±0.03	3 Fases
C2	1	TCAU	550	2.16±0.02	0.545343	2.19±0.02	3 Fases
C3	2	TCAU	550	2.20±0.02	0.546528	2.51±0.03	3 Fases
S 10	6	DUA	800	2.05±0.01	0.544557	2.03±0.01	Dubleto
S 11	8	DUA	800	2.04±0.01	0.544171	2.04±0.01	1 Fase
S 12	4	DUA	800	2.00±0.01	0.544276	2.03±0.01	Dubleto
S 13	7	DUA	800	2.00±0.01	0.544182	2.08±0.01	Dubleto
Z1	1	DUA	800	2.10±0.02	0.544837	2.08±0.01	Dubleto
Z2	3	DUA	550	2.15±0.02	0.546302	2.19±0.02	3 Fases
Z3	1	DUA	550	2.32±0.03	0.545026	2.2±0.03	3 Fases
Z4	2	DUA	550	2.12±0.02	0.545313	2.16±0.02	3 Fases
A 11	2	TCAU	550	2.22±0.02	0.54638	2.3±0.02	3 Fases
A 14	1	DUA	800	2.08±0.02	0.546051	2.17±0.02	Dubleto
A 15	2	DUA	800	2.04±0.02	0.545949	2.08±0.02	Dubleto
A 17	2	DUA	700	2.03±0.01	0.545984	2.1±0.02	Dubleto
A 3	4	TCAU	800	1.99±0.02	0.54512	2.03±0.01	Dubleto
A 5	2	TCAU	800	2.05±0.02	0.546647	2.03±0.02	1 fase
A 6	5	TCAU	800	2.01±0.01	0.546693	2.01±0.02	1 fase
A 9	2	TCAU	600	2.02±0.01	0.54659	2.02±0.01	1 fase

TABELA 2

Resumo dos resultados finais do parâmetro de rede, razão estequiométrica e porcentagem de cada fase, utilizando as diversas técnicas analíticas.

Amostra	Gravimetria	Voltametria	Fase 1 (%)	Fase 2 (%)	Reg..Linear (nm)	Rietveld (nm)	Fase 1 (nm)	Fase 2 (nm)
A11	2,22	2,3	38,41	61,59	0,54638	0,5465	0,54467	0,5467
A14	2,08	2,17	13,57	86,43	0,54605	0,54501	0,54467	0,5467
A15	2,04	2,08	35,78	64,22	0,54595	0,54559	0,54467	0,5467
A17	2,03	2,1	52,77	47,23	0,54598	0,54347	0,54467	0,5463
A3	1,99	2,03	64,24	35,76	0,54512	0,545	0,54467	0,5463
A5	2,05	2,03	100	--	0,54665	0,54633	0,54665	--
A6	2,01	2,01	100	--	0,54669	0,54612	0,54665	--
A9	2,02	2,02	100	--	0,54659	0,5465	0,54659	--
B1	2	2,08	35,89	64,15	0,54549	0,54479	0,54521	0,5467
B2	2	2,08	40,95	59,05	0,54595	0,54476	0,54528	0,5467
C1	2,13	2,22	28,19	71,81	0,54632	0,54615	0,54528	0,5467
C2	2,16	2,19	29,69	70,31	0,54534	0,54515	0,54467	0,5467
C3	2,2	2,51	14,51	85,49	0,54653	0,5458	0,54467	0,5467
S10	2,05	2,03	34,93	65,07	0,54456	--	0,54464	0,5467
S11	2,04	2,04	100	--	0,54417	0,54393	0,54417	--
S12	2	2,03	76,34	23,66	0,54428	0,54428	0,545	0,5462
S13	2	2,08	28,7	71,3	0,54418	0,51189	0,545	0,5462
Z1	2,1	2,08	34,89	65,11	0,54484	0,54441	0,545	0,5462
Z2	2,15	2,19	62,08	37,92	0,5463	0,5447	0,54467	0,5467
Z3	2,32	2,2	57,61	42,39	0,54503	0,53809	0,54467	0,5467
Z4	2,12	2,16	61,64	38,36	0,54531	0,54206	0,54467	0,5467

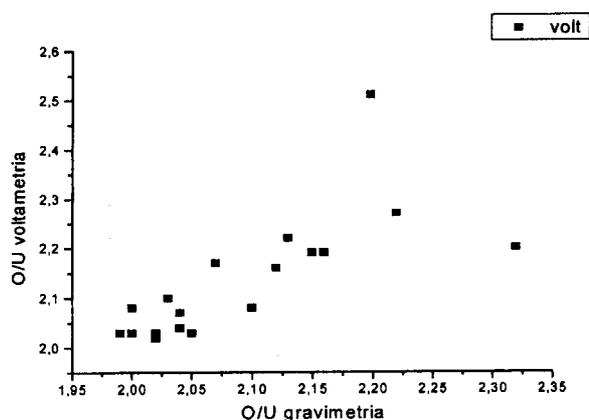


FIG. 1 - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica gravimétrica voltamétrica para todas as amostras analisadas.

