

CARACTERIZAÇÃO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR UTILIZANDO MÉTODO DE PENETRAÇÃO E IMERSÃO (MPI)

Faêda, K. C. M.⁽¹⁾, Lameiras, F. S.^(1,2) and Souza, A.L.⁽¹⁾

¹ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) - Av. Antônio Carlos, 6627 – Campus da UFMG 31270-901 Belo Horizonte - MG
e-mail: kellyfisica@gmail.com

RESUMO

O método de penetração e imersão utiliza o empuxo com impregnação a vácuo para medir densidade e porosidade aberta de materiais cerâmicos. Ele é não-destrutivo se o líquido de impregnação puder ser removido da amostra. A impregnação requer o emprego de um líquido de baixa tensão superficial e pequena variação da tensão superficial com a temperatura. O xilol, devido ao seu grande emprego industrial, foi muito utilizado para essa finalidade. Porém, ele apresenta sérios problemas de toxicidade. Neste trabalho foram feitos estudos comparativos com água mais detergente, álcool etílico e acetona, que apresentam tensão superficial e coeficientes de variação com temperaturas menores que o xilol, para medir densidade e porosidade em pastilhas sinterizadas de alumina com diferentes porosidades abertas. As medidas foram feitas por três operadores. A pressão atmosférica, a temperatura e a umidade foram monitoradas durante as medidas e consideradas como co-variáveis.

Palavras-chave: UO₂, Alumina, Caracterização.

INTRODUÇÃO

Existe um limite tecnológico dos atuais reatores nucleares que é em grande parte devido aos materiais utilizados. A água, utilizada como moderador neutrônico e refrigerante é muito reativa com metais, especialmente em altas temperaturas. Os metais sofrem corrosão e muita degradação de suas propriedades mecânicas em altas temperaturas. Os reatores nucleares a alta temperatura atualmente em desenvolvimento, que utilizam hélio como refrigerante e combustíveis cerâmicos na

forma de microesferas, cujos núcleos são feitos de dióxido de urânio e revestidas com camadas de carbono e carbeto de silício, podem suportar uma extração de 700 MWd por quilo de urânio e operar em temperaturas mais altas que 1.000 °C [1]. Portanto, esses reatores são interessantes devido à maior eficiência de Carnot (máximo teórico entre 52 e 56 %) e uma extração de energia 10 vezes maior. Com esses materiais, é possível utilizar todo o ^{235}U carregado no reator e boa parte do ^{238}U .

A queima (quantidade de energia extraída por quilo de urânio) mais alta, associada com temperaturas mais altas, merece considerações a respeito do seu efeito sobre a química do combustível. A queima tem um efeito oxidante, porque há uma diluição do urânio na sub-rede catiônica da rede cristalina do UO_2 juntamente com os produtos de fissão que possuem uma valência menor que o U^{4+} [2]. Cerca de metade dos produtos de fissão substituem os átomos de urânio fissionados na rede cristalina do UO_2 . Para uma queima da ordem de 60 MWd/kgU, cerca de 6 % dos átomos de urânio foram fissionados, o que reduz a concentração de íons de urânio na sub-rede de cátions de 100 % para 94 %. Como há dois produtos de fissão por fissão, a sua concentração na rede cristalina do UO_2 aumenta de 0 % para 12 %. Esses produtos de fissão afetam o potencial de oxigênio do combustível de dois modos. A substituição de íons U^{4+} por outros íons de produtos de fissão que podem ter valências diferentes altera as forças interatômicas, que afetam todas as propriedades do UO_2 , incluindo o próprio potencial de oxigênio. Alguns íons U^{4+} são oxidados para U^{5+} ou U^{6+} para manter a neutralidade da carga elétrica. A outra metade dos íons de produtos de fissão pode ficar acomodada em posições intersticiais na rede cristalina, formar fases dentro da matriz de UO_2 ou ser liberada da matriz se os produtos de fissão forem gasosos ou muito voláteis. No caso dos reatores BWR e PWR, o excesso de oxigênio pode ser absorvido pelo zircaloy do tubo de revestimento, o que pode atenuar o efeito da maior pressão parcial de oxigênio sobre o UO_2 .

