



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ESTUDO DO DESEMPENHO COMPARATIVO DE ÂNODOS DE CARBONO AMORFO, EM CÉLULA DE GERAÇÃO DE FLÚOR ELEMENTAR DE TEMPERATURA MÉDIA

FELISBERTO PEDRO DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Paulo Íris Ferreira**

**São Paulo
1997**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DO DESEMPENHO COMPARATIVO DE ÂNODOS DE
CARBONO AMORFO, EM CÉLULA DE GERAÇÃO DE FLÚOR
ELEMENTAR DE TEMPERATURA MÉDIA

FELISBERTO PEDRO DA SILVA

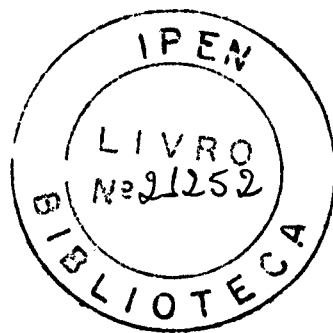
Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Reatores Nucleares
de Potência e Tecnologia do Combustível
Nuclear.

Orientador :

Dr. Paulo Íris Ferreira

SÃO PAULO

1997



Dedico esta dissertação aos meus pais
Pedro e Maria do Carmo,
a minha esposa e filhos
que sempre estiveram presentes
nas minhas realizações

AGRADECIMENTOS

Ao Superintendente do IPEN **Dr. Claudio Rodrigues** pela oportunidade de realização deste trabalho.

A minha esposa **Teresinha de Moraes**, pela compreensão, apoio e incentivo constantes.

Aos meus filhos **Raphael Eduardo, Regina Avelina e Júlia Renata**.

Ao **Dr. Paulo Íris Ferreira**, pelo empenho e dedicação na orientação deste trabalho.

Ao **IPEN** - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, à **Diretoria de Materiais Nucleares**, a chefia do Projeto Conversão **Dr. Paulo Miranda de Figueiredo Filho**, pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao **Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTM/SP)** pelo apoio na aquisição de insumos, equipamentos e instrumentação.

Ao professor **Euclides Bonetti** pela execução das análises físicas no laboratório de petróleo da UNICAMP/SP.

Aos ex-gerentes do Projeto Conversão : **Wagner Oliveira dos Santos e Carlos Octávio de Freitas**.

Aos engenheiros do IEO/IPEN **Fábio, Tonisson** e aos técnicos **Sabino, Gildo e Mantovani**, pelo auxílio e sugestões durante a fabricação da célula eletrolítica II e acessórios.

Aos engenheiros **Walter Kenji Yoshito e Gilson M. Freitas** pelo apoio durante a montagem e operação da célula.

Aos técnicos do Projeto Conversão : **José Maria, Nelson Bueno, Ivanatã, Rivaldo, Sérgio Prado, Chuji Seki e José A. Pereira.**

Ao **laboratório analítico do IPEN/ME** pela execução das análises químicas necessária para a elaboração deste trabalho.

Às **demais pessoas** do Projeto conversão e do IPEN que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

ESTUDO DO DESEMPENHO COMPARATIVO DE ÂNODOS DE CARBONO AMORFO, EM CÉLULA DE GERAÇÃO DE FLÚOR ELEMENTAR DE TEMPERATURA MÉDIA

FELISBERTO PEDRO DA SILVA

RESUMO

No presente trabalho, um esforço foi feito no sentido de dar uma contribuição ao desenvolvimento da tecnologia de geração de flúor por meio do processo eletrolítico. Este esforço envolveu uma recuperação da literatura disponível sobre o assunto e uma revisão e sistematização das informações coletadas, de modo a facilitar o trabalho de pesquisadores que no futuro pretendam se envolver com este tema. Uma célula eletrolítica de porte laboratorial foi inteiramente recuperada (Célula I) e utilizada na investigação comparativa do desempenho em serviço de ânodos construídos a partir de carbono amorfo produzido no país e carbono amorfo importado. Uma nova célula eletrolítica de porte laboratorial, de concepção mais versátil (Célula II), foi projetada e construída. Esta célula, que comporta dois ânodos de dimensões similares às empregadas em células de porte industrial, independentemente removíveis, permite uma ampla gama de investigações dos problemas associados ao processo eletrolítico de geração de flúor, do desempenho em serviço dos diversos materiais de construção envolvidos, e da eficiência de geração de flúor, a um custo razoável.

Para investigar o desempenho em serviço de ânodos fabricados a partir de carbono amorfo nacional e importado, amostras de ambos os materiais foram inicialmente submetidas a uma caracterização física com medidas das propriedades: resistividade elétrica, densidade, porosidade, permeabilidade, resistência mecânica à tração, compressão e flexão. A análise da microestrutura foi feita por metalografia óptica e difração de raios X. Paralelamente, amostras do material foram caracterizadas quimicamente para avaliação dos teores de

elementos traços, de carbono e de enxofre. Os carbonos nacional e importado mostraram-se bastante semelhantes do ponto de vista químico. Entretanto, do ponto de vista físico, os materiais apresentam diferenças notáveis, principalmente no que concerne à resistência mecânica à tração, à permeabilidade, ao teor de grafita e à resistividade elétrica, que têm valores mais apropriados no material importado.

Ânodos com as dimensões de 314,0 mm x 60,0 mm x 15,0 mm confeccionados em carbono amorfo nacional e importado foram ensaiados na Célula I, utilizando-se um eletrólito constituído de KF.2HF, tensão (8 - 12) V, temperatura de 90 °C. Oito experimentos foram conduzidos para a determinação da vida média do ânodo em serviço. Dois experimentos adicionais foram realizados, visando verificar, num caso, o efeito de um revestimento do contato do eletrodo com níquel e, no outro, o efeito de uma adição de fluoreto de lítio ao eletrólito. Nestes experimentos os demais parâmetros foram mantidos.

Como resultado destas investigações foi possível verificar que :

- a vida útil em serviço de ânodos nacionais (média de aproximadamente 130 horas) é inferior à do ânodo importado (aproximadamente 250 horas), quando se usa o eletrólito KF.2HF;

- a vida útil em serviço de ânodos revestidos no contato elétrico com níquel (aproximadamente 600 horas) é muito superior à de ânodos sem revestimento.

- a adição de 2 % em massa de fluoreto de lítio ao eletrólito KF.2HF melhora sensivelmente o desempenho em serviço de ambos os ânodos.

Uma explicação tentativa para o melhor desempenho em serviço dos ânodos importados comparados aos ânodos nacionais é apresentada. O modelo proposto sugere que a ruptura do ânodo em serviço está associada à formação de um composto (KF.nHF, com $n \leq 2$) no seu interior, como consequência da permeação do eletrólito pelo interior do material do ânodo. Sugere-se que a presença deste composto induz um novo estado de tensão mecânica na região do contato elétrico ânodo-metal, de caráter trativo que provoca a ruptura do ânodo.

Comparative investigation of amorphous carbon anodes performance in medium temperature cell for elemental fluorine generation

Felisberto Pedro da Silva

ABSTRACT

In this work an effort has been made to investigate the fluorine generation technology by the electrolytic process. This effort involved an extensive survey of the literature on the subject and the organization of the collected informations to facilitate the work of future investigators. A laboratory size electrolytic cell was redesigned and completely rebuilt (Cell I). This cell was utilized for the investigation of the comparative in service behavior of anodes fabricated with amorphous carbon produced in Brazil (national anodes) and amorphous carbon imported from USA (imported anodes). A new, more versatile laboratory size electrolytic cell, (Cell II), was projected and constructed. This cell utilizes two anodes with dimensions similar to those employed in industrial cells and it is designed to allow the independent removal of the anodes from the electrolyte. This new cell allows the investigation of the various problems associated with the fluorine generation by the electrolytic process with a feasible cost.

To investigate the in service performance of the anodes (national and imported), samples of both materials were initially submitted to a characterization of their physical properties by measurements of electrical resistivity, bulk density, porosity, gas permeability, tensile strength, compressive strength, and flexural strength. Optical metallography and X-ray diffraction were used for the analysis of the microstructure of the materials. Samples of the materials were characterized chemically to evaluate the trace-elements, carbon and sulphur

content. The amorphous carbons (national and imported) were very similar from the chemical point of view. However, these materials exhibited notable differences on physical properties, mainly concerning the tensile strength, porosity, electrical resistivity and graphite content, which evidenced more appropriate values in the imported material.

Anodes with dimensions of 314,0 mm x 60,0 mm x 15,0 mm manufactured with national and imported amorphous carbon were tested in service in the cell I, using a KF.2HF electrolyte, an applied voltage in the range (8 - 12) V, and a temperature of 90 °C. Eight experiments were conducted for the determination of the average in service life of the anodes. Two supplementary experiments were realized aiming to verify the effect of a nickel coating of the electrical contact area of the anode, as well as the effect of the addition of lithium fluoride to the electrolyte. In these experiments all other process parameters were maintained fixed.

The results of these investigations allows one to verify:

- in service life of national anodes (mean value around 130 hours) is lower than that obtained for the imported anode (around 250 hours), when the anodes are tested using the conventional KF.2HF electrolyte;
- in service life of anodes with nickel coated contact area (around 600 hours) is improved, when compared with non-coated anodes;
- the addition of 2 % w/w of lithium fluoride to the electrolyte results in an improvement of in service life of both (national and imported) anodes.

A tentative explanation for the improved in service behavior of the imported anodes compared to the national ones, is advanced. The proposed model suggests that in service anode failure (rupture) is associated with the formation of the compound (KF.nHF, with $n \leq 2$) in the interior of the anode, due to the permeation of the electrolyte through the open pores of the anode material. It is suggested that the presence of this compound induces a new stress state in the anode-metal electrical contact area, of tensile character, which leads to the anode rupture.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO.....	1
I.1 Introdução.....	1
CAPÍTULO II.....	4
Revisão da literatura.....	4
II.1 Generalidades.....	4
II.2 Eletrólise - conceitos iniciais.....	8
II.3 Seleção dos materiais de construção.....	10
II.3.1 Materiais para a cuba.....	11
II.3.2 Materiais para tampa/saia/diafragma.....	12
II.3.3 Materiais para os eletrodos.....	17
II.3.4 Materiais para isolamento elétrica/vedação.....	23
II.4 Especificidades do contato ânodo-metal.....	24
II.5 Seleção do eletrólito.....	28

II.6	Desempenho operacional dos diferentes tipos de células.....	33
II.7	Aspectos de projeto/construção do sistema.....	38
II.7.1	Posicionamento relativo de componentes internos da célula.....	38
II.7.2	Procedimentos de soldagem.....	41
II.7.3	Arrefecimento/aquecimento da célula.....	42
II.8	Aspectos operacionais.....	43
II.8.1	Polarização anódica - mecanismo da liberação de flúor.....	43
II.8.2	Polarização catódica.....	47
II.8.3	“Mist”.....	48
II.8.4	Influência da pureza do eletrólito em células de temperatura média.....	49
II.9	Sistemas auxiliares numa planta de produção de flúor.....	51
II.9.1	Ventilação da área.....	51
II.9.2	Estocagem e alimentação do HF.....	52
II.9.3	Estocagem e transporte de flúor.....	54

II.9.4	Equipamentos de segurança e proteção física.....	58
II.9.5	Manutenção.....	63
II.9.6	Tratamento de efluente - flúor e HF.....	66
II.10	A Produção de flúor no IPEN.....	69
CAPÍTULO	III.....	78
III	Materiais e métodos experimentais.....	78
III.1	Carbono.....	78
III.1.1	Resistividade elétrica.....	79
III.1.2	Resistência à tração.....	80
III.1.3	Resistência à flexão.....	81
III.1.4	Resistência à compressão.....	82
III.1.5	Permeabilidade.....	82
III.1.6	Densidade.....	84
III.1.7	Porosidade.....	85
III.1.8	Análises Químicas.....	85
III.1.8.1	Análise espectrográfica.....	86

III.1.8.2	Análise de carbono e enxofre.....	86
III.1.8.3	Análise do teor de grafita.....	86
III.1.9	Análise metalográfica.....	86
III.2	Reagentes.....	87
III.3	Experimento de eletrólise.....	88
III.3.1	Recuperação e instalação da célula eletrolítica - I.....	88
CAPÍTULO	IV.....	93
	Desenvolvimento, construção e instalação da célula eletrolítica II, de porte laboratorial.....	93
IV.1	Materiais de construção da célula II.....	96
IV.2	Eletrólito.....	96
IV.3	Sistemas de arrefecimento/aquecimento do eletrólito.....	96
CAPÍTULO	V.....	99
	Resultados e discussão.....	99
V.1	Caracterização das propriedades físicas e químicas dos carbonos utilizados nos experimentos.....	99

V.2	Experimentos de eletrólise realizados na célula-I.....	104
V.2.1	Experimentos normais.....	105
V.2.2	Experimento com ânodos revestidos.....	107
5.2.3	Experimento com adição do fluoreto de lítio.....	112
5.3	Razões para as diferenças na vida útil em serviço dos ânodos nacionais e importados.....	112
CAPÍTULO	VI.....	118
	Conclusões.....	118
CAPÍTULO	VII.....	120
	Referências bibliográficas.....	120

ÍNDICES DE FIGURAS

Figura	II - 1	Evolução do conceito de células de flúor.....	7
Figura	II - 2	Vista das principais partes de uma célula utilizando diafragma.....	16
Figura	II - 3	diagrama de fase do composto KF.HF.....	37
Figura	II - 4	Célula de produção do IPEN - Capacidade nominal 6000 A	76
Figura	III - 1	Diagrama elétrico e dispositivo utilizado para o ensaio de resistividade elétrica.....	80
Figura	III - 2	Representação esquemática do corpo de prova e garras utilizadas no ensaio de resistência à tração....	81
Figura	III - 3	Representação esquemática do corpo de prova e garras utilizadas no ensaio de resistência à flexão....	81
Figura	III - 4	Corpo de prova para o ensaio de resistência à compressão.....	82
Figura	III - 5	Representação esquemática do corpo de prova do dispositivo empregado para o ensaio de permeabilidade.....	84
Figura	III - 6	Corpo de prova para o ensaio da porosidade aparente e da densidade geométrica.....	85

Figura	III - 7	Ânodo de carbono amorfo para a célula eletrolítica dos experimentos.....	89
Figura	III - 8	Representação esquemática da Célula eletrolítica - I.....	92
Figura	IV - 1	Vista explodida da célula II, desenvolvida para testar dois ânodos com dimensões similares aos usados em células industriais.....	95
Figura	IV - 2	Célula - II (modelo laboratorial) para ensaios com ânodos no tamanho daqueles empregados na célula industrial.....	97
Figura	V - 1	Metalografia óptica dos carbonos nacional (a) e importado (b).....	103
Figura	V - 2	Gráfico da corrente elétrica de eletrólise em função do tempo obtido para o experimento número 1, realizado na célula - I.....	107
Figura	V - 3	Vista de três pares de ânodos que foram utilizados nos experimentos de eletrólise.....	108
Figura	V - 4	Gráfico da corrente elétrica em função do tempo de eletrólise obtido para o experimento número 9, realizado na célula - I.....	110
Figura	V - 5	Gráfico do experimento com ânodos de carbono operando no eletrólito KF.2HF, com adição de 2 % de LiF em massa.....	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela	II - 1 -	Entidades envolvidas na geração industrial do flúor.....	5
Tabela	II - 2 -	Propriedades físicas típicas de ânodos de carbono.....	19
Tabela	II - 3 -	Ponto de fusão dos hidrogênofluoretos alcalinos.....	32
Tabela	III - 1 -	Relação de Ensaios/Análises utilizados e as respectivas normas.....	79
Tabela	III - 2 -	Composição química do KF.HF empregado na preparação do eletrólito : fornecedor - Quírios Produtos Químicos.....	87
Tabela	III - 3 -	Resultados da análise química do fluoreto de hidrogênio, fornecidos pela Companhia Nitroquímica Brasileira.....	88
Tabela	V - 1 -	Resultados de análises químicas de impurezas nos carbonos.....	100
Tabela	V - 2 -	Resultados dos Ensaios Físicos dos carbonos nacional e importado.....	101

Tabela	V - 3 -	Resultados de propriedades físicas para os carbonos nacional e importado.	
		A.I = Ânodo importado; A.N = Ânodo nacional.....	102
Tabela	V - 4 -	Resultados obtidos nos experimentos conduzidos na célula eletrolítica - I.....	111

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

A maioria dos reatores nucleares, de pesquisa e de potência, em operação atualmente no mundo, utilizam como combustível o urânio enriquecido em seu isótopo ^{235}U . A obtenção do urânio enriquecido, por meio dos processos de ultracentrifugação e/ou difusão gasosa é feita utilizando-se o hexafluoreto de urânio resultante da reação do tetrafluoreto de urânio com o flúor elementar. Depreende-se daí, a importância estratégica da tecnologia de geração do flúor para as várias aplicações em reatores nucleares ³.