O limite de solubilidade do oxigênio intersticial na estrutura do UO_2 formando UO_{2+x} é baixo conforme descrito por Smith, Blackburn e Hoeskstra [7,9,16] em diferentes condições de pressão e temperatura. Todos estes fatores levam à formação de vacâncias na estrutura cristalina dos diversos compostos formados na redução para o UO_2 .

A técnica gravimétrica mede a variação de oxigênio na oxidação do UO_{2+x} para U_3O_8 e deve valer para valores pequenos de x , devido à baixa solubilidade do oxigênio. Para altos valores de " x ", os dados obtidos por gravimetria podem estar distorcidos pela presença de defeitos na rede cristalina das fases que vão se formando.

A técnica voltamétrica não detecta a existência dos íons $5+$, cuja presença aumenta o valor da razão O/U. Por outro lado a presença de impurezas como o Fe, Cu, Cd e V e levam a erros no sentido de aumentar os valores de O/U pois têm potencial de redução muito próximos do potencial do U.

Para uma melhor avaliação dos resultados utilizou-se a técnica de difração de raios X, que não é a mais indicada para a determinação da relação O/U, mas fornece informações fundamentais sobre a estrutura cristalina dos óxidos de urânio, que permitem avaliar e validar os resultados obtidos por voltametria e de gravimetria.

A ocupação do oxigênio na rede implica na mudança da valência do urânio de $4+$ para $5+$ e ou $6+$ com variação linear do parâmetro de rede. Além disto a técnica de difração, com o auxílio do método de Rietveld pode detectar a presença de outras fases que se formaram durante a reação.

A Figura 2 apresenta os valores de O/U das amostras cujos difratogramas apresentam três fases identificadas como UO_2 , U_4O_9 e U_3O_8 . Os resultados da voltametria apresentam-se sistematicamente maiores do que os de termogravimetria.

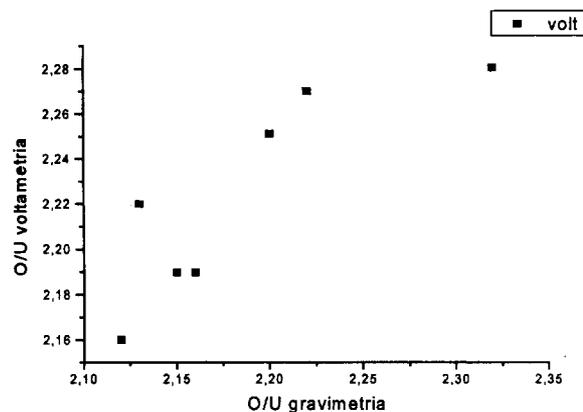


FIG. 2 - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica gravimétrica e voltamétrica para todas as amostras que apresentaram as fases UO_2 , U_4O_9 e U_3O_8 .

O gráfico apresentado na Figura 3 mostra os dados das amostras com uma ou duas fases obtidas via TCAU, que possuem pouca impureza de contaminantes que interferem nos valores de voltametria, sendo que nesses casos os resultados apresentam uma boa correlação.

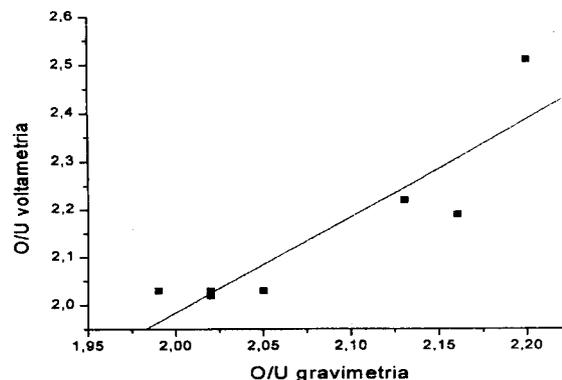


FIG. 3 - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica gravimétrica voltamétrica para todas as amostras obtidas via TCAU.