No caso do combustível do reator a alta temperatura, o único absorvedor de oxigênio disponível é o carbono, que produz monóxido de carbono (CO , um gás) quando reage com o oxigênio. Como o volume disponível é pequeno, grandes pressões podem ser geradas, que podem comprometer a integridade das microesferas e de suas camadas de revestimento. Com queima mais alta, uma maior fração de produtos de fissão estará presente na matriz do combustível, o que

altera muito as propriedades do UO_2 . Além disso, observa-se que o monóxido de carbono acelera o fenômeno de migração do núcleo da microesfera, que também pode comprometer a integridade das camadas de revestimento [3].

No caso do processo de fabricação do combustível, as caracterizações são realizadas com o intuito de garantir a minimização dos efeitos danosos da queima e da temperatura sobre o combustível, de tal forma a assegurar o confinamento dos produtos de fissão e manter o combustível funcionando durante o tempo de sua permanência no núcleo do reator. As caracterizações são estabelecidas de acordo com o entendimento sobre a evolução da química do combustível. A medida da densidade e da porosidade aberta são necessárias porque essas propriedades afetam a condutividade térmica e a liberação de produtos de fissão voláteis.

A rotina técnica empregada no MPI utiliza xilol (ou xileno) como o líquido para imersão por causa da sua baixa tensão superficial, o que facilita o processo de penetração na porosidade aberta do material. O termo xilol se refere a uma mistura de isômeros de hidrocarbonetos aromáticos, o orto-xileno (1,2-dimetilbenzeno), o meta-xileno (1,3-dimetilbenzeno) e o para-xileno (1,4-dimetilbenzeno).

O principal problema do emprego do xilol são os seus efeitos sobre a saúde humana. Ele pode provocar efeitos neurológicos como dor de cabeça, falta de coordenação muscular, tonturas, irritação dos olhos, da pele, do nariz e da garganta, dificuldades respiratórias, dificuldade de memória, desconforto estomacal e problemas nos rins e fígado. O seu uso requer o uso de máscaras contra vapores e luvas [4]. Naturalmente, com esses problemas é natural que o emprego do xilol encontre resistência por parte dos operadores e da segurança do trabalho. Entretanto a determinação da porosidade aberta é importante, uma vez que a mesma influência diretamente na qualidade do combustível nuclear, pois sua existência permite liberação não desejável dos gases produzidos durante a fissão nuclear[5].

O objetivo deste estudo é encontrar um líquido alternativo que não tenha os problemas do xilol e que tenha desempenho equivalente. Além disso, será feito um estudo do erro do processo de medida e da influência do operador.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O método de imersão se baseia no método de Arquimedes (que utiliza o empuxo) para a medida da densidade com alguns procedimentos adicionais para levar em

conta a porosidade aberta do material. Ele se baseia na medida da massa a seco (massa da pastilha depois de seca em estufa), massa impregnada (massa da pastilha cujos poros abertos estão cheios de líquido) e massa imersa da pastilha (massa da pastilha imersa no líquido). Foram utilizadas duas pastilhas de alumina sinterizada, previamente caracterizadas para controle do processo de medida da densidade no período da execução do Programa de Utilização de Tório, denominadas 101 e 201.

Para executar as medidas as pastilhas são colocadas em uma estufa à temperatura de 1100°C por 1 hora. Em seguida as pastilhas são introduzidas em um recipiente de aço inox e resfriadas em dessecador sob vácuo entre pressões de 10^{-1} e 10^{-2} torr por um período de 1 hora. Após o resfriamento as pastilhas são retiradas, pesadas e então acondicionadas novamente no dessecador sob vácuo por um período de 2 horas.