A maior importância do flúor é a sua utilização na obtenção do hexafluoreto de urânio (UF_6). O hexafluoreto de urânio é fornecido para as plantas de enriquecimento isotópico sendo necessário para a demanda da maioria dos reatores que estão operando em todo o mundo ¹.

O flúor, elemento de número atômico 19 é um gás amarelo pálido, quando submetido à pressão e temperatura ambientes e possui uma característica pungente de forte odor. O flúor foi primeiramente referenciado por Ampère em 1812, mas somente em 1886 Henri Moissan isolou o elemento pela primeira vez, por meio da eletrólise do fluoreto de hidrogênio, misturado com uma baixa concentração de fluoreto de potássio ². Na célula eletrolítica, o gás flúor foi liberado no ânodo e o gás hidrogênio no cátodo.

Por mais de trinta anos os estudos para obtenção de flúor foram realizados em escala de laboratório. Nessa fase inicial das investigações do flúor, muitos problemas tiveram de ser enfrentados, pois os materiais de engenharia disponíveis na época, nem sempre resistiam ao meio extremamente corrosivo. Isto demandou o desenvolvimento de novos materiais mais resistentes e novas concepções de células eletrolíticas. As pesquisas em escala de laboratório serviram para testar e aprovar os

materiais de construção e o eletrólito para as células industriais. Presentemente, grandes quantidades de flúor são produzidas em plantas comerciais, em operações rotineiras. Geralmente, o gás é produzido e consumido imediatamente nas condições de pressão e temperatura próximas às ambientes. Quando se deseja a estocagem do produto é normal acondicioná-lo na forma gasosa pressurizado (38 kg/cm^2) em cilindros de aço ou na forma de líquido, em recipiente de Monel[®] encamisado com outro vaso de aço contendo nitrogênio líquido para manter as condições de pressão e temperatura exigidas^{63, 172, 173, 174}.

A investigação do processo de obtenção do flúor no IPEN iniciou-se no final da década de 70 com a construção de uma célula eletrolítica de pequeno porte para operação à temperatura de $95 \text{ }^\circ\text{C}$ com eletrólito KF.2HF. A experiência adquirida nos estudos com esta célula foi utilizada para o projeto e construção de uma célula eletrolítica de porte industrial, parte integrante da planta piloto de conversão do UF_4 em UF_6 .

Os ânodos desta célula industrial foram construídos a partir de carbono amorfo adquirido no mercado internacional em 1982. Posteriormente, devido às dificuldades para a importação deste material, um lote experimental de carbono amorfo foi produzido no País especialmente para este fim.

Vários problemas de ordem técnica surgiram durante a operação das células eletrolíticas construídas no IPEN, tais como, a corrosão nos componentes, entupimentos nas tubulações, explosões internas e principalmente a rápida deterioração dos ânodos. Neste particular, a experiência operacional acumulada nos últimos 15 anos no IPEN evidenciou que os ânodos construídos a partir de carbono amorfo produzido no país têm um desempenho inferior à de ânodos confeccionados a partir de carbono amorfo importado. A investigação destes vários problemas, numa célula industrial, é extremamente dificultosa devido ao porte da célula e do alto custo envolvido nas montagens e desmontagens. Diante disso, o

objetivo deste trabalho é a investigação dos vários fenômenos associados ao processo eletrolítico de geração de flúor, sem as complicações associadas a uma célula de porte industrial. Para tanto, o trabalho envolve as seguintes etapas:

- levantamento bibliográfico ;
- recuperação de uma célula eletrolítica de porte laboratorial (célula I); para investigar o comportamento em serviço de ânodos de menor dimensão construídos a partir de carbono amorfo nacional e importado;
- construção de uma célula eletrolítica de pequeno porte (célula II), adequadamente instrumentada que permita investigar comparativamente o comportamento de ânodos com dimensões similares às aquelas empregadas nas células de porte industrial e os demais fenômenos associados à geração eletrolítica de flúor.

CAPÍTULO II REVISÃO DA LITERATURA

II.1 - Generalidades

As investigações voltadas à obtenção de flúor elementar por intermédio do processo eletrolítico iniciaram-se no final do século passado, com os trabalhos pioneiros de Moissan na França². Desta época até o início do presente século os estudos, tanto na Europa como nos Estados Unidos, envolveram basicamente células eletrolíticas de pequeno porte, concebidas para funcionar em diferentes faixas de temperatura conforme o eletrólito utilizado. Três grandes vertentes de processo eletrolítico se originaram: processos de baixa temperatura (temperatura ambiente - 80 °C), processos de temperatura média (95 °C - 110 °C) e processos de alta temperatura (250 °C - 300 °C).

A partir do final da década de vinte, um grande esforço de pesquisa e desenvolvimento foi conduzido nos Estados Unidos, Inglaterra e Alemanha, visando a produção industrial de flúor para atender a um grande número de aplicações que emergiam então. Posteriormente envolveram-se também nestas atividades a França e a Itália. Tais atividades foram conduzidas tanto em instituições de pesquisa governamentais como em empresas privadas ou associações de ambas. Na Tabela II -1 são listadas as entidades que se envolveram no desenvolvimento de células industriais de geração de flúor.

A literatura que trata da geração de flúor elementar aborda o assunto nos aspectos de desenvolvimento dos materiais de construção, operacional e segurança. Nela revela-se todo o histórico dos principais eventos, desde a fase de laboratório até as células modernas que operam nas instalações industriais.

Tabela II - 1 : Entidades envolvidas na geração industrial do flúor

País	Empresa/sigla
EUA	<ul style="list-style-type: none"> - United State Atomic Energy Commission (USAEC) - Allied Chemical Corporation (ACC) - Du Pont de Nemours (DPN) - Pennsylvania Salt Manufacturing Corporation (PSMC) - Air Products and Chemicals, Inc(APCI) - Harshaw Chemical Company HCC) - Union Carbide Corporation (UCC) - Hooker Chemical Company (HoCC) - Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant (ORGDP) - Energy Research and Development Administration(ERDA)
Alemanha	<ul style="list-style-type: none"> - Farben Industrie (Falkenhagen) (ICFI) -Farben Industrie (Leverkusen)-(IC) - Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen
Inglaterra	<ul style="list-style-type: none"> - Imperial Chemical Corporation (ICI) - British Nuclear Fuel Limited (BNFL) - United Kingdom Atomic Energy Authority (UKAEA)
França	<ul style="list-style-type: none"> - UCP - UGINE - Commission d'Energie Atomique (Pierrelatte) (CEA)
Itália	<ul style="list-style-type: none"> - Montecatini
Austrália	<ul style="list-style-type: none"> - Australian Atomic Energy Commission (AAEC)

De modo a permitir uma melhor visão do assunto é apresentada na figura II - 1, uma representação esquemática das várias concepções de células eletrolíticas de porte laboratorial, que foram testadas desde os primórdios do desenvolvimento da tecnologia de geração do flúor até os dias atuais. Na figura II - 2 é apresentada uma representação esquemática de um sistema atual de geração de flúor.

De um modo geral, os sistemas modernos de geração de flúor são constituídos de : célula eletrolítica, fonte de corrente contínua, sub-sistema de arrefecimento do eletrólito, sub-sistema de alimentação de fluoreto de hidrogênio (HF), e sub-sistemas voltados ao gerenciamento de flúor e do hidrogênio gerados.

As pesquisas em escala de laboratório serviram para testar e aprovar os materiais de construção e o eletrólito para as células industriais. Inicialmente, muitas dificuldades foram enfrentadas, pois os materiais além de escassos, precisaram ser testados por um longo período devido à extrema agressividade do meio. Os maiores problemas enfrentados foram os de natureza corrosiva em função do tipo de eletrólito. Todos os trabalhos conduzidos no desenvolvimento das células de flúor elementar apontaram o ânodo como sendo o componente mais afetado no contato elétrico metal-carbono durante a eletrólise e são unânimes na escolha do processo de temperatura média, conforme será detalhado adiante.

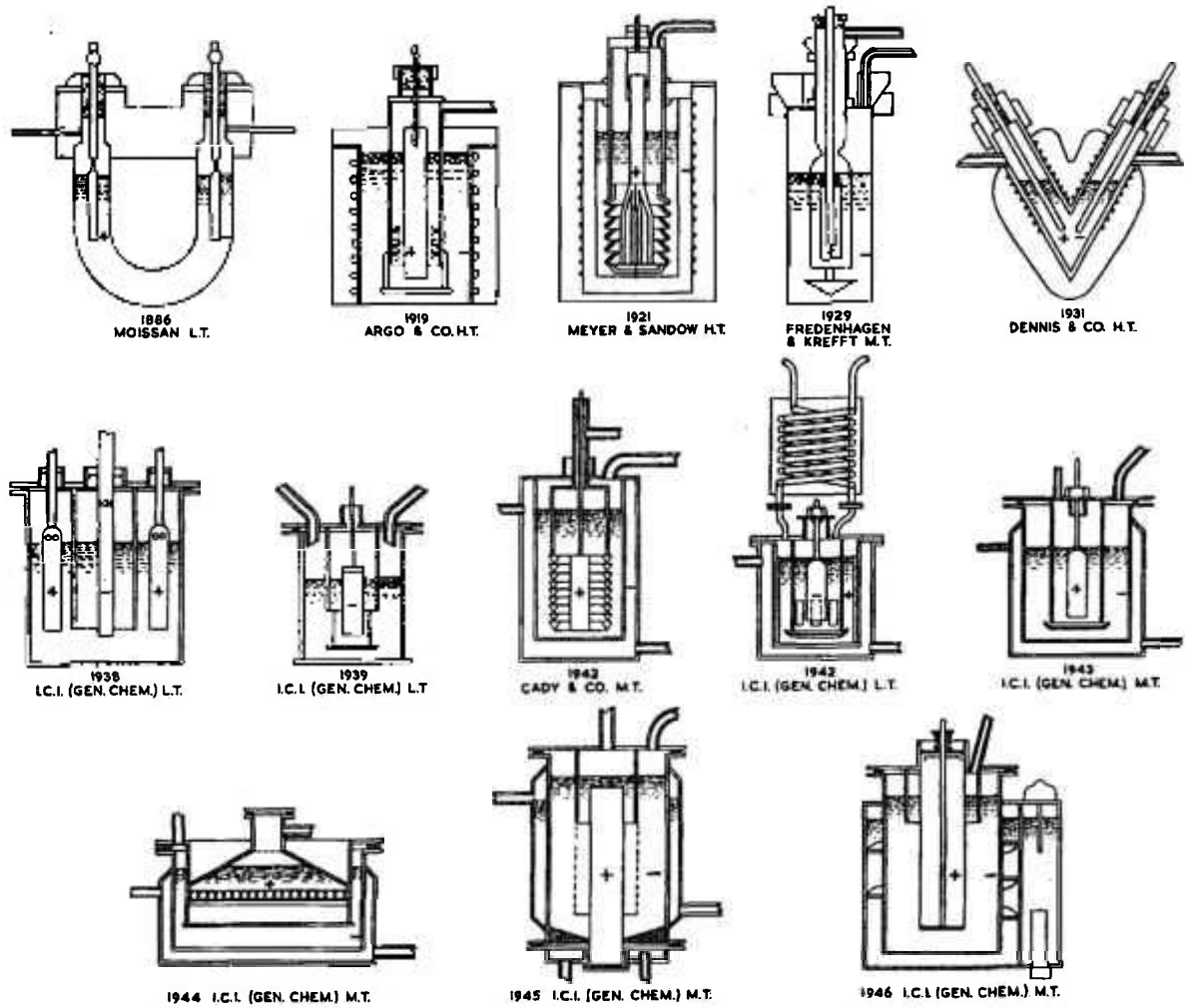


Figura II - 1 - Evolução do conceito de células de flúor ¹⁷⁰. O diagrama mostra formas típicas de células de flúor com referência especial às células utilizadas na empresa Imperial Chemical Industries, ICI, Inglaterra ⁷.

LT - (Temperatura Baixa)

MT - (Temperatura Média)

HT - (Temperatura Alta)

II.2 - Eletrólise - conceitos iniciais

A condução de corrente elétrica através de soluções de sais puros ou sais fundidos difere notavelmente da condução de corrente elétrica através de condutores metálicos (cobre, prata e alumínio) ou de (não metálicos) (grafita). Os condutores metálicos e não metálicos deixam-se atravessar livremente por uma corrente de elétrons, sem que sofram qualquer transformação química em consequência da passagem dessa corrente. No caso da condução de corrente elétrica através de um eletrólito constituído de soluções de sais puros ou soluções de sais liquefeitos por fusão, a passagem da corrente é acompanhada de reações que se processam na interface dos eletrodos. O processo de passagem de uma corrente elétrica através de um eletrólito e as respectivas reações constituem o fenómeno da eletrólise.

De um modo geral, quando dois eletrodos (ânodo e cátodo) são mergulhados num eletrólito a uma determinada temperatura e for aplicado um potencial elétrico fornecido por uma bateria ou fonte de tensão contínua, este potencial elétrico força os elétrons a se movimentarem em direção ao cátodo, ao mesmo tempo que tende a atraí-los do ânodo. Como o eletrólito não apresenta condutividade eletrônica (condutividade metálica), os elétrons não podem passar através da massa liquefeita do eletrólito como fariam através de um condutor metálico normal. Neste caso, o cátodo, eletrodo negativamente carregado, atrai os íons positivos presentes no eletrólito, que se deslocam em direção àquele eletrodo. Da mesma maneira, o ânodo, eletrodo positivamente carregado atrai os íons negativos presentes no eletrólito. Este é, basicamente, o mecanismo de condução de corrente elétrica através da massa liquefeita do eletrólito. Este tipo de condutividade é denominada condutividade iônica e se processa segundo as reações abaixo, para um eletrólito hipotético contendo íons X^- e Y^+ :



onde n é um número inteiro e e^- representa o elétron.

Como será tratado adiante, na geração de flúor pelo processo eletrolítico, os desenvolvimentos realizados em décadas de pesquisa consolidaram o uso do sal $KF \cdot 2HF$ como principal eletrólito. Este é usado atualmente. Neste caso, a eletrólise é conduzida em temperaturas variando de 90°C a 95°C , onde o sal $KF \cdot 2HF$ está no estado liquefeito. Neste caso particular, as reações anódica e catódica são:



Assim, o flúor gasoso é liberado no ânodo (eletrodo positivo) e o hidrogênio gasoso é liberado no cátodo (eletrodo negativo).

De modo a facilitar o desenvolvimento do assunto é interessante, nesta altura, adiantar algumas idéias que serão utilizados mais adiante no texto.

A diferença de potencial na interface dos eletrodos necessária para a decomposição do HF em flúor e hidrogênio é de aproximadamente $2,85\text{ V}$, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Uma tensão elétrica superior é usualmente necessária no caso real de uma célula, devido às resistências elétricas do eletrólito e das conexões nos eletrodos. Valores nominais típicos se situam em torno de 8 V a 12 V para as células. Em geral, na geração eletrolítica de flúor em plantas industriais, as células são conectadas eletricamente em série e, como o número de células envolvidas

é grande (da ordem de dezenas), algumas centenas de volts devem ser fornecidos pela fonte de tensão. (exemplo 40 células, de 6000 A cada, exigem tensões de 480 V). Tensões desta ordem exigem precauções na isolação elétrica de todas as tubulações de saída e entrada nas células.