O gráfico da Figura 4 apresenta os dados de O/U de amostras obtidas via DUA onde a concentração de Fe é alta (500mg/gU) e que apresentavam duas fases cristalinas. Neste caso a correlação é muito ruim mostrando que os dados de voltametria devem ser descartados neste nível de concentração de interferentes, acarretando em erros sistemáticos aumentado o valor da razão O/U.

Além disso, a presença de duas fases aumenta o número de vacâncias de oxigênio acarretando em erros que tendem a diminuir o valor da razão O/U.

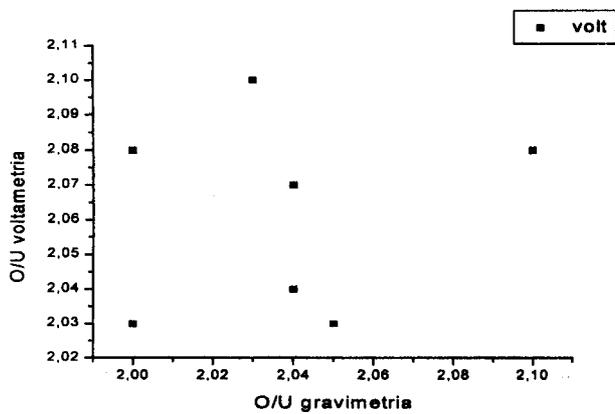


FIG. 4 - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica gravimétrica e voltamétrica para todas as amostras obtidas via DUA.

As figuras 5 e 6 ilustram a presença de duas fases na amostra A3, fato este que não pode ser percebido pelas técnicas voltamétrica e gravimétrica. Por outro lado somente os dados de difração não fornecem uma estimativa confiável da razão O/U.

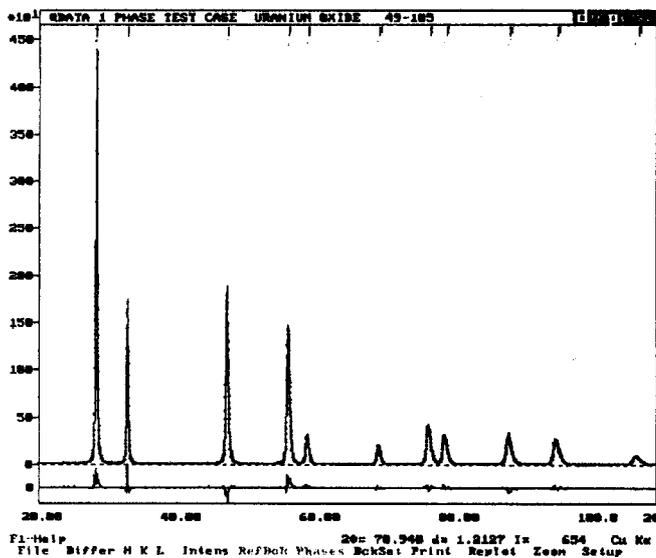


FIG. 5 - Difratograma e ajuste de Rietveld para a amostra A3.

A figura 6 mostra no detalhamento que o perfil do pico é alargado e que são compostos de duas fases. Na literatura existem divergências se a fase que coexiste com o UO_2 é o U_4O_9 ou U_3O_7 ou ambas. Foi escolhido a fase U_4O_9 porque esta possui a estrutura cfc, a mesma do UO_2 . A fase U_3O_7 tem estrutura tetragonal e que produziria uns dubletos, os quais não foram detectados.

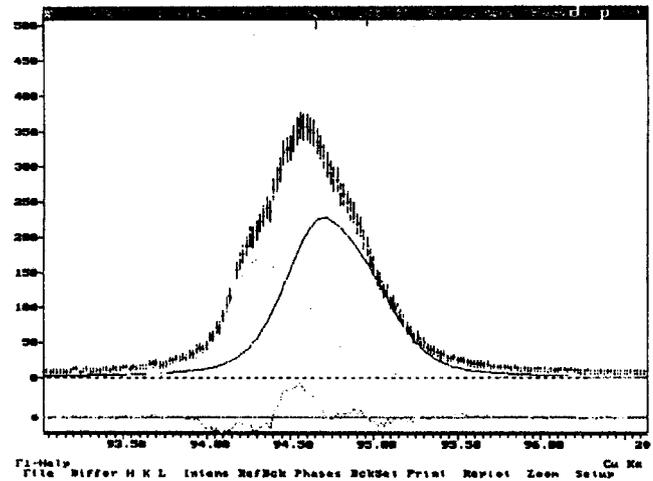


FIG. 6 - Detalhamento do pico (333) da amostra A3. O pico azul claro representa o pico do UO_2 e o azul escuro o pico do U_4O_9 , grav = 1,99 volt = 2,03.