Coloca-se uma quantidade suficiente de xilol no gotejador, de forma que todas as pastilhas fiquem imersas (esta quantidade depende da experiência do operador), Fecha-se a válvula do sistema de vácuo, abrindo lentamente a torneira do gotejador deixando as pastilhas imersas por aproximadamente 2 horas, retira-se então o recipiente de aço inox e coloca-o ao lado da balança. Coloca-se a plataforma (letra a - Figura 1) sobre o prato da balança de modo que não fiquem em contato, enche-se o recipiente de vidro com xilol, colocando a esfera e a cesta dentro do recipiente de vidro que é colocado sobre a plataforma, aguarda 5 minutos e zera a balança. Pendura-se a cesta no local próprio da balança de modo que o prato inferior fique a 1,5cm abaixo do nível de xilol, conforme mostrado na figura 3.



Figura 1 - Acessórios utilizados na medida de densidade. a) plataforma, b) cesta, c) porta pastilhas, d) esfera, e) recipiente para impregnação, f) recipiente de vidro.



Figura 2 - Montagem para impregnação com xilol.



Figura 3 - Montagem do suporte, cesta e recipiente de vidro colocado sobre o prato da balança.

Pesa-se a massa da cesta, em seguida coloca-se com a pinça a esfera no centro do prato inferior, pesando então a massa do conjunto cesta/esfera.

Inserir-se a primeira amostra no prato inferior da cesta, pesa-se a massa do conjunto cesta/esfera/amostra. Retira-se a amostra e então é executado um rolamento da mesma sobre um papel fino absorvente previamente umidificado com xilol, a fim de eliminar o excesso de xilol de sua superfície. Em seguida a pastilha é inserida no prato superior da cesta medindo novamente a massa do conjunto. Faz-se o mesmo procedimento para as demais pastilhas. A densidade do líquido é calculada por meio da equação A.

- Densidade do líquido (ρ_x)

$$\rho_x = \frac{D_E - S_E}{V_E} \quad (A)$$

em que:

S_E = Massa imersa da esfera padrão no líquido;

D_E = Massa da esfera padrão;

V_E = Volume da esfera padrão.

- Densidade da amostra (ρ_P)

$$\rho_p = \frac{D \cdot \rho_x}{M - I} \quad (B)$$

em que:

D = Massa a seco da amostra;

M = Massa impregnada com o líquido;

I = Massa imersa no líquido.

- Porosidade aberta - P.A. (volume de poros da pastilha que fica em contato com o meio exterior)

$$P.A. = \left(\frac{M-D}{M-I} \right) \cdot 100\% \text{ vol.} \quad (C)$$

- Porosidade total - P.T.

$$P.T. = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_{TH}} \right) \cdot 100\% \text{ vol.} \quad (D)$$

em que ρ_{TH} = Densidade teórica do material.

Foi realizado um planejamento fatorial com três fatores para verificar a influência tipo de líquido, habilidade do operador e tipo de pastilha na determinação da densidade e porosidade aberta pelo método de penetração e imersão. Os níveis utilizados para os fatores estão apresentados na tabela 1. Os reagentes foram etanol PA 95% marca Ecibra, xilol PA marca F.Maia, acetona PA marca Vetec, água deionizada e detergente marca Aqua Lent Plus Multiação.

Tabela1: Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial

Fatores	Níveis			
Tipo de Líquido	Xilol	Acetona	Água e detergente	Etanol
Operador	1	2	3	
Pastilha	101	202		

O planejamento fatorial utilizado requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Para isso foram realizados um total de 72 experimentos com 3 replicatas para cada combinação.

RESULTADOS EXPERIMENTAL

No caso da água foram adicionadas 20 gotas/litro de detergente para diminuição da tensão superficial. Essa concentração de detergente foi determinada por meio de variação de 0 a 40 gotas/litro. Os melhores valores de densidade e porosidade aberta foram obtidos para 20 gotas/litro, conforme mostrado na Figura 4. Nessa concentração há maior penetração da água na porosidade aberta, produzindo os melhores valores de densidade e de porosidade aberta.