Nas investigações da eletrólise é comum utilizar-se o conceito de densidade de corrente elétrica de uma célula ao invés da corrente elétrica, para facilitar a comparação de resultados. A densidade de corrente elétrica anódica é definida como sendo a razão entre a corrente elétrica na célula e a área do ânodo exposta ao eletrólito. A densidade de corrente elétrica é expressa em (Ampères/unidade de área).

Um outro conceito freqüentemente utilizado em células eletrolíticas de geração de flúor, com ânodos de carbono amorfo, é a polarização do ânodo. Em geral, o termo polarização é empregado para descrever o fenômeno que ocorre quando o potencial exigido para operar uma célula eletrolítica aumenta notavelmente, além do seu valor nominal, e, em conseqüência, a densidade de corrente elétrica anódica na célula cai repentinamente e pouco ou nenhum flúor é produzido.

II.3 - Seleção dos materiais de construção

Para efeito de organização pode considerar-se como partes de uma célula, no que diz respeito à seleção dos materiais, a cuba, a tampa, a saia, o diafragma, o cátodo e o ânodo. A seguir são apresentados os principais eventos relacionados à seleção desses componentes.

II.3.1 - Materiais para a Cuba

Todas as células de porte industrial construídas antes de 1950 a utilizaram a cuba confeccionada em aço carbono e suas paredes utilizadas como cátodo para minimizar a corrosão ^{33, 57 a 59, 68, 70, 76, 91, 92, 137, 140}.

No desenvolvimento das grandes células durante as décadas de 40 e 50, vários materiais foram examinados para a confecção dos vários componentes. A seguir é apresentada uma breve descrição dos principais materiais envolvidos na construção das células.

Na confecção da cuba das células industriais além do aço carbono de baixo teor de silício foi também empregada a liga de aço cromo-níquel, a liga de magnésio (Elektron[®]) e a liga de cobre-níquel (Monel[®]) ⁴¹.

Nas células americanas desenvolvidas pela ACC ⁹⁰ e pela PSMC ¹²⁸ a cuba, construída em aço carbono, funcionou também como cátodo.

Nas células oriundas dos projetos ICI e UKAEA (hoje BNFL) as cubas eram construídas exclusivamente em aço carbono ^{14, 37, 38, 47 a 51, 73, 89}. Estas cubas podiam ou não funcionar como cátodo, dependendo da sua concepção.

Nas células alemãs da I.C Farben Industrie instaladas, tanto em Leverkusen como em Falkenhagen, era empregada a liga Elektron[®] para a confecção da cuba de células de temperatura alta.

A partir do desenvolvimento da liga Cu-Ni (Monel[®]) este material era também empregado na construção de cubas, com excelentes resultados devido à sua elevada resistência à corrosão por flúor ou compostos fluorados. A USAEC foi a entidade pioneira neste desenvolvimento. Um protótipo de célula (célula USAEC - Tipo C) foi desenvolvido pela entidade

para operação em 6000 A utilizando uma cuba confeccionada integralmente em Monel[®]. Um desenvolvimento posterior (célula USAEC - tipo E), no qual foi aprimorado o sistema de arrefecimento do eletrólito, também empregou o Monel[®] como material estrutural. Neste caso, as paredes da cuba não foram usadas como cátodo da célula.

Além do Monel[®], outros materiais foram também empregados na confecção da cuba tais como o Dowmetal[®], devido à superior resistência dessas ligas à corrosão. Entretanto, a fragilização desses materiais após longo tempo em serviço, inviabilizou seu uso como material de construção

91, 132

II.3.2 - Materiais para a tampa/saia/diafragma

No que diz respeito à tampa da célula, as empresas americanas e inglesas empregaram o aço carbono e as alemãs o Electron[®]. O uso de outros metais/ligas de maior resistência à corrosão do que o aço carbono para a confecção da tampa foi considerado na época, como desnecessário, uma vez verificada que a corrosão do material exposto apenas aos gases acima do eletrólito era menos severa ^{14, 32, 33, 41, 45, 61, 76, 84, 85, 90, 91, 128}. Downing[®], ⁷⁶ explicou que a maior resistência à corrosão do aço carbono em contato com os gases se deve à formação de uma camada protetora no material exposto a esses gases, o que não ocorre no material exposto ao eletrólito.

Posteriormente, verificou-se que na junção tampa/saia ocorria corrosão acelerada que eventualmente permitia a passagem de hidrogênio para o compartimento de flúor ou vice-versa. De modo a sanar este problema tanto as tampas das células americanas da USAEC como das francesas da UCP-Ugine foram fabricadas em aço carbono revestido por uma película de Monel[®] (Monel[®] cladded steel).

A saia é a parte da célula que tem como função separar o hidrogênio do flúor gasoso na superfície do eletrólito. Normalmente é fabricada em chapa de metal soldada na parte interna da tampa da célula e estende-se verticalmente, no sentido descendente, no eletrólito.

No passado, nas células americanas foi usado tanto o aço carbono como o Monel[®] para a construção da saia. Para reduzir a corrosão, esta foi mantida no mesmo potencial do cátodo da célula ^{33, 58, 59, 68}. A experiência adquirida na operação das células mostrou que o Monel[®] é quatro vezes mais resistente à corrosão do que o aço carbono. Entretanto, a taxa de corrosão no aço pode ser diminuída consideravelmente, se a concentração do HF for mantida inferior a 42 % (em massa). Observou-se com certa frequência que a corrosão na solda da junção tampa/saia foi a principal causa de falha na operação da célula. Para corrigir a falha, foram aprimoradas as técnicas de soldagem para sanar os problemas da passagem dos gases de um compartimento para outro ^{40, 76, 91}.

A saia das células USAEC tipos C e E foi fabricada em chapa de Monel[®] de 6,3 mm de espessura, soldada diretamente na tampa, de forma que o conjunto tampa/saia pudesse operar isolado eletricamente dos eletrodos (cátodo e ânodo) ^{41, 45, 46, 84, 85, 97}. As células da USAEC também operaram experimentalmente com a saia construída em liga de magnésio e neste caso, a taxa de corrosão foi inferior à do aço carbono mas devido aos problemas de custos e de fabricação deu-se preferência ao Monel[®] ⁴¹.

As saias das células da ACC foram fabricadas em liga de magnésio, fundida juntamente com a tampa e montadas com isolamento elétrica dos eletrodos (ânodo/cátodo) ⁹⁰. A PSMC desenvolveu uma célula com a saia construída em aço carbono soldada na tampa e fixada por meio de parafusos na cuba da célula ^{128, 139}.

A célula alemã que operou em Leverkusen tinha a saia construída em liga de magnésio com uma espessura de 60 mm, parafusada na tampa e isolada eletricamente dos eletrodos (ânodo/cátodo) ^{28, 78}.

Inicialmente, as células da ICI operaram com a saia e a cuba construídas em aço carbono e utilizando as paredes da cuba como cátodo. Entretanto, ambas foram corroídas ¹⁴. Subseqüentemente, as células da ICI e as da UKAEA, desenvolvidas com base nos projetos da ICI, passaram a ser construídas em Monel ^{® 14, 37, 38, 49 a 51, 73, 83, 89}. As células francesas também foram desenvolvidas para operar com a saia construída em Monel [®] adotando o mesmo processo das células USAEC tipos C e E ^{78, 80}.

Em algumas células, a saia estende-se mais para dentro do eletrólito, com uma malha de fios ou chapa perfurada. Esta extensão é chamada de diafragma e tem por função evitar o curto-circuito ânodo-cátodo em caso de ruptura do ânodo. Além disso, o diafragma atua no sentido de dificultar a mistura dos gases flúor e hidrogênio gerados nos eletrodos (vide figura II - 2).

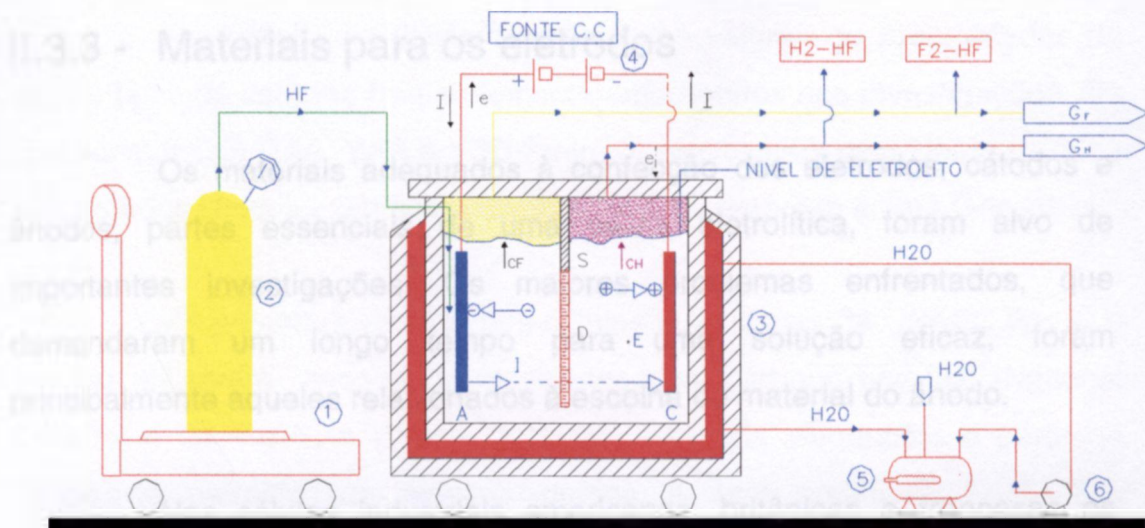
O aço carbono usado na construção de diafragmas não se mostrou satisfatório porque os produtos de corrosão fecharam a tela reticulada ou as perfurações ⁷⁶. Os testes também não mostraram qualquer relação entre a eficiência de corrente elétrica da célula e a área livre do diafragma. Entretanto, verificou-se que a eficiência da célula foi mais baixa quando operada sem o diafragma. Também foi necessário colocar o diafragma equidistante do ânodo e do cátodo para prevenir a corrosão ^{33, 59, 71, 72}.

A maioria das células que foram subseqüentemente desenvolvidas para operar em alta temperatura usou diafragma possuindo uma geometria em V ou U ^{15 a 17}. De um modo geral, verificou-se que nas células com diafragma, a taxa de corrosão é relativamente alta. Várias

tentativas foram feitas no sentido de corrigir esta falha. Aquela que permitiu melhor resultado foi a isolação elétrica entre o ânodo e o diafragma.

A célula Hooker foi desenvolvida originalmente com um diafragma de metal incorporando uma tela montada em quadros rígidos, na forma de janela, opostos ao ânodo. A corrosão bipolar foi severa e uma tela contínua de aço foi introduzida para superar o problema¹⁵³.

Diafragmas não foram usados universalmente; não foram utilizados nas células da ICI, UKAEA, ACC, PSMC e alemãs^{14, 37, 38, 49 a 51, 73, 78, 90, 128}. Nas células de laboratório da ICI e alemãs, os testes mostraram que o diafragma era desnecessário^{14, 47, 63, 77}. Entretanto, os diafragmas foram usados na maioria das células americanas (USAEC).



- | | | | |
|------------------|--|-----|-------------------|
| A - | Ânodo | C - | Cátodo |
| D - | Diafragma | I - | Corrente elétrica |
| C _F - | Compartimento de flúor | e - | elétron |
| C _H - | Compartimento de hidrogênio | | |
| G _F - | Gerenciador de flúor | | |
| G _H - | Gerenciador de hidrogênio | | |
| 1 - | Balança | | |
| 2 - | Cilindro de HF | | |
| 3 - | Célula eletrolítica | | |
| 4 - | Fonte de corrente elétrica (CC) | | |
| 5 - | Sistema de arrefecimento/aquecimento da célula | | |
| 6 - | Bomba centrífuga | | |
| ⊕ - | Íon positivo | ⊖ - | Íon negativo |

Figura II - 2 Vista das principais partes de uma célula utilizando diafragma

II.3.3 - Materiais para os eletrodos

Os materiais adequados à confecção dos eletrodos, cátodos e ânodos, partes essenciais de uma célula eletrolítica, foram alvo de importantes investigações. Os maiores problemas enfrentados, que demandaram um longo tempo para uma solução eficaz, foram principalmente aqueles relacionados à escolha do material do ânodo.

Nas células industriais americanas, britânicas e francesas os cátodos foram confeccionados em aço carbono, enquanto que nas células alemãs foram feitos na liga Elektron[®]. Ambos os materiais, aço e Elektron[®], se mostraram adequados a esta aplicação^{28, 77, 78}.

A escolha de um determinado material para a confecção do ânodo deve ser feita em termos de sua resistência elétrica, mecânica, corrosão, além da observação do comportamento do material quanto ao envelhecimento e a estabilidade do contato elétrico com o material metálico e da máxima densidade de corrente que poderá ser usada. Embora uma grande variedade de materiais tenha sido submetida a testes em células, o carbono(amorfo ou grafitizado) foi, dentre eles, o que apresentou melhor potencial para desenvolvimento. Diante disso, ênfase será dada no que segue à descrição dos principais aspectos relacionados à utilização de carbono no ânodo.

A seleção do carbono apropriado à confecção do ânodo foi baseada no método de erro-acerto que se mostrou extremamente complicado pela falta de propriedades consistentes em alguns tipos de carbono. As impurezas no carbono oriundas de adição de catalisadores desempenham um papel na eletrólise. Entretanto, correlações entre o teor de impurezas e o desempenho do ânodo não foram determinadas^{35, 40}. Além disso, as propriedades físicas podem variar de fornada em fornada em peças de carbono nominalmente do mesmo tipo⁴¹.

Na Tabela II - 2 são apresentados valores de propriedades de quatro tipos de carbono freqüentemente empregados nas investigações. Os tipos comerciais GAA, YAA e YBD foram desenvolvidos pela Union Carbide nos Estados Unidos e um tipo experimental pela empresa alemã Griesheim.

As primeiras versões das células americanas da USAEC tipo C e Hooker utilizaram ânodos confeccionados em carbono tipo GA (National Carbon) e GAA e YAA (Union Carbide), materiais elaborados a partir de coque de petróleo, de elevada dureza e sem grafita ^{35, 41, 84, 85}. Posteriormente, a USAEC passou a utilizar nas células tipo E o carbono amorfo grau YBD (Union Carbide), material ligeiramente diferente dos graus anteriores.

Durante o desenvolvimento um dos problemas sérios enfrentados foi a variação na capacidade de conduzir corrente elétrica apresentada pelos carbonos GAA e YAA, durante a colocação em marcha das células. De modo a melhor refinar o processo de seleção dos componentes do lote para a confecção do ânodo, uma intensa investigação foi conduzida de modo a correlacionar a freqüência de ressonância do ânodo com sua resistividade elétrica, dureza, porosidade e composição química. Verificou-se que a freqüência de ressonância do ânodo podia ser bem correlacionada com suas propriedades físicas. Surgiu daí um critério para a seleção dos materiais de amplo emprego nos EUA. No caso das células fabricadas pela HoCC, o critério foi empregado com sucesso; cerca de 300 células operaram sem dificuldades na partida, quando os ânodos foram confeccionados a partir de carbono selecionado segundo este procedimento. A USAEC também utilizou este critério nas células tipo C e E

01, 34, 39, 46, 133, 134

Tabela II - 2 - Propriedades físicas típicas de ânodos de carbono ¹⁵⁵.