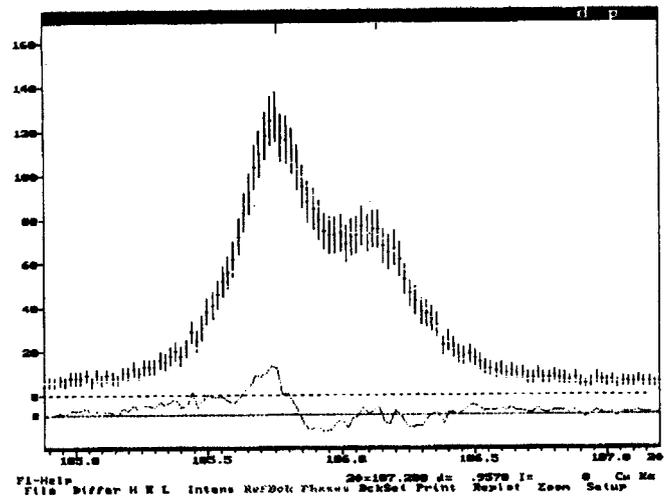


FIG. 7 - Detalhamento do pico (333) da amostra A6.

As quatro amostras que podem ser corretamente classificadas como urânio não estequiométrico são as amostras A5, A6, A9 e S11 pois apresentam valores adequados para o excesso de oxigênio seja pela técnica voltamétrica ou termogravimétrica, além de apresentar apenas uma fase.

CONCLUSÕES

Gravimetria e Voltametria são técnicas precisas mas não exatas para determinação da não estequiometria em dióxido de urânio. A determinação da razão O/U por gravimetria e voltametria devem ser

feita junto com análise por difração de raios X, uma vez que esta técnica determina as fases presentes e permite avaliar e validar os resultados obtidos por voltametria e gravimetria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cordfunke, E.H.P. 1969. "The Chemistry of Uranium". Amsterdam, Elsevier.
2. Ferrari, K.R., Hirata, M., Bustillos, O.V. & Riella, H. 1991. "Determinação da relação O/U das pastilhas sinterizadas de Óxido de Gadolínio pela técnica Gravimétrica". In: ABN, Nuclear Energy: 3º Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 22-27 de julho de 1990. RJ.
3. Bustillos, J.W.V. 1986. "Utilização da técnica de Espectrometria de Massa na análise de gases oclusos em pastilhas de Dióxido de Urânio". São Paulo (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
4. Bae, K.K., Kim, B.G., Lee, Y.W., Yang, M.S. & Park, H.S. 1994. J. Nucl. Mater. 209, 274.
5. Campelli, T.K., Gilbert, E.R., Thornhill, C.K. & Wrona, B.J. 1989. Nucl. Technol., 84, 182.
6. Novak, J., Hastings, I.J., Mizzan, E. & Chenier, R.J. 1983. Nucl. Technol., 63, 254.
7. Hoekstra, H.R. & Siegel, S. 1961. J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 154.
8. Taylor, P., Lemire, R.J. & Wood, D.D. 1993. Nucl. Technol. 104 (1993) 164.
9. Blackburn, P.E., Weissbart, J. & Gulbransen, E.A. 1958. J. Phys. Chem. 62, 902.
10. Wadsten, T. 1977. J. Nucl. Mater., 64, 315.
11. Iwasaki, M., Sakurai, T., Ishikawa, N. & Kobayashi, Y. 1968. J. Nucl. Sci. Technol., 5, 652.
12. Ferrari, K.R. & Riella, H. 1995. "Variação da Razão Estequiométrica O/U durante a estocagem do combustível nuclear UO_2 ". São Paulo. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
13. Carvalho, F.M. & Abrão, A. 1988. "Uso da Voltametria na determinação de Urânio e elementos associados em compostos de interesse nuclear". São Paulo. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
14. Young, R.A., Moss, T.S. & Paiva Santos, C.O. 1995. "Users Guide to Program DBWS9411 (30.03.95) for Rietveld Analysis of X ray and Neutron Powder Diffraction Patterns". School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta.
15. Cullity, B.D. 1967. "Elements of X ray Diffraction" Reading Addison- Mass. Addison-Wesley.
16. Smith, D.K., Scheetz, B.E., Anderson, C.A.F. & Smith, K.L. 1982. Uranium I, 79.