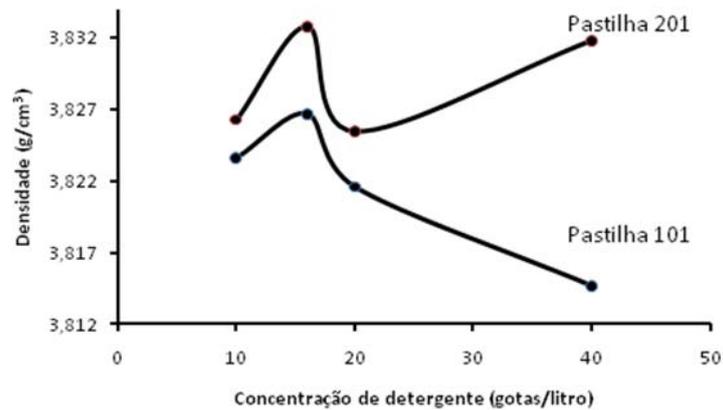


Figura 4a – Variação do resultado da medida da densidade de pastilhas de alumina com água em função da concentração de detergente

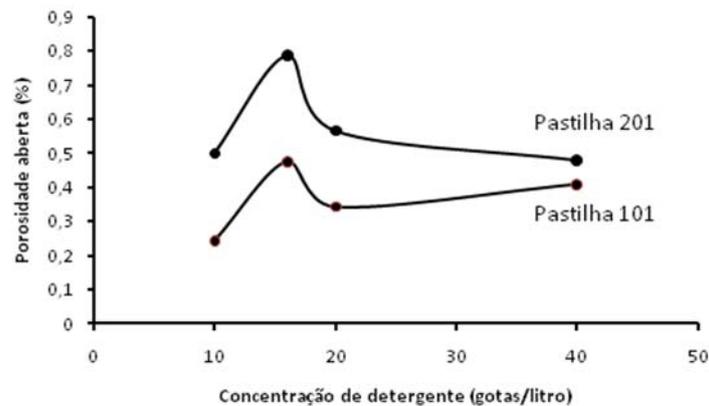


Figura 4b – Variação do resultado da medida da porosidade aberta de pastilhas de alumina com água em função da concentração de detergente.

Definido então a concentração de detergente os três operadores fizeram as medidas com as pastilhas 101 e 201 utilizando os quatro líquidos propostos (água + detergente, álcool, acetona e xilol) e seus resultados geraram os gráficos para densidade (figura 5a) e para porosidade aberta (figura 5b).

Tabela 2 – Resultados de medidas da densidade e da porosidade aberta de pastilhas de alumina.

		Operador 1		Operador 2		Operador 3	
		101	201	101	201	101	201
Água	Densidade g/cm ³	3,80	3,82	3,81	3,82	3,81	3,82
		3,81	3,81	3,80	3,81	3,81	3,83
		3,81	3,82	3,79	3,80	3,81	3,82
	Poros. Aberta %	0,32	0,23	0,08	0,10	0,56	0,55
		0,22	0,21	0,26	0,37	0,21	0,19
		0,12	0,30	0,55	0,63	0,48	0,45
Álcool	Densidade g/cm ³	3,80	3,83	3,82	3,83	3,82	3,83
		3,82	3,83	3,82	3,83	3,82	3,83
		3,82	3,83	3,82	3,83	3,82	3,83
	Poros. Aberta %	0,29	0,07	0,14	0,20	0,14	0,22
		-0,06	0,05	-0,10	0,18	0,33	0,50
		-0,15	-0,80	-0,02	0,20	0,22	0,31
Acetona	Densidade g/cm ³	3,82	3,83	3,82	3,83	3,82	3,83
		3,82	3,83	3,80	3,81	3,82	3,83
		3,82	3,84	3,82	3,83	3,82	3,83
	Poros. Aberta %	-0,09	0,00	0,01	0,08	0,01	0,25
		0,04	0,06	-0,82	-0,61	-0,09	-0,09
		0,04	0,10	-0,03	0,11	0,16	0,48
Xilol	Densidade g/cm ³	3,81	3,82	3,81	3,82	3,82	3,83
		3,80	3,81	3,81	3,82	3,81	3,82
		3,81	3,83	3,81	3,82	3,81	3,82
	Poros. Aberta %	0,34	0,42	0,16	0,41	0,10	0,24
		0,43	0,59	0,12	0,37	0,19	0,49
		0,28	0,33	0,13	0,39	0,19	0,47