Tipo de carbono Propriedades	GAA	YAA	YBD	GRIESHEIM (Leverkusen)
Densidade do carbono(g/cm ³)	1,55	1,70	1,55	1,50 - 1,55
Resistividade elétrica ($\Omega \times \text{cm}$) $\times 10^{-3}$	4,30	3,30		50 - 65
Resistência à flexão (Kgf/mm ²)	2,10	2,18	-	-
Dureza	-	-	-	Equivalente ao carbeto de silício
Resistência mecânica à tração (Kgfmm ²)	Típico 4 a 4,50	Típico 4 a 4,50	-	6

A experiência adquirida pelos vários fabricantes na operação de células com ânodos confeccionados em carbono amorfo evidenciou a ocorrência de vários problemas que necessitaram ser solucionados. Dentre estes, os mais importantes foram:

- diminuição na capacidade do ânodo em conduzir corrente elétrica (polarização do ânodo), fenômeno que ocorreu freqüentemente no início da operação das células;
- deterioração do contato elétrico da junção ânodo-metal;
- baixa molhabilidade do ânodo pelo eletrólito;

- vida em serviço relativamente curta.

Várias alternativas foram procuradas para melhorar o desempenho em serviço dos ânodos de carbono. Dentre estas as mais intensamente investigadas envolveram: diminuição da permeabilidade, pré-tratamento de redução-oxidação, aplicação de revestimento metálico, a impregnação sob vácuo com metal ou resinas, e alterações na porosidade.

As células britânicas, de um modo geral, foram equipadas com ânodos de carbono mais permeáveis do que aqueles utilizados na América e se mostraram pouco suscetíveis à polarização na partida, em condições normais de operação. As vantagens dos carbonos de alta permeabilidade foram descritas por vários autores ^{14, 36 a 38, 47, 48, 136}.

Um importante estudo comparativo do desempenho de ânodos de carbono foi desenvolvido pela empresa National Carbon Company, conceituada fornecedora de carbono para fins eletrolíticos. Dois blocos de ânodos foram confeccionados com o seu carbono tipo GA e receberam dois processamentos diferenciados:

- um dos conjuntos foi submetido a tratamento térmico em atmosferas oxidante ou redutora ;

- o outro conjunto foi previamente adensado por meio de impregnação adicional e recozimento e depois submetido a tratamentos térmicos em atmosferas oxidante ou redutora. Um terceiro conjunto fabricado com carbono GA como recebido (sem qualquer tratamento) foi utilizado para efeito de comparação de resultados.

Os três conjuntos foram ensaiados em células eletrolíticas sob as mesmas condições. Como resultado das investigações verificou-se que os materiais sem tratamento apresentaram um desempenho similar aos demais carbonos, enquanto que os carbonos densificados e submetidos ao tratamento de oxidação apresentaram uma degradação geral das propriedades físicas e um mau desempenho em serviço.

Outros procedimentos foram também empregados visando melhorar tanto o contato elétrico (ânodo-metal) como o desempenho global do ânodo em serviço: revestimento eletrolítico do carbono com níquel ¹³² e cobre ³⁴, revestimento do carbono com cobre por processo de aspersão térmica ³³, impregnação realizada sob vácuo do carbono com cobre fundido ^{33, 57, 61, 69}, impregnação do carbono com resina fenólica ⁶⁴ e com breu ⁷⁸.

Ânodos de carbono recobertos com níquel, de um modo geral, apresentaram um desempenho mais pobre ¹³², enquanto que ânodos de carbono revestidos com cobre via aspersão térmica foram rapidamente atacados na região próxima à superfície do eletrólito ³³. A utilização de revestimento com cobre apenas na região do contato elétrico ânodo-metal não se mostrou conclusiva no que concerne à melhoria do desempenho ³⁴.

O desempenho de carbonos impregnados a vácuo com cobre fundido foi investigado intensivamente na HCC em longas operações de células experimentais de 1000 A. Tais materiais apresentaram uma redução da resistência elétrica do contato carbono-metal do ânodo da ordem de 30 vezes, quando comparados ao material sem impregnação. Embora a capacidade de transporte de corrente elétrica de carbono impregnado fosse, de início, apenas ligeiramente superior à do carbono sem impregnação, verificou-se que após quatro meses em serviço esta era substancialmente melhorada; eletrodos de carbono impregnados com cobre conduziam 44 % mais corrente do que os sem impregnação ⁴⁰. Do ponto de vista de resistência mecânica, o carbono impregnado mostrou-se muito superior ao carbono convencional. Além disso, por serem mais densos, quando quebravam, logo afundavam no eletrólito, eliminando a possibilidade de ocorrência de curto-circuito. Perdas de contato elétrico ânodo/metal somente ocorreram após um ano em serviço ⁶¹. Deve-se mencionar aqui que, de um modo geral, a literatura disponível sobre carbonos impregnados com cobre é unânime na citação das vantagens desses carbonos, sem

contudo detalhá-las ^{33, 34, 40, 57, 61, 69, 70}. As razões da não utilização desses carbonos em células de porte industrial não ficam aparentes.

A vida útil em serviço de um ânodo de carbono (grau YBD - espessura de 32 mm) utilizado em células de produção ⁶⁴ foi melhorada, por intermédio de uma impregnação do carbono com uma resina fenólica "Karbate". Verificou-se que a vida útil em serviço aumenta em aproximadamente 33 %. Entretanto, os experimentos evidenciaram uma maior dificuldade na despolarização inicial e um aumento de 0,4 a 0,8 vezes na tensão inicial de operação de células de 4000 A. Esta relativa sobretensão foi reduzida após períodos mais longos de operação sugerindo que ânodos confeccionados em carbono impregnado com "Karbate" são mais adequados, principalmente quando espessuras menores são empregadas ³³. Embora a utilização de resinas tenha melhorado o desempenho dos ânodos, deve-se mencionar que a USAEC utilizou nas suas células tipo E o carbono (Grau YBD - espessura 50 mm) não impregnado, com um relativo sucesso.

Na Alemanha foram conduzidas investigações com um carbono impregnado com um breu especial. O processo, não detalhado na literatura, permitiu a obtenção de um carbono de elevada resistência mecânica com teor de grafita praticamente nulo. Estes experimentos mostraram que os ânodos fabricados com este material tinham uma boa qualidade e vida em serviço superior a 18 meses ⁷⁸.

Alguns autores ^{34, 37, 38, 40} anunciaram um relativo sucesso na utilização de carbonos porosos. Embora a resistência mecânica deste material seja menor, com conseqüentes dificuldades na sua aplicação estrutural, quando utilizado na fabricação de ânodos se mostrou muito superior aos carbonos convencionais. Testes com estes ânodos revelaram uma capacidade de conduzir corrente elétrica de $0,108 \text{ A/cm}^2$, bem melhor do que a do carbono GA ($0,027 \text{ A/cm}^2$ máxima) e sem ocorrência de polarizações.

Considerou-se também o uso de carbonos com gradiente de densidade. Ânodos confeccionados com carbono poroso na sua parte em contato com o eletrólito e com carbono mais denso acima do nível de eletrólito, evidenciaram uma redução no teor de HF contido no flúor gerado de 7,1 % para 4,6 % ⁸³.

Um outro desenvolvimento nos carbonos está associado à impregnação com o fluoreto de lítio. Testes realizados em escala de laboratório mostraram que eletrodos de carbono incorporando este material são adequados para a redução do problema de polarização ¹³⁵.

II.3.4 - Materiais para isolamento elétrica/vedação

Para a isolamento elétrica empregou-se o cimento Portland ou o fluoreto de cálcio misturado com silicato de sódio que se mostrou eficiente, nas células de laboratório. Entretanto, devido à dificuldade de remoção deste material no caso de manutenção da célula, seu emprego em células de maior porte foi descartado.

Os materiais comumente empregados na isolamento elétrica e de vedação de componentes das células eletrolíticas industriais foram o PTFE (politetrafluoretileno), o Neoprene (borracha sintética) e a borracha natural. O PTFE puro, na forma de pó, é geralmente misturado com 25 % a 50 % de fluoreto de cálcio (CaF_2) também em pó e em seguida a mistura é submetida a uma prensagem sob carga de cerca de 10 toneladas, resultando num material relativamente uniforme e densificado. Anéis deste material e de Neoprene são usualmente empregados na vedação e isolamento elétrica no orifício de passagem da barra de cobre sustentadora do ânodo para fora da tampa da célula ^{33, 41, 46, 76, 84, 95}. O PTFE, na forma de arruelas, buchas e luvas é também utilizado em várias outras partes tais como na isolamento elétrica da junção diafragma-saia e no isolamento de parafusos metálicos ^{45, 46, 84, 85}. O Neoprene foi empregado nas células da ICI para isolar os ânodos

da montagem da saia e tampa. Gaxetas de Neoprene e borracha na forma de selo são freqüentemente usadas na maioria das células . O Neoprene e a borracha apresentam uma excelente resistência ao ataque pelo flúor. A borracha exposta ao flúor forma um fluorocarbono orgânico que se expande e veda mais fortemente a penetração do flúor ⁴¹.

II.4 - Especificidades do contato ânodo - metal

O contato ânodo-metal é mecânico e elétrico entre o ânodo de carbono e a barra de metal condutora da corrente elétrica. Na maioria dos sistemas eletrolíticos o contato ânodo-metal é usualmente feito no interior da cuba, acima do nível do eletrólito. Entretanto, no caso específico das células de geração de flúor, a exposição do contato, seja ao flúor, ao eletrólito ou ao vapor de HF, pode ter conseqüências drásticas no que tange ao seu desempenho em serviço.

O ataque químico do contato ânodo-metal e suas conseqüências foram evitados nas células de laboratório por meio da passagem do ânodo através da tampa, fazendo-se a conexão das partes em uma atmosfera não corrosiva. Entretanto, de um modo geral, nas células de grande porte este procedimento não foi empregado.

Várias foram as técnicas utilizadas e são descritas a seguir :

A mais simples forma de se evitar a corrosão do contato consistiu em se rosquear diretamente uma haste de metal no topo de um bloco de carbono (ânodo). A haste de metal foi passada através da tampa e foi vedada e isolada eletricamente. Este procedimento foi usado com sucesso nas células alemãs em Leverkusen ^{77, 78}, nas quais um carbono extremamente duro foi empregado na confecção do ânodo ²⁸. Um sistema similar com a adição de um anel de aperto em torno do topo do bloco do

ânodo de carbono, também se comportou bem em células americanas da Harshaw^{57, 61, 69}.

Vários materiais foram testados para a construção da barra de sustentação do ânodo. O cobre revelou ser um material mais resistente à corrosão^{33, 59} enquanto que o aço cromo-molibdênio apresentou uma vida útil comparável, porém a um terço do custo do cobre sendo algumas vezes preferido neste tipo de construção^{41, 45}. O método de construção acima foi inicialmente usado nas montagens pela DPN³³ e na HoCC^{59, 92, 137}.

Experimentos realizados pela DPN envolvendo a submersão do contato ânodo metal no eletrólito mostraram que o contato falhava por corrosão na face íntima da alça de cobre/eletrólito. O eletrólito infiltra-se pelo carbono, corroendo os parafusos e porcas, provocando uma degradação progressiva do contato⁸⁷. A deposição dos produtos de corrosão na superfície da junção carbono/metal induziu uma folga na pressão de aperto dos parafusos dando origem a uma aumento na resistência elétrica de contato, resultando em uma distribuição não uniforme da corrente elétrica, sobreaquecimento localizado e fissuras³³. Algumas tentativas foram introduzidas para diminuir a infiltração do eletrólito na junção do contato elétrico exposto à fase gasosa. Entretanto, não foram bem sucedidas, em virtude do aumento da deposição dos produtos de corrosão na junção carbono/metal³³.

Uma vez identificado o problema, a Hooker melhorou o método de aperto, introduzindo na montagem da superfície de contato exposta à fase gasosa, um composto à base de carbono/água. Uma película de espessura fina deste composto foi espalhada na superfície do carbono, antes do aperto inicial, e esta consolidou-se após os parafusos terem sido apertados. A junta também foi aprimorada por meio de melhorias introduzidas no processo de usinagem da superfície de aperto do carbono e do metal, visando um aperto uniforme no contato carbono/metal^{59, 92}.

O emprego desta técnica resultou em uma vida útil em serviço de $2,5 \times 10^6$ A.h. numa célula operando a 2000 A. O sucesso deste método foi atribuído inteiramente ao uso deste composto inserido no ânodo, o que preveniu a penetração do eletrólito na junta. Quando não se usa este composto, a falha ocorre em virtude da acumulação de uma película de hidrogênio fluoreto de potássio (KF.HF) que incha e quebra o carbono diretamente sob a placa de aperto ¹⁵³.

A técnica desenvolvida pela Hooker foi também adotada na USAEC e otimizada subseqüentemente nas versões de 4000 A e 6000 A. O primeiro desenvolvimento consistiu no uso de uma barra de sustentação construída em aço cromo-molibdênio usinado e polido. O ânodo de carbono foi também usinado na parte superior, num comprimento de 53 mm, com um acabamento na superfície tão liso quanto possível. Os ânodos de carbono foram apertados na barra de metal, junto com uma placa de cobre oposta à barra, com parafusos de cabeça sextavada de 19 mm de diâmetro, construídos em aço cromo-molibdênio. O conjunto foi submetido a um torque de 115 Nm. Os parafusos de aço cromo-molibdênio foram escolhidos após as experiências preliminares com alguns aços, Monel[®], e cobre. A maior parte dos aços e o Monel[®] foram insatisfatórios por causa das altas taxas de dissolução, enquanto o evedur[®] e o cobre, pelas limitações de torque. Os parafusos com cabeça e roscas foram lubrificados com um polímero constituído de uma mistura de pó de grafita-clorotrifluoretileno ⁴¹. O uso do alto torque na montagem preveniu o eletrólito de infiltrar-se entre o carbono e o suporte de metal em condições normais de operação. Esta forma de montagem proporcionou uma vida útil de 5×10^6 A.h, em células de 4000 A de capacidade ^{41, 44}.

Uma melhoria na vida útil para 16×10^6 A.h foi obtida nas grandes células de 4000 A e 6000 A ou de padrão similar ⁴⁵, por meio do aumento da espessura do ânodo de 32 mm para 50 mm e da substituição dos materiais de construção por outros de melhor resistência à corrosão ¹³⁸.

As placas de pressão construídas em aço AISI 4140 foram experimentadas nestas células mas falharam e deram à célula somente uma vida útil de 5.2×10^6 A.h.

O aumento de 29 mm para 38 mm na cabeça dos parafusos duplicou a vida útil da célula para 32×10^6 A.h. Esta modificação aumentou a vida útil dos parafusos, mas, exigiu o uso de parafusos fabricados com tolerância mais rígida. Estes parafusos foram necessários para garantir a mesma pressão exigida no torque de 170 Nm para produzir a mesma tensão no parafuso ^{46, 93}. Além disso, a resistência de contato elétrico em cada parafuso usado na montagem do ânodo foi medida, conforme exigências preestabelecidas e neste caso obteve-se a faixa de $(85-100) \mu\Omega$ ^{46, 101}.

A melhoria obtida neste tipo de montagem do ânodo de carbono foi devida ao uso de parafuso com cabeça escariada construído em aço cromo-molibdênio AISI 4140 e torquado com 163 Nm para obter-se uma resistência na junta de $(49 - 65) \mu\Omega$ e com a cabeça do parafuso protegido por um tampão de carbono ^{93, 94}. Este sistema resultou numa vida útil de 85×10^6 A.h na célula de 6.000 A da célula USAEC (tipo E). Neste caso, as falhas ocorreram em virtude da corrosão excessiva no corpo dos ânodos. Nestas células, as barras de cobre foram reintroduzidas por causa de sua maior resistência à corrosão ⁸⁵. A mais recente célula francesa de 6.000 A usa um tipo similar de montagem do ânodo de carbono com uma barra de sustentação construída em cobre ^{79, 80}.

Além disso, para os métodos de construção acima, várias alternativas foram investigadas. Em um dos casos foi desenvolvido um contato elétrico do ânodo no suporte para ser montado externamente à tampa da célula ⁷⁴, o que aumentou a flexibilidade do ânodo e o arrefecimento, reduzindo o custo da montagem em comparação àqueles das células da Hooker ⁴¹. Este método não foi mais desenvolvido, provavelmente por causa dos melhoramentos posteriores introduzidos no método de aperto original.

Maiores informações encontram-se disponíveis na literatura, associados à montagem dos ânodos de outras células de temperatura média. A célula da ACC usou um sistema similar ao da USAEC no qual ânodos de carbono foram montados suspensos nos suportes de cobre e foram fixados no local por meio de parafusos e placas sobressalentes⁹⁰.

Rudge³⁷ reportou que a montagem usada nos ânodos das células da ICI foi executada por meio de 12 aberturas retangulares na tampa da célula. Cada montagem do ânodo consistia de uma placa plana de aperto, construída em aço carbono que foi fixada na saia retangular. Assim, obteve-se uma vida útil de 19×10^6 A.h em células de 1400 A⁽¹⁴⁾ e 66×10^6 A.h em células de 5000 A³⁸.

II.5 - Seleção do eletrólito

O eletrólito apropriado para uma célula de geração de flúor deve possuir baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor de HF, alta condutividade elétrica e possibilitar que a eletrólise prossiga com alguma tolerância de impureza. Todos os fluoretos metálicos têm alto ponto de fusão e neste caso são impróprios para a geração do flúor (Tabela II - 3). Vários fluoretos têm sido investigados e entre eles o composto KF.HF é o mais usado universalmente. Os polifluoretos de cério mostraram ser mais promissores entre todos os outros polifluoretos, entretanto, o custo deste material tornou inviável seu uso. Vários eletrólitos, além do composto KF.HF também foram investigados e os resultados obtidos estão resumidos abaixo:

- a) as misturas dos sais K_2SnF_6 , K_2TeF_6 , K_2TiF_6 , K_2MnF_6 e K_2SbF_6 têm o ponto de fusão maior do que o composto KF.HF;
- b) os compostos NaF.HF e LiF.HF decompõem-se antes de fundir;
- c) o composto de $NH_4F.HF$ funde a 112 °C, mas evapora-se vigorosamente, decompondo-se facilmente em nitrogênio e HF;

d) o ponto de fusão do sal KF.HF pode ser levemente reduzido pela adição de NaF, NaHF₂, PbF₂ ou SrF₂¹⁸, entretanto, o efeito global não é vantajoso;

e) os fluoretos de rubídio e cézio mostraram-se mais promissores³²

f) o eletrólito CsF.1,5HF foi utilizado numa célula construída em uma liga de magnésio para operar com ânodos de grafita³². O flúor foi produzido facilmente e com pouco teor de HF como contaminante. A célula operou numa faixa de temperatura de 19 °C a 100 °C e tornou-se fácil a reposição de HF no eletrólito. O custo muito elevado dos sais de cézio impossibilitou o uso contínuo deste material;

g) os pontos de fusão dos sais de cézio e rubídio também se mostraram de fácil abaixamento, quando comparados aos de sais de potássio²⁸.

Embora muitos eletrólitos tenham sido pesquisados durante décadas, o desenvolvimento de células eletrolíticas de média temperatura com ânodos de carbono consolidou uma tecnologia que emprega o eletrólito KF.2HF. Várias alternativas são utilizadas na preparação deste eletrólito como pode ser visto adiante.

Nas plantas americanas, o eletrólito KF.2HF é preparado por meio da adição do HF gasoso ao hidrogênio-fluoreto de potássio (KF. HF) em pó, com alta pureza, num reator com agitador. O calor da reação é removido por arrefecimento com água, via jaqueta de aço montada externamente. Para manter o eletrólito no estado liquefeito após a reação, a introdução de calor é feita com vapor d'água. O eletrólito é tratado com flúor para remover as impurezas, em particular a água, sendo capaz de reduzir de 1.000 µg/g para 400 µg/g, antes do eletrólito ser transferido para as células^{46, 41, 65, 66}. Além deste, outros vasos de preparação do eletrólito, recebem eletrólitos puro ou contaminado, vindos de outros pontos da instalação, seja para ajustar a concentração de HF ou para a deposição de rejeitos. Depois de ajustada a concentração, o eletrólito é drenado para o sistema principal de

preparação para ser reutilizado na eletrólise. A lama e o sedimento do tanque são descarregados para tambores de deposição de rejeitos⁶⁶.

A França utiliza um processo diferente, no qual o sal de Fremy, conhecido como hidrogêniofluoreto de potássio (KF.HF), é colocado numa cesta suspensa dentro do reator. O sal é irrigado pela adição do HF líquido e o efeito refluxante do vapor do HF produz um eletrólito de composição desejada.

O fluoreto de lítio é freqüentemente adicionado ao eletrólito para prevenir a polarização nas células que operam com ânodo de carbono de baixa permeabilidade^{33, 35, 40 a 43, 46, 57, 58, 61, 69, 70 a 73}. No início das investigações, adições de LiF compreendidas entre 2 % e 4,5 % em massa do eletrólito foram feitas durante a preparação. Mais recentemente, na prática de geração de flúor em células de 6000 A, o LiF é adicionado uma taxa de 0,17 %, quando se suspeita a presença excessiva de umidade no eletrólito^{41 a 43, 46}. Inicialmente LiF foi adicionado ao eletrólito, com o propósito de reduzir o ponto de fusão do eletrólito e conseqüentemente as perdas de HF por vaporização^{33, 71, 72}. Entretanto, a prática contínua da adição do LiF promoveu em conjunto com o procedimento normal de condicionamento do eletrólito em baixa corrente, a remoção mais rápida d'água contida no eletrólito.

O efeito benéfico do LiF muitas vezes demonstrado pela experiência operacional foi mais profundamente investigado por Watanabe⁵³. Este autor verificou que a adição do LiF ao eletrólito em quantidades superiores a 1 %, resulta na formação de uma dispersão coloidal de partículas nas bolhas de flúor presentes na superfície da interface ânodo/eletrólito. Esta facilita a separação das bolhas de gás da superfície do ânodo por intermédio do aumento da molhabilidade do ânodo pelo eletrólito, facilitando a liberação do flúor gasoso⁵⁴.

Estes efeitos foram reduzidos pelas partículas coloidais de LiF coagulado. Experimentos adicionais revelaram que o uso de um ânodo impregnado com LiF é mais eficaz do que a adição direta do LiF no eletrólito⁵⁴.

Concentrações muito elevadas de HF no eletrólito estimulam a corrosão, o "mist" e a polarização do ânodo^{33, 35, 62, 75}. A temperatura excessiva de operação, resulta no aumento da corrosão e da alta pressão de vapor do HF, particularmente, nas operações com ânodo de alta permeabilidade^{14, 37, 38, 44, 50, 56, 59, 65, 75}. Em comparação, a baixa concentração de HF é o maior problema de operação isto é : os sólidos podem separar-se do eletrólito se a temperatura tornar-se muito baixa. Se isto ocorrer os cristais sólidos tornam-se difíceis de dissolver depois de terem sido restabelecidas as condições normais^{69, 76, 75}. Além disso, a baixa temperatura e o conteúdo de HF diminui a condutância do eletrólito e então, aumenta a tensão elétrica de operação da célula conduzindo o cátodo à polarização⁷⁶.

Tabela II - 3 - Ponto de fusão dos hidrogênofluoretos alcalinos ¹⁵⁵
 Temperatura em - °C

Fonte de Ref. Composto	Neumark (1947)	Winsor and Cady (1948)	Cady (1934)	Prideaux and Webb (1937)	Mathers and Stroup (1934)
KF.HF	239,0		239,0		
RbF.HF	210,0			204,0 - 205,0	
CsF.HF	169,0	176,0			142,0
CsF.1,5HF		60,0			30,0
KF.2HF	71,9		71,7		
RbF.2HF	62,5			51,6	
CsF.2HF	48,0	50,2			
KF.2,5HF	64,0		64,3		
CsF.2,5HF		24,0			
KF.3HF	65,8		65,8		
RbF.3HF	52,0			0	
CsF.3HF	33,0	32,6			
KF.4HF	72,0		72,0		
RbF.4HF	32,0				
CsF.4HF	< 0	0			

II.6 - Desempenho operacional dos diferentes tipos de células

As células desenvolvidas para operar em baixa temperatura foram construídas tomando-se como base a célula utilizada por Moissan, nos trabalhos experimentais da isolação do flúor elementar. A célula foi construída em cobre e os eletrodos em platina-irídio. O eletrólito utilizado foi o composto $\text{KF} \cdot 12\text{HF}$ arrefecido a $-80\text{ }^\circ\text{C}$, para reduzir a pressão de vapor do HF sobre o eletrólito. Entretanto, isto não impediu que o flúor gerado saísse da célula contaminado com um teor muito elevado de HF. Neste tipo de célula, a taxa de corrosão foi considerada muito alta e permaneceu entre 5 e 6 gramas de platina/g de flúor produzido. Os problemas de evaporação foram melhorados na célula de Leech ¹⁰, também construída em cobre, com as paredes da cuba atuando como cátodo. Alguns autores descreveram o projeto e a construção de outras células com formato cilíndrico incorporando um diafragma perfurado para separar os gases e com o ânodo arrefecido internamente ^{11, 12}. O resultado das pesquisas com as células de baixa temperatura também serviram para desenvolver outras células para operar com o eletrólito $\text{KF} \cdot 8\text{HF}$, à temperatura ambiente e com corrente elétrica de (100-120) A. Entretanto, as altas taxas de corrosão ainda predominaram e, por isso, as pesquisas nesta linha foram interrompidas ^{13, 14}.

As células para operar em alta temperatura foram desenvolvidas objetivando vencer o alto nível de corrosão e da volatilização do HF existente nas células que operaram em baixa temperatura ¹⁰. Estas células foram inicialmente construídas com os mesmos materiais empregados nas células de temperatura baixa, com exceção dos materiais do ânodo.

O cobre, o magnésio e a prata, mostraram ser apropriados ao uso na construção da cuba destas células. Uma outra tentativa feita foi construir a cuba inteiramente em grafita ^{9, 18, 19}. Entretanto, este comportou-se como um material muito frágil inviabilizando seu emprego neste componente.

Nestas células, o ânodo empregado era de grafita. Entretanto, depois de alguns experimentos, verificou-se que o mesmo desintegrava-se totalmente, exigindo outras soluções. O eletrólito utilizado era o composto KF.HF fundido a 250 °C e assim, a pressão de vapor desenvolvida pelo HF era relativamente baixa, resolvendo o problema de volatilização.

As células de alta temperatura construídas em escala de laboratório²⁰, contudo, operaram extensivamente e se mostraram bastante práticas, nesta escala de produção do flúor^{21,22}.

As células de alta temperatura apresentam as seguintes características principais:

a) o flúor produzido contém entre 5 % e 15 % v/v de HF. O HF, pode ser removido por meio do contato da mistura gasosa com o NaF^{15, 19, 23, 24};

b) o teor de água no eletrólito deve ser baixo para se obter uma operação bem sucedida^{10, 15, 16, 19, 25}. A água pode ser removida por meio da secagem do sal, num período de 24 a 48 horas à 140 °C^{15, 16} ou por meio de uma pré-operação de eletrólise com baixa densidade de corrente^{10, 24}.

c) uma película vítrea transparente forma-se com freqüência no ânodo, resultando num pobre rendimento da geração do flúor e, conseqüentemente, introduzindo irregularidades na operação da célula^{15, 26, 27}. O fenômeno da formação da película foi atribuído por alguns autores à deposição do silício no ânodo^{15, 26, 27}. Posteriormente a composição desta película foi identificada como sendo o polifluoreto de carbono^{28,29};

d) uma corrosão acentuada nos ânodos de grafita, resulta na formação do tetrafluoreto de carbono. A quantidade do tetrafluoreto de carbono, contaminante do flúor, aumenta com a temperatura de operação da célula, com a densidade de corrente anódica e com tensão aplicada³⁰.

Devido a estas dificuldades e ao importante avanço na tecnologia de eletrólise de temperatura média induzido pela divulgação do diagrama de

equilíbrio KF.HF, as investigações com células de alta temperatura foram descontinuadas.

As pesquisas voltadas à geração do flúor em temperaturas intermediárias permitiram desenvolver células de temperatura média para operar na faixa de 65 °C a 75 °C ⁴ com o eletrólito KF.3HF, objetivando superar o problema da contaminação de flúor com o tetrafluoreto de carbono, observado na operação das células de alta temperatura ³⁰. Neste caso, a cuba para os experimentos era um cilindro de cobre e a parede atuando como cátodo. Usou-se um diafragma de cobre provido de fendas verticais e ânodo de níquel ou liga de cromo-níquel. O ânodo de níquel, quando utilizado conjuntamente com o eletrólito KF.3HF foi corroído, resultando numa baixa eficiência de corrente. Entretanto, os problemas da formação da película na superfície do ânodo e a contaminação do flúor com o tetrafluoreto de carbono ocorridos nas células de alta temperatura foram superados. Nas condições de temperatura e eletrólito usuais nestas células de média temperatura, o uso de ânodos de níquel não foi bem sucedido, porque fluoreto de níquel foi produzido na superfície do ânodo, antes do flúor ²⁶. Nestas células, a vaporização do HF resultou na contaminação do flúor produzido.

Após a divulgação do diagrama de fase do composto KF.HF em 1939, (figura II - 3), Cady ⁵ desenvolveu uma célula para operar a 75 °C, com eletrólito KF.2HF.

Na figura II - 3, observa-se que a pressão do vapor do HF sobre o eletrólito KF.2HF é bem menor do que para o KF.3HF utilizado nas células de alta temperatura. Os resultados das investigações de Cady ⁵ mostraram que esta célula tinha as seguintes vantagens sobre as células até então desenvolvidas:

- a) o eletrólito pode ser regenerado "in situ", com HF_(g), grau comercial;
- b) a pressão de vapor do HF sobre o eletrólito é muito baixa;

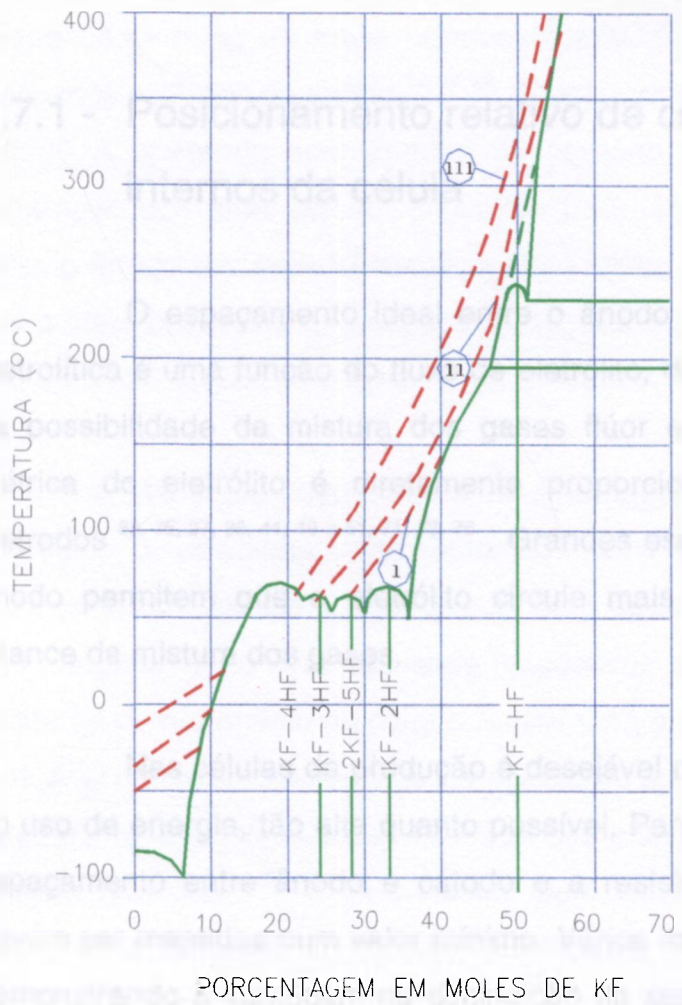
- c) a composição do eletrólito pode variar numa faixa relativamente grande com uma pequena variação na temperatura de operação da célula;
- d) a corrosão do ânodo e outros componentes da célula foi reduzida.