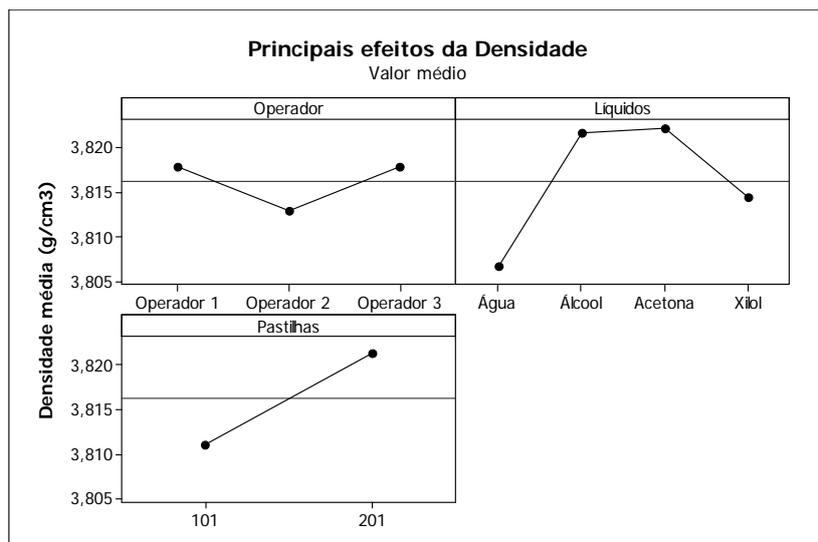


Figura 5a – Interação dos fatores: operador, líquidos, pastilhas pela densidade média encontrada.

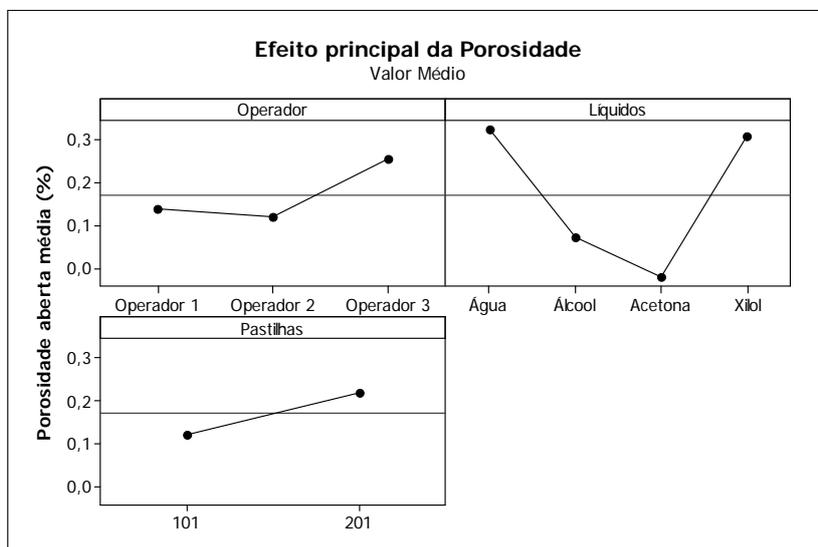


Figura 5b – Interação dos fatores operador, líquidos, pastilhas pela porosidade aberta média.

Tabela 3- Análise de Variância dos dados da tabela 2 para densidade.