Posteriormente, as primeiras células foram melhoradas, conforme reportado por Cady ³¹ e outros autores. Estas células usaram o eletrólito KF.2HF e diafragma perfurado, para permitir que o eletrólito circulasse com mais facilidade. Além disso, o corpo da célula foi revestido por uma jaqueta de aço, para circular água destinada ao controle da temperatura de operação da célula. A grafita e o níquel foram testados como materiais para a confecção do ânodo. Verificou-se que não se formava a película de polifluoreto de carbono na superfície do ânodo, se o eletrólito KF.2HF fosse preparado após a pré-eletrólise do KF.HF, como descrito anteriormente.

O resultado das pesquisas nas células de temperatura alta, média e baixa foi o marco fundamental na seleção dos materiais de fabricação das células. Os trabalhos revelaram que as células de média temperatura (90 °C) foram as que apresentaram a menor taxa de corrosão nos materiais de construção. Além disso, a variação na composição do eletrólito poderia ser tolerada com pouca variação na temperatura de operação.

II.7 - Aspectos do projeto/construção do sistema

II.7.1 - Posicionamento relativo de componentes



Linhas isobáricas da pressão de vapor sobre o líquido

- I = 50 mm Hg
- II = 100 mm Hg
- III = 250 mm Hg

Figura II - 3 - Diagrama de fase do composto KF.HF^{(5) (6)}

II.7 - Aspectos de projeto/construção do sistema

II.7.1 - Posicionamento relativo de componentes internos da célula

O espaçamento ideal entre o ânodo e o cátodo de uma célula eletrolítica é uma função do fluxo de eletrólito, de sua resistência elétrica e da possibilidade da mistura dos gases flúor e hidrogênio. A resistência elétrica do eletrólito é diretamente proporcional à distância entre os eletrodos ^{33, 35, 37, 38, 44, 49 a 51, 71, 73, 76}. Grandes espaçamentos entre cátodo e ânodo permitem que o eletrólito circule mais facilmente e diminuem a chance da mistura dos gases.

Nas células de produção é desejável conseguir-se uma eficiência no uso de energia, tão alta quanto possível. Para que isto seja realizado, o espaçamento entre ânodo e cátodo e a resistência elétrica do eletrólito devem ser mantidos num valor mínimo. Vários autores apresentaram dados demonstrando a vantagem na diminuição da separação entre os eletrodos ^{35, 38, 49, 50}, **mas** somente Davies e Rudge ⁴⁹ e posteriormente Rudge ³⁸ investigaram mais aprofundadamente esta questão. Estes autores verificaram que a redução obtida na tensão, para uma corrente de projeto de 200 A, devida a uma diminuição na separação cátodo-ânodo de 56 mm para 35 mm foi de 1,2 V a 2,3 V, dependendo da composição e temperatura do eletrólito, para tensões de operação compreendidas entre 8 V e 12 Volts. Por outro lado, verificaram também que as variações na convecção e na distribuição de temperaturas no eletrólito são dependentes da distância entre eletrodos.

Em trabalhos posteriores Davies e Rudge ^{50, 51} mostraram que a separação ideal entre eletrodos se situa entre 30,0 mm e 38,0 mm, para as células que operam com ânodos de carbono de baixa permeabilidade.

As primeiras células de maior porte (1400 A - 2000 A) construídas pela ICI tinham uma distância entre os eletrodos de 64 mm, operando com ânodo de carbono de baixa permeabilidade. O diafragma e a saia foram colocados a 11 mm do ânodo ^{14, 37, 50}. Posteriormente, nas células de 2500 A - 5000 A operando com ânodos de carbono de alta permeabilidade, a separação dos eletrodos foi diminuída para 32 mm, mas o espaçamento entre o ânodo e a saia foi mantido em 11 mm. Porém, deve-se mencionar que a literatura indica que espaçamentos tão baixos quanto os da faixa 1,5 mm - 3,5 mm sejam possíveis de ser utilizados ^{50, 73}.

Mantidos adequadamente o arrefecimento e a circulação do eletrólito, o posicionamento ótimo da saia (e conseqüentemente do diafragma) em relação aos eletrodos, será determinado pelo deslocamento do hidrogênio e do flúor dos seus respectivos eletrodos. O mecanismo da descarga do hidrogênio no cátodo requer uma grande folga entre o cátodo e a saia. O hidrogênio é evolvido na superfície do cátodo na forma de bolhas livres e não se desloca através do eletrólito a uma distância muito grande na direção horizontal ^{38, 40}. A distância percorrida pelo hidrogênio aumenta muito se o conteúdo de HF no eletrólito for baixo ⁴⁰. O mecanismo da evolução do hidrogênio do cátodo não é notadamente afetado pela condição do cátodo. Verificou-se que 95 % das bolhas liberadas no cátodo a uma profundidade de 305 mm, medida a partir da superfície de eletrólito, não se deslocam além de 19 mm da face do cátodo na direção horizontal ³⁸. Este é um dado importante para o projetista na decisão no que concerne ao posicionamento da saia e diafragma em relação aos eletrodos.

Pequenos espaçamentos entre o ânodo e a saia podem ser tolerados para operar com ânodos de alta permeabilidade, por causa do mecanismo da descarga do flúor no ânodo. Entretanto, as informações mais

recentes dos projetos das células americanas e britânicas mostram que o espaçamento mínimo ânodo/saia para uma operação completamente segura com ambos os tipos de carbono é de aproximadamente 11,0 mm a 12,5 mm
37, 38, 84, 85

As células Hooker e a USAEC tipos C e E desenvolvidas para operar com ânodos de carbono de baixa permeabilidade usaram uma separação entre os eletrodos de 38 mm. O conjunto saia-diafragma foi montado simetricamente entre os eletrodos em todas as células, exceto no tipo E. Nesta célula um arranjo especial permitiu o posicionamento do diafragma a 19,0 mm de cada eletrodo e a saia a 12,5 mm do cátodo.

II.7.2 - Procedimentos de soldagem

A presença de escória ou porosidade nas soldas, empregadas na fabricação de células e seus componentes, promove uma corrosão acelerada, quando estes são expostos em serviço com flúor e HF. A adoção de programa rigoroso de prática de soldagem e o desenvolvimento de técnicas especiais de soldagem são mandatórios ^{41, 105, 142 a 150}.

Schmid ¹⁰⁵ descreve com detalhes os procedimentos de soldagem adotados no Lewis Research Centre, na construção de equipamentos empregados para o serviço com flúor ou misturas oxigênio-flúor. Os serviços de soldagem devem ser executados por soldador qualificado, usando um processo a arco, com um gás inerte sobressalente, para prevenir a contaminação com a escória que não pode ser removida por procedimentos normais de limpeza. A solda é protegida por uma purga com gás argônio ou hélio, antes da soldagem ser iniciada, mas durante esta a purga é reduzida para prevenir a ruptura da solda. Um fio de enchimento apropriado é adicionado no primeiro passo e nos demais passos é empregado o processo arco-metal para minimizar a distorção e a precipitação de carbonetos em ligas densitizáveis e aumentar a velocidade do processo de soldagem. Após o primeiro passo, a solda é inspecionada cuidadosamente nas fendas e crateras. Pontos ásperos, pequenos furos ou escória são todos removidos, antes de ser reiniciado o próximo passo. As tensões nas juntas soldadas são aliviadas quando necessário, por meio de tratamento a quente. As soldas são subseqüentemente radiografadas. Não são aprovadas as soldas com pobre penetração, inclusões de fluxo ou escória, bolhas ou superfície com escamas. Também são empregados os mesmos procedimentos de soldagem nos equipamentos para serviço com HF. Thornton ¹⁵¹ relata que para todos os vasos rotineiramente em contato com HF ou traços de HF também devem ser especificados esses serviços. Estes vasos também devem ser radiografados para adequá-los ao controle de qualidade e em particular, para prevenir a presença de inclusões de escória nas soldas. No

metal, as inclusões e a escória da solda são as maiores fontes de corrosão. Nenhum reparo de solda é permitido, sem radiografar e tratar novamente o reparo a quente.

II.7.3 - Arrefecimento /aquecimento da célula

Na operação de células de geração de flúor é necessário a remoção do calor, oriundo do efeito Joule, para que a célula opere a uma temperatura constante. Além disso, quando a célula estiver desligada é necessário o suprimento de calor para manter o eletrólito fundido. Neste contexto, as instalações têm sido equipadas com ambos os sistemas, ou seja, arrefecimento e aquecimento.

As antigas células americanas usaram água como fluído de arrefecimento circulando em serpentinas de aço carbono encaixadas no tanque. Estas serpentinas corroeram rapidamente e algumas vezes furaram, diluindo o eletrólito com água ^{61, 62, 70, 76, 87, 92, 137, 140}. Para aumentar a transferência foram usadas tanto aletas extras como ^{58, 68, 76, 87, 91} tubos enfileirados, através da célula ^{59, 61, 62, 141}.

Melhorias introduzidas com o aumento no número de tubos, diminuição do seu diâmetro e da largura do espaçamento entre a jaqueta e as paredes da cuba, (células de grande porte HoCC e USAEC), e também da substituição de aço pelo Monel[®], resultou num aumento significativo na capacidade de transferência de calor ^{41, 44 a 46, 142}. Entretanto, devido às limitações no espaçamento entre as paredes da cuba e a jaqueta, a célula foi bastante afetada pela corrosão requerendo com isto, sua remoção prematura para manutenção ¹⁴². Este problema foi superado nestas células, por meio do uso de uma jaqueta construída em chapa fina de Monel[®], com corrugações verticais, para dar mais resistência mecânica e também para provocar turbulência e melhorar a transferência de calor ¹⁴². Outras células

americanas (ACC⁹⁰ e PSMC^{39, 128}, operaram sem o feixe tubular central e somente com uma jaqueta de aço carbono para a circulação de água.

As células francesas em Pierrelatte usaram uma jaqueta construída em aço carbono para o arrefecimento principal e um feixe de tubos em U, de Monel[®] montados na tampa da cuba, entre os dois compartimentos anódicos, para completar o arrefecimento⁸⁰.

A primeira célula tipo industrial construída pela ICI operou com a água arrefecida na serpentina e convecção natural nas paredes da cuba, para dissipar o calor¹⁴. Nos projetos das células mais novas da ICI e UKAEA (BNFL) foi possível melhorar o controle da temperatura, utilizando-se uma jaqueta para a circulação de água, construída em aço carbono e cátodos arrefecidos internamente^{37, 38, 50, 89}. O corpo desta célula era constituída de uma jaqueta montada nas laterais, separadamente do fundo e vinte e quatro placas de serpentinas conectadas na entrada e saída das cabeceiras da célula que a dividia transversalmente e funcionava como cátodo arrefecido a água⁴¹.

II.8 - Aspectos operacionais

II.8.1 - Polarização anódica - mecanismo da liberação de flúor

Nas células de geração de flúor, o termo polarização anódica tem sido usado para descrever o fenômeno que ocorre quando o potencial elétrico nominal, requerido para manter a célula em operação, aumenta notadamente além do seu valor nominal conduzindo a um rápido decréscimo da densidade de corrente e pouco ou nenhum flúor é produzido. É comum usar-se o termo densidade limite de corrente, especificamente para descrever a densidade de corrente na qual um ânodo polariza^{34, 35}. A

polarização ocorre geralmente durante a partida de uma célula, durante a operação (ocasionalmente) e na falha de ânodos da célula ³⁵ .

Normalmente, admite-se que a polarização é essencialmente um fenômeno anódico limitado à eletrólise dos sais fundidos. Em geral, verificou-se ^{33 a 35, 40, 53, 55, 56} que a polarização pode ser provocada por :

- uma rápida adição de HF ao eletrólito durante as recargas necessárias. Neste caso, uma adição controlada geralmente supera o problema;
- uma perda da superfície do ânodo exposta ao eletrólito por falha no contato elétrico na junção carbono-metal ou por ruptura parcial do ânodo;
- uma perda da superfície do ânodo exposta ao eletrólito devido à deposição de lama ou outros sólidos contidos no eletrólito na superfície do ânodo, ou mesmo por solidificação localizada do eletrólito;
- um superaquecimento localizado que provoque alterações no processo pelo qual o flúor gasoso escapa da superfície do ânodo.

Admite-se que a ocorrência de qualquer dos fenômenos acima, induz um aumento na densidade de corrente, provocando um acúmulo de flúor na área disponível do ânodo ^{14, 35, 37, 39, 53, 54} .

A polarização do ânodo de carbono foi considerada um problema sério no desenvolvimento das células eletrolíticas até 1950 . Várias teorias foram propostas para explicar o fenômeno e várias técnicas para sua prevenção foram desenvolvidas ^{34, 39, 40 a 46} . A ocorrência da polarização foi reduzida, mas não eliminada.

De um ponto de vista mais fundamental, a polarização do ânodo tem sido atribuída ao mecanismo envolvido na evolução do flúor na superfície do ânodo ^{14, 36 a 40, 52 a 54} . Admite-se que a condição de eletrólise é determinada pelas taxas de adsorção do flúor gasoso na superfície do ânodo (isto é: a taxa local de formação do flúor no eletrodo) e de desorção de flúor da superfície ^{48, 53} . A taxa de adsorção de flúor depende

diretamente da densidade de corrente e da eficiência de corrente. A taxa de desorção é influenciada pelo ângulo de contato do eletrólito (molhabilidade) na superfície do ânodo. O alívio da desorção diminui com o aumento do ângulo de contato. O ângulo de contato aumenta com o aumento da densidade de corrente⁵³. Portanto, a polarização ocorre numa densidade limite de corrente, quando a taxa de adsorção é maior do que a taxa de desorção de flúor. Com um valor de densidade de corrente demasiadamente baixo, o flúor deixa a superfície do ânodo na direção descrita acima⁵³. Entretanto, com uma densidade de corrente maior e, conseqüentemente, um ângulo de contato maior, a taxa de geração de flúor atinge um valor constante e desta forma, o ângulo de contato atinge valores préestabelecidos. Além disso, o crescimento das bolhas também pode ocorrer por meio do aumento do comprimento do perímetro das bolhas resultando na redução da área de contato do ânodo com o eletrólito. Além disso, estas causas aumentam a densidade de corrente na área não coberta pelo gás^{37, 38}.

Propôs-se que a cobertura da superfície do ânodo pelas bolhas de flúor no início da polarização é um transiente em estado instável^{37, 38}. Sob estas condições, a área efetiva do ânodo é tão baixa que a corrente e, conseqüentemente, a taxa de produção do flúor cai espontaneamente e o gás contido nas bolhas é descarregado pelo interior do carbono. Rudge³⁸ relatou a forma como isto ocorre: o eletrólito aproxima-se da superfície do eletrodo, até que somente a superfície áspera esteja em contato físico com o eletrólito e uma pequena corrente residual que flui no mesmo nível do estado polarizado, corresponde a esta pequena parte da superfície que permanece em contato com o eletrólito. Qualquer aumento na corrente ajuda a reduzir a superfície efetiva do ânodo, a menos que o flúor gerado possa viajar através dos poros do carbono.

Numa pequena cuba aberta, contendo eletrólito KF.2HF pôde ser mostrado que o ângulo de contato entre o eletrólito liqüefeito e o ânodo de carbono é inicialmente igual a zero. À medida que a corrente é aumentada,

o ângulo de contato vai aumentando tendendo a um valor muito grande, na faixa de 140° - 150° e, em poucos segundos, o carbono vai se tornando anódico, isto é, o carbono acaba por ser “molhado” pelo eletrólito ⁸.

A existência de um grande ângulo de contato sólido/líquido na superfície do eletrodo tem conseqüências práticas importantes ⁹. Em primeiro lugar ficou evidente nos trabalhos em que o eletrólito KF.HF foi usado com ânodo de carbono que o carbono apresenta o efeito anódico e segundo os autores este efeito devia-se a sua propriedade liofóbica para a formação de uma película fina e invisível na intercalação do composto de polifluoreto de carbono, $(CF)_x$. Mostrou-se também que o polifluoreto de carbono não é “molhado” pela água, nem pelo eletrólito KF.2HF, e que no caso do carbono que já foi usado por algum tempo como ânodo no eletrólito KF.2HF, não é “molhado” pelo eletrólito, e desprende água com muita eficiência.

Em primeiro lugar, qualquer bolha de gás formada na superfície do eletrodo terá que estar na forma lenticular e aderir fortemente à superfície do eletrodo. Sob estas condições, com um eletrodo completamente impérvio, a transferência do gás para a superfície do eletrólito pode ocorrer por meio do deslizamento das bolhas sobre a face do eletrodo sob a influência de forças ascensionais, ou pela coalescência das bolhas e a transferência do gás, de modo análogo. Uma segunda conseqüência (quando se têm um grande ângulo de contato eletrodo/eletrólito) é que a tensão superficial resiste à penetração do eletrólito em alguns poros que podem estar presentes no ânodo. Contudo que a pressão hidrostática e os poros não sejam muito grandes, o interior de um eletrodo contendo poros interconectados permanece livre do eletrólito. Desta maneira, os poros livres do líquido, proporcionam ao gás, o caminho para que possa escapar por meio do corpo do ânodo e emergir na superfície do eletrólito.

II.8.2 - Polarização catódica

Além da polarização do ânodo, um fenômeno similar têm ocorrido no cátodo das primeiras células desenvolvidas para gerar o flúor elementar.

A causa mais séria da polarização catódica é atribuída à bipolaridade da saia. Outras causas da polarização catódica são as baixas temperaturas do eletrólito e as concentrações de HF, e nestas condições, o eletrólito pode solidificar-se no cátodo, criando assim, uma resistência adicional para o fluxo de corrente ^{33, 76, 153}. A bipolaridade do diafragma também pode resultar na polarização do cátodo e a condição para isto é atribuída ao posicionamento incorreto do diafragma ou indiretamente como resultante da interferência da circulação do eletrólito. Uma forma precária de circulação do eletrólito provoca um sobreaquecimento localizado, resultando na corrosão e também na formação de depósitos de blocos de lama no diafragma que também induzem a bipolaridade ^{34, 74, 153}. A circulação deficiente do eletrólito sobre a superfície do cátodo também é suficiente para criar o efeito da polarização ^{71, 34} e nos casos extremos pode resultar na deposição das impurezas (produtos de corrosão) sobre o cátodo e estacionar o efeito ³⁴. Nas células modernas, estes problemas não têm sido mais discutidos.

A área do cátodo geralmente é suficiente para avaliar os problemas causados por altas correntes; entretanto, problemas ainda ocorrem e estes são mais predominantes nas células sem diafragma. Com altas densidades de corrente, bolhas de hidrogênio são produzidas em quantidades suficientes e podem entrar no compartimento de flúor ^{36, 37}. Frequentemente uma forte evolução de hidrogênio combinado com uma pequena separação vertical entre o topo do cátodo e a face no fundo da saia podem conduzir bolhas de hidrogênio para aglomerar-se entre este espaço e também aumentar a chance do hidrogênio fluir além da saia ^{49 a 51,}

A densidade de corrente típica do cátodo não é freqüentemente reportada na literatura; entretanto, a célula USAEC tipo E operou com uma densidade de corrente de aproximadamente $0,1250 \text{ A/cm}^2$ ^{84, 85}. Considere-se que as primeiras células da DPN ⁹¹ funcionaram satisfatoriamente em $0,207 \text{ A/cm}^2$ e que as células da ICI operaram consideravelmente com densidades de corrente menor do que as células americanas (densidades de $(0,054 \text{ e } 0,035) \text{ A/cm}^2$ e 5000 A respectivamente) ^{14, 38}. A operação com baixas densidades pode ter sido necessária para minimizar a chance de misturar hidrogênio com flúor.

Encontrou-se que o ânodo de carbono permeável pode operar sem polarização, com densidades de corrente maiores do que nos tipos não permeáveis ^{34, 37, 38, 40, 50}. Entretanto, esta vantagem não foi obtida nas células que operaram em escala industrial, até que o arrefecimento das células fosse melhorado ^{14, 49, 50}.

II.8.3 - "Mist"

A ocorrência de um "mist" de partículas sólidas finas nos produtos gasosos gerados na célula é um problema comum, mais pronunciado nas primeiras células de porte industrial. As pesquisas revelaram que o "mist" é resultante do arraste de partículas do eletrólito ^{33, 76, 80}, e deve-se às altas concentrações de HF e ferro contidos no eletrólito ^{33, 40, 76}. O "mist" é depositado ao longo das tubulações e equipamentos instalados na saída da célula. As partículas contidas no fluxo dos gases (F_2 e H_2) vão contatando superfícies com temperatura inferior à do eletrólito e com isto, todo o material é depositado na forma de pó.

O uso de eletrólitos contendo um teor menor de HF e de materiais de construção de maior resistência à corrosão eliminaram parcialmente a formação do "Mist". Mesmo assim, o arraste de partículas do eletrólito ainda ocorria e somente foi totalmente superado após o uso de tubulações com

diâmetros relativamente grandes e da instalação de um eliminador de "mist" na saída dos gases produzidos na célula ^{79, 84, 85}.

A remoção do "mist" deve ser feita para proteger as válvulas, as bombas e outros equipamentos à jusante das células enquanto que o HF carregado deve ser removido para deixar o flúor essencialmente puro para o consumo em processos subsequentes.

Nas plantas americanas ^{41 a 44, 46, 65, 66} e inglesas ^{14, 38}, o "mist" é removido por meio da passagem dos gases em ciclones e filtros contendo enchimento de raspas ou tubos porosos de Monel[®] enquanto que nas plantas francesas usa-se um precipitador eletrostático ⁸⁰. Nas plantas inglesas da ICI, uma pequena armadilha e um ciclone são utilizados na remoção do "mist" ^{14, 38}.

II.8.4 - Influência da pureza do eletrólito em células de temperatura média

Vários experimentos foram conduzidos para determinar a influência da pureza do eletrólito KF.2HF no desempenho do ânodo de carbono. Verificou-se que a água e o níquel são os contaminantes mais importantes, mas seus efeitos, no entanto, são interdependentes ³⁷. Os resultados destas investigações foram resumidos como segue :

A adição de 2,5 % de H₂O ao eletrólito previne a polarização do ânodo de carbono de baixa permeabilidade, até que toda a água seja totalmente consumida pela eletrólise. A presença de H₂O causa provavelmente a oxidação do carbono e conseqüentemente a remoção completa ou parcial da película de polifluoreto de carbono, resultando num grande ângulo de contato ânodo/eletrólito ^{40, 50}.

Se a concentração de água estiver entre 2 % e 0,1 %, a presença de níquel no eletrólito conduz o ânodo à molhabilidade, favorecendo o escape das bolhas de flúor da superfície do ânodo. Este efeito é o resultado da

transferência dos sais de níquel para a superfície do ânodo . Suspeita-se que para produzir este efeito, o níquel tem que estar num alto estado de oxidação, possivelmente como K_2NiF_6 , que é instável na presença d'água. Quando o eletrólito é exposto à atmosfera resulta num rápido captor d'água. Somente os sais de níquel em suspensão são capazes de conduzir à molhabilidade do ânodo. Se a adição do níquel não for contínua, o sal eventualmente assenta e seu efeito desaparece. Os fluoretos de Cu, Fe, Na, Pb, Ca, quando adicionados ao eletrólito não produzem nenhuma melhoria na molhabilidade do ânodo de carbono. Entretanto, a concentração de 2 % de sulfato de potássio provoca corrosão no ânodo de carbono, enquanto que 5 % provoca sua desintegração completa.

Embora a presença d'água e sais de níquel faz com que o eletrólito molhe o ânodo de carbono de baixa permeabilidade, esta mesma condição prejudica o desempenho do ânodo de carbono de alta permeabilidade ^{37, 50, 51} . Se o carbono de alta permeabilidade é molhado pelo eletrólito, o flúor não pode passar através dos poros do carbono e deixa a superfície do ânodo como bolhas de gás de modo habitual. A possibilidade desta ocorrência tem prevenido o uso de pequenas distâncias do ânodo para a saia nas células industriais, operando com carbonos de alta permeabilidade ⁵¹ . Entretanto, a evolução de uma certa proporção de flúor como bolhas é muitas vezes encarada nas células ICI como uma forma de reduzir o conteúdo de HF no flúor. Para assegurar que uma certa proporção de flúor seja liberado como bolhas, o eletrólito deve estar substancialmente seco (teor de $H_2O < 0,1$ %) e conter de (30 a 200) ppm de níquel ⁵¹ .

De outra forma, para garantir que não tenha nenhuma evolução de flúor na forma de bolhas livres, o eletrólito deve conter menos do que 0,1 % em massa de H_2O ou 0,1 % a 1 % de H_2O , se a concentração de sais de níquel for compreendida entre (30 e 300) ppm ⁷³ . A molhabilidade do ânodo não é fundamentalmente necessária, principalmente se usar eletrólito de alto grau de pureza e consumir na eletrólise HF com baixo teor d'água. De

uma forma geral, isto não foi crítico nas células ICI ^{14, 36 a 38, 73}, apesar de as células da UKAEA (BNFL) serem a base do projeto ICI ³⁸; o HF usado no caso anterior tinha satisfeito a especificação exigida, combinando-se os teores de enxofre e água

II.9 - Sistemas auxiliares numa planta de produção de flúor

II.9.1 - Ventilação da área

Todas as plantas de produção de flúor (americanas, francesas e inglesas) têm um sistema de ventilação forçada, utilizado no fornecimento de ar fresco para o conforto e segurança do pessoal ^{44, 65, 66, 79, 99, 102}. As plantas americanas de produção de flúor foram instaladas em edificações simples, com sistemas de ventilação projetados para fornecer ar normal e de emergência em todas as áreas do processo, considerados necessários na ocorrência de vazamento de produtos químicos. Estas áreas são mantidas à pressão negativa com relação aos outros ambientes para garantir que qualquer vazamento em outros ambientes seja isolado juntamente com o ar e descarregado numa chaminé (20,8 m de altura) disposta acima das edificações adjacentes. No topo da chaminé, numa seção do venturi, ar em quantidades suficientes é introduzido para garantir uma diluição de 50 % dos gases de exaustão ^{44, 99}. O sistema de ventilação é projetado para produzir um nível de ruído inferior a 70 decibéis, garantindo condições de trabalho satisfatórias ⁶⁶. As monitorações rotineiras de ar são consideradas necessárias num programa global de segurança. Neumark ⁹⁰ e Siegmund ¹⁰² descrevem os detalhes de um dispositivo apropriado para a monitoração de pequenas concentrações de flúor e HF no ar.

II.9.2 - Estocagem e alimentação de HF

O fluoreto de hidrogênio anidro (HF) é a matéria-prima principal empregada na produção de flúor. É um líquido que ferve a 19,4 °C, à pressão atmosférica e a sua reação com H₂O determina um aumento da sua ação corrosiva nos materiais metálicos. Como todas as células de geração de flúor consomem o HF anidro, as empresas que estocam grandes quantidades de produto preferem estocá-los em tanques construídos em aço carbono. Os tanques são providos de conexões para o engate das tubulações de carga, de descarga e de drenagem do HF residual. Em geral, usam-se tubos de aço carbono para transferir o HF líquido dos tanques principais para os tanques de estocagem intermediária, por meio de uma pressão de N₂ seco ou ar, com o ponto de orvalho inferior a - 51 °C^{44, 66}. Geralmente, os tanques são montados no interior de uma bacia de concreto para a captura de possíveis vazamentos, que são drenados para um tanque de diluição. Na eventualidade de ocorrer um vazamento ou ruptura do tanque a capacidade desta bacia deve ser suficiente para reter o material contido nos três tanques. Em geral, é construída uma cobertura simples sobre os tanques para prevenir a ação do calor do sol que pode aumentar indevidamente a pressão de vapor do HF. O HF é transferido dos tanques principais para um tanque com volume adequado para atender a demanda diária. Deste, o HF liquefeito é suprido continuamente para um tanque vaporizador geralmente construído em aço carbono e aquecido com vapor ou água quente na jaqueta⁴². O tanque de uso diário também é montado sobre uma plataforma com escada e com um sistema de registro contínuo do peso para medir e indicar a taxa de reposição de HF na célula. A pressão manométrica é mantida na faixa de (0,90 - 1,05) kgf/cm² para repor o HF sob pressão com N₂ seco. Em outras situações^{43, 46, 65, 66}, o tanque de uso diário não é usado e o HF é transferido continuamente dos tanques de estocagem para o sistema evaporador.

As vazões do HF e do vapor d'água são controladas automaticamente para manter constante o nível de HF líquido nos evaporadores e a pressão de vapor de HF mantida em $0,71 \text{ kgf/cm}^2$. Para uma planta com 40 células de 6000 A, a estação de vaporização é constituída de 2 vaporizadores em aço carbono, cada um capaz de suprir 364 kg/h de HF. Estes tanques são interconectados aos tanques reserva, por meio de tubulações e conexões. Em cada vaporizador existem bocais para o dreno da borra e a purga dos gases para a atmosfera. Quando, somente HF de alta pureza é usado, as impurezas acumuladas no vaporizador, tais como a água, freqüentemente são descarregadas pelo dreno, juntamente com outros resíduos^{42, 65, 66}.

Na operação da célula de flúor, várias técnicas têm sido desenvolvidas para alimentação de HF na célula. Normalmente, o HF é estocado em uma central que abastece tanto as células em operação como os reatores usados na preparação do eletrólito^{42, 44, 46, 66}. Uma planta contendo 40 células de 6000 A, usa 3 tanques de aço com 50 m^3 de capacidade cada, projetados para suportar uma pressão manométrica interna de 7 kgf/cm^2 .

O HF gasoso oriundo do vaporizador é alimentado no compartimento catódico da célula, por meio de um tubo imerso no eletrólito. Em geral, o HF é alimentado continuamente na célula, com taxa de adição regulada por meio da monitoração do nível de eletrólito, mantido entre limites pré-fixados. Um método empregado consiste na medida e ajuste manual do nível de eletrólito na célula, por meio de uma válvula agulha^{42 a 44, 65, 66}. Antes de medir a vazão, o HF gasoso deve ser aquecido a $93 \text{ }^\circ\text{C}$ para romper a cadeia polimérica⁹⁵. Um segundo método emprega um dispositivo de controle de nível^{60, 70, 80, 94, 99}, que consiste de uma sonda que passa para o interior da célula e termina na superfície do eletrólito. A ponta da sonda é aquecida e a temperatura deste ponto é detectada por meio de um termopar, cuja temperatura é sensível às variações na parte coberta pelo eletrólito. A saída do termopar é conectada diretamente a um circuito

encarregado de operar uma válvula solenóide instalada na tubulação de HF. Por este método, o nível do eletrólito pode ser controlado numa faixa de $\pm 6,4$ mm e a concentração de HF entre $\pm 0,5$ % ⁴⁶.

Independentemente do tipo de sistema de reposição de HF usado, nitrogênio é introduzido automaticamente, pela mesma tubulação de alimentação para evitar que se a pressão na tubulação diminuir abaixo de um valor predeterminado ($0,35$ kgf/cm² manométrico) ou mesmo se o fluxo for interrompido, a pressão do nitrogênio, previne o refluxo do eletrólito no sistema de reposição de HF, evitando desta forma o entupimento da tubulação ^{41, 42, 65}.