Fator	GL	SQ	MQ	F	P
Operador	2	0,0004000	0,0002000	3,69	0,032
Líquidos	3	0,0028819	0,0009606	17,74	0,000
Pastilhas	1	0,0019014	0,0019014	35,10	0,000
Operador*Líquidos	6	0,0004889	0,0000815	1,50	0,197
Operador*Pastilhas	2	0,0000778	0,0000389	0,72	0,493
Líquidos*Pastilhas	3	0,0000375	0,0000125	0,23	0,875
Operador*Líquidos*Pastilhas	6	0,0001000	0,0000167	0,31	0,930
Error	48	0,0026000	0,0000542		
Total	71	0,0084875			

Tabela 4 – Análise de variância dos dados da tabela 2 para porosidade aberta

Fator	GL	SQ	MQ	F	P
Operador	2	0,26021	0,13010	2,86	0,067
Líquidos	3	1,60332	0,53444	11,74	0,000
Pastilhas	1	0,16968	0,16968	3,73	0,059
Operador*Líquidos	6	0,55322	0,09220	2,03	0,080
Operador*Pastilhas	2	0,11924	0,05962	1,31	0,279
Líquidos*Pastilhas	3	0,08779	0,02926	0,64	0,591
Operador*Líquidos*Pastilhas	6	0,11654	0,01942	0,43	0,858
Error	48	2,18536	0,04553		
Total	71	5,09536			

Ao observar os valores de P apresentados nas tabelas 3 e 4 pode se afirmar que para uma confiabilidade de 95% a influência é significativa para operador, líquidos e pastilhas uma vez que os valores dos mesmos apresentam proximidade com o nível de significância que é 0,05. No caso dos líquidos, foram obtidos valores negativos para a porosidade aberta quando se utilizou álcool e acetona, provavelmente devido à evaporação durante a etapa de rolagem das pastilhas. A influência do operador revela a necessidade de treinamento e contínua atualização e utilização de amostras de referência para controle do processo de medida.

CONCLUSÕES

Para calcular a densidade podem ser utilizados água, álcool, acetona ou xilol porque para os mesmos foram encontrados valores próximos, já para porosidade aberta apenas a água se aproxima do xilol portanto o xilol pode ser substituído por água uma vez que para ambos foram encontrados valores bem parecidos tanto pra densidade quanto pra porosidade aberta.

A medida da porosidade aberta é sensível à destreza do operador, porque ela depende de uma delicada operação de absorção de excesso de líquido sobre a superfície da amostra.

REFERÊNCIAS

1. Anzieu P. et al. "Gas-cooled Nuclear Reactors". Commissariat à l'énergie atomique, Paris, France, 2006.
2. World Nuclear Association. "Uranium Enrichment," Disponível em: <http://www.world-nuclear.org/info/inf28.html> (agosto/2009).
3. Olander D. "Nuclear Fuels – Present and Future", Journal of Nuclear Materials, 389, pp. 1-22 (2009).
4. Costa, K.N.S., et al. Avaliação dos riscos associados ao uso do xilol em laboratórios de anatomia patológica e citologia, Rev. bras. Saúde ocup., São Paulo, 32 (116): 50-56, 2007.

5. R.B. Pinheiro, F.S.Lameiras. *Thorium Utilization in PWRs*. Postfach: KFA Julich 1988.
6. Montgomery, D.C. *Design and analysis of experiments*. New York: John Wiley & Sons, 1997

CHARACTERIZATION OF NUCLEAR FUEL - PENETRATION AND METHOD FOR USING IMMERSION (MPI)

Abstract

The method of penetration and use the dipping thrust with vacuum impregnation to measure density and open porosity of ceramic materials. He is non-destructive if the liquid impregnation can be removed from the sample. The impregnation requires the use of a liquid with low surface tension and small variation of surface tension with temperature. The xylene because of its large industrial employment has been widely used for this purpose. However, it presents serious problems of toxicity. In this work comparative studies were made more detergent with water and ethanol and acetone show that surface tension and coefficient of variation lower temperatures than the xylene to measure density and porosity of sintered alumina pellets with different porosities open. Measurements were made by three operators who were treated as blocks. The atmospheric pressure, temperature and humidity were monitored during the measurements and considered as covariates.

Keywords: tablet, alumina, characterization.