II.9.3 - Estocagem e transporte de flúor

Nas instalações onde o flúor foi produzido e estocado (por compressão), um banco composto por três filtros tubulares especiais de Mondel[®] sinterizado foi usado, com a condição de serem purgados e substituídos de uma só vez quando houvesse necessidade. Os filtros foram instalados na jusante de um compressor de 5 estágios (deslocamento positivo). No início dos trabalhos de compressão de flúor, usou-se um soprador tipo lóbulo ⁴². Entretanto, na instalação francesa, foi instalado um compressor de membrana dupla, para protegê-lo das partículas de eletrólito "Mist", e foi o que apresentou melhor resultado operacional. Na tubulação de hidrogênio os filtros foram instalados antes ou após o principal soprador tipo lóbulo, porque o hidrogênio era deposto na atmosfera ⁸⁰.

O tipo de compressor em uso não era propenso à falhas vibratórias, e conseqüentemente foi colocado após os filtros para certificar-se que a pressão no sistema de hidrogênio não ficava abaixo da pressão atmosférica ⁴³. Entretanto, esta precaução não foi considerada necessária nas demais plantas de estocagem do flúor e no compressor tipo lóbulo rotativo, a vedação foi antecipadamente o maior problema e para solucioná-

lo foi necessário empregar anéis de cobre revestido com PTFE e com isto, obtiveram bons resultados e pouca manutenção ⁴⁶ .

O desequilíbrio das pressões entre os dois compartimentos dos gases na célula foram evitados por meio da instalação de um sistema de controle de pressão diferencial. A equalização das pressões foi controlada por meio de válvulas de controle instaladas na cabeça de sucção do compressor e na tubulação de hidrogênio, onde está instalado o ventilador. Os dados do controle do sistema são obtidos através da indicação na pressão no amortecedor de fluxo de hidrogênio, que foi cuidadosamente controlado em $\pm (5,01 \times 10^{-3})$ kgf/cm² relativa à pressão atmosférica e a pressão no amortecedor de fluxo de flúor que foi mantida em $\pm (5,01 \times 10^{-3})$ kgf/cm² relativo à pressão do hidrogênio.

Nas plantas da ICI e UKAEA foi empregado um sistema diferente de controle de pressão. O controle automático da pressão é feito por meio de uma válvula de controle instalada em "by-pass", num ventilador auxiliar. A pressão no compartimento do hidrogênio na célula foi controlada no mesmo valor pelo alaúde de 10 % de soda cáustica liquefeita. Em algumas instalações, os tanques amortecedores de fluxo não foram considerados necessários ³⁸ .

Na planta da BNFL, a pressão nos compartimentos de hidrogênio e de flúor das células foram controladas em $4,99 \times 10^{-3}$ kgf/cm², relativa à pressão atmosférica . O flúor vindo das células passa por meio de um vaso amortecedor de fluxo e com isto, minimizam-se as flutuações de pressão permitindo uma operação mais suave no nível de eletrólito e no sistema de controle de pressão ⁸⁹ .

Na planta americana, o flúor e o hidrogênio contendo HF com pressões manométricas de (0,175 e 0,07) kgf/cm² respectivamente passaram por sistemas iguais, de recuperação do HF. Cada sistema consistia de 3 condensadores em Monel[®], mantido a - 85 °C para condensar

o HF. No caso do flúor, o conteúdo de HF foi reduzido de 11 % para 4 % v/v e no caso do hidrogênio de 9 % para 3 % v/v. A remoção do HF é limitada a um nível de 2 % v/v devido a suas propriedades de polimerização. Como alternativa, se for requerido um nível de pureza mais elevado (tão baixo quanto 0,05 % v/v)⁸⁰, a mistura deve passar por colunas absorvedoras, com recheio de NaF, em substituição aos condensadores ou como um sistema de absorção secundária. O HF condensado foi acumulado em tanques de descanso, com 0,586 m³ de capacidade (planta americana) e transferido em intervalos regulares, pressurizado com N₂, para o sistema de vaporização do HF. Dos condensadores, o flúor foi enviado para o consumo no processo ou para uma instalação de estocagem. O hidrogênio após passar pelo condensador foi lavado com água para remover os traços finais de HF e depois passado através de um separador d'água, um medidor de fluxo e uma instalação dupla arretante de chama, na qual o hidrogênio foi descarregado para a atmosfera. O medidor consistiu de um analisador especial de hidrogênio, um medidor de teste de gás úmido para verificar a eficiência global da planta¹⁰⁰.

O conteúdo de HF nos gases de saída é reduzido a 2 % v/v por meio da refrigeração a - 85 °C. A redução da concentração por meio desta técnica é limitada por causa da alta polimerização do HF em baixas temperaturas. Alternativamente, a concentração de HF pode ser reduzida a valores tão baixos quanto 0,05 % v/v por meio do uso de cápsulas de NaF, absorvedoras de HF num sistema de absorção secundária. O NaF é regenerado por meio do aquecimento para liberar o HF contido nas cápsulas, o qual depois é reutilizado no processo. Seguindo este tratamento, o hidrogênio é depositado na atmosfera ou queimado e o flúor é usado na produção de UF₆ ou talvez comprimido antes da distribuição.

Alguns procedimentos foram descritos para a compressão e estocagem do flúor na planta de ORGDP. da UCC³⁹. Compressores tipo pistão adaptado ou compressores com diafragmas, ambos operando em série ou paralelo. O tipo pistão foi usado para comprimir o flúor a uma

pressão manométrica de $5,26 \text{ kgf/cm}^2$. Os compressores foram localizados num recinto especialmente desenhado para garantir a segurança de operação e a não ocorrência de explosão. A descarga dos compressores foi conectada às tubulações de processo por meio de uma junta flangeada e uma gaxeta de alumínio. Além disso, a jusante da tubulação foi toda de construção soldada. As válvulas de haste longa foram operadas com volante manual protegido por uma parede de concreto.

O flúor gasoso foi estocado em 3 tanques, cada um com $16,8 \text{ m}^3$ de capacidade, os quais foram alojados em cubículos individuais. Todos os tanques tinham válvulas duplas operadas manualmente por meio de um volante com haste longa, montadas no tubo de entrada e descarga. Os cubículos individuais dos tanques e as válvulas eram protegidas contra a ação do tempo, a entrada de pessoas estranhas e continham um sistema de ventilação. Os dois ventiladores de exaustão com $23 \text{ m}^3/\text{s}$ de capacidade removiam o ar do cubículo onde estavam instalados os cilindros de estocagem de flúor e descarregavam o ar numa chaminé de deposição com 24 m de altura. As tubulações de exaustão dos tanques também foram conectadas à chaminé para diluir possíveis liberações de flúor. Cada tubulação de exaustão era equipada com 2 válvulas de fecho normalmente aberto, seguida por 3 cabeceiras de segurança com discos de ruptura em Monel[®] para proteger cada tanque de estocagem do perigo devido a um possível excesso de pressão. O primeiro e o terceiro discos protegiam respectivamente a jusante e a saída da válvula para a atmosfera, enquanto que o segundo disco era o efetivo de segurança do cilindro.

O flúor era transportado a grande distância em tanques de aço montado sobre carro reboque. Os tanques tinham uma capacidade de $4,14 \text{ m}^3$ e a pressão manométrica máxima de trabalho de $5,26 \text{ kgf/cm}^2$, com válvulas duplas. Entretanto, os discos de ruptura nunca foram usados⁹⁹. Na ACC, o flúor gasoso era destinado ao uso do enchimento de cilindros de aço a uma pressão de 28 kgf/cm^2 e uma capacidade máxima de enchimento de $2,72 \text{ kg}$ de F_2 ^{90, 102}. Em tanques tipo "DEWAR" foram carregados

quantidades de flúor líquido correspondente a 2,260 kg , livre de perdas de flúor. O tanque consistia de 3 carcaças e tampas concêntricas ¹⁰³. A carcaça em contato com o flúor era construída em aço inoxidável, a carcaça intermediária de aço inoxidável, era cheia de nitrogênio liquefeito e a outra carcaça de aço carbono era evacuada e cheia com um pó isolante térmico.

No projeto do tanque foi considerada a diferença de temperatura existente entre o ponto de ebulição do nitrogênio líquido e do flúor líquido, - 195,5 °C e -187,5 °C respectivamente e com isto, o flúor foi mantido sem perdas no dispêndio de ebulição do nitrogênio liquefeito ¹⁰². No carro de transporte a grande distância foi montado na traseira do veículo, uma cabine com toda a instrumentação necessária, válvulas e equipamentos auxiliares. Alarmes sonoro e visual foram instalados para precaver-se de um baixo nível de N₂ liquefeito e segurança adicional provida por meio de alarmes para indicar a alta pressão de flúor. Este sistema transportou grandes quantidades de flúor, sem acidente ^{90, 102}.

II.9.4 - Equipamentos de segurança e proteção física

Nas plantas de geração de flúor, alguns produtos químicos perigosos são manuseados, entre eles o flúor elementar, o fluoreto de hidrogênio anidro (HF), o hidrogêniofluoreto de potássio (KF.HF), os hidróxidos de potássio e sódio, o ácido sulfúrico. Para proteger os operadores do perigo que estão submetidos durante o manuseio desses produtos, alguns tipos de equipamentos de proteção física individual e coletiva são recomendados como relacionados a seguir:

a) óculos de proteção contra substâncias químicas são os equipamentos usuais na proteção dos olhos. O óculo é do tipo concha moldado em borracha ou plástico maleável, equipado com lente de plástico ou vidro resistente ao impacto e deve ser usado sempre que existir o perigo do HF entrar em contato com os olhos. Estes óculos devem ser

cuidadosamente ajustados na região do nariz e na cabeça para garantir a máxima proteção e conforto ao operador ;

b) óculos de segurança com lentes de grau para correção da vista. São os óculos de segurança com lentes de grau, com armação em metal ou plástico e protegidos nas laterais. Podem ser obtidos com lentes prescritas para a segurança do trabalho onde a proteção contínua dos olhos é desejável, como por exemplo no laboratório. Entretanto, estes tipos de óculos não devem ser usados onde for necessária a proteção completa dos olhos e do corpo, contra o HF;

c) proteção do rosto : além dos óculos de segurança contra produtos químicos, normalmente é utilizada uma máscara frontal de plástico translúcido, com 204 mm de comprimento para proteger a face do operador . Neste caso, os óculos de segurança química sempre devem ser usados como proteção adicional nos lugares onde possa existir o perigo do material atingir os olhos por baixo ou pelos lados da face protegida ;

d) proteção respiratória : o operador sempre está sujeito a uma exposição severa ao HF gasoso durante as operações de lavagem, reparos nos equipamentos, nas áreas em descontaminação, no derramamento de produto químico, na falha das tubulações ou de equipamentos. Os operadores que ocasionalmente podem estar sujeitos a todos os níveis de exposições devem estar providos com proteção respiratória apropriada e treinados para o uso e os cuidados necessários. Os tipos mais recomendados são descritos abaixo :

a) conjunto completo de respiração composto de um cilindro de oxigênio, ar comprimido ou mesmo um aparelho tipo autogerador que produz oxigênio quimicamente. Estes conjuntos permitem uma considerável mobilidade do operador, embora o oxigênio comprimido não deva ser usado onde existe o perigo do contato com líquidos inflamáveis, vapores ou fontes de ignição. O conjunto completo de respiração é equipado com um sistema de segurança e o tamanho varia de acordo com a quantidade de ar, oxigênio ou material regenerador;

b) as máscaras faciais normalmente são equipadas com mangueira suprindo ar limpo e isento de lubrificação com pressão positiva proveniente

de ventiladores. Neste caso, o usuário deve ser orientado para usar sempre a mesma rota tanto para a saída como para a entrada e deve tomar precauções para manter a mangueira na posição linear e livre de estrangulamentos. O ventilador para suprimento de ar deve ser instalado numa área livre de agentes contaminantes;

c) as máscaras são abastecidas com ar comprimido limpo, exceto quando for equipado com um pequeno cilindro reserva de ar comprimido e uma válvula de regulação da vazão de ar consumido. Estes tipos de máscaras são adequados, até onde as condições permitirem o escape seguro, no caso de uma eventual falha no suprimento do ar comprimido. Estas máscaras são geralmente abastecidas com o ar do sistema principal da planta ou de um compressor reserva. O método mais seguro está no sistema principal de ar da planta, que é especificado e cuidadosamente mantido para suprir o ar a ser usado na respiração. Separadores de óleo são necessários em cada sistema de compressor, mas é necessário garantir o suprimento do ar de entrada na máscara e neste caso, compressores sem lubrificação interna são os preferidos para este serviço;

d) máscaras tipo canister industrial para gás, equipadas com a proteção completa da face e aprovada pela U.S. "Bureau of Mines" adaptadas no próprio canister para absorver o HF, proporcionam a proteção contra concentrações inferiores a 2 % v/v com o conteúdo de oxigênio no ar superior a 16 % v/v e quando for usado de acordo com as instruções do fabricante. As máscaras devem ser usadas somente por períodos de exposição relativamente pequenos e não devem ser apropriadas para o uso no caso de uma emergência, principalmente nos casos onde a concentração de vapor de HF é desconhecida ou mesmo possa existir uma deficiência em oxigênio. Após o usuário detectar o perigo por meio do odor do vapor, deve ser advertido para abandonar a área contaminada imediatamente. Se isto ocorrer haverá forte indício de que este tipo de máscara não está funcionando apropriadamente, a concentração de vapor é demasiadamente alta, o canister foi exaurido ou a máscara não está perfeitamente ajustada.

A experiência adquirida na ACC, UCC e na ORGDP revelou que o manuseio industrial do flúor sob as condições de segurança operacional não apresenta qualquer problema maior do que aqueles associados com outros reativos ou tóxicos químicos. Estas empresas reportaram que nenhum dano ocorreu durante um período de 17 anos de manuseio do flúor na ORGDP e que os registros de outras empresas também foram similares ^{90, 102}. Estes registros foram, sobretudo, um resultado das normas de segurança adotadas em ambas as plantas e os procedimentos operacionais referentes à observância de especificações rígidas de material, tais como os serviços de solda, de limpeza estrita e as rotinas de purga dos equipamentos e seus acessórios ^{46, 90, 99, 102}. O relatório alerta para os perigos potenciais mais sérios associados ao HF líquido e ao eletrólito fundido, e enfatiza a importância de um período extenso de tratamento cirúrgico no caso de uma possível exposição ao ácido fluorídrico de qualquer concentração ⁴⁶. A "Manufacturing Chemists' Association"(1970) também enfatizou a importância do esfregamento da região afetada e a pronta remoção das roupas contaminadas que estiveram em contato imediato com os gases concentrados. A associação recomenda que o local deve ser acessível, bem identificado e freqüentemente inspecionado para que uma ação rápida de segurança esteja prontamente disponível. Estes locais devem ser capazes de fornecer grandes quantidades de água sob pressão moderadamente alta. Cobertores devem ser colocados próximos aos chuveiros de segurança; lava-olhos com bicos apropriados para a lavagem dos olhos, bebedouros automáticos, chafariz ou esguichos com um leve fluxo de água potável devem estar também disponíveis para a lavagem dos olhos. Todos estes dispositivos de segurança devem ser facilmente acessíveis na área de trabalho e freqüentemente inspecionados.

Outros requisitos considerados necessários para o manuseio do HF são:

- a) água limpa em grande quantidade;
- b) pontos de conexões de esguicho para limpeza de ácido derramado;

- c) soda ou cal para neutralizar o ácido derramado;
- d) instalação adequada para a lavagem das roupas de proteção antes de sua remoção do corpo do operador.

The Manufacturing Chemist Association (1970) resumiu os fatores mais importantes na prevenção do dano devido ao contato com HF. Estes fatores são igualmente apreciáveis para o manuseio do flúor:

- a) todo contato de gás, vapor ou líquido nos olhos, pele, sistemas gastro-intestinal ou respiratório devem ser prevenidos;
- b) todos os operadores devem estar inteiramente cientes dos perigos, da natureza dos produtos e, convenientemente treinados em operações de rotina e emergência;
- c) ventilação adequada deve estar disponível nas áreas operacionais, de forma contínua. Paralelamente, em condições normais de trabalho, um bom sistema de ventilação natural é suficiente, quando operado em conjunto com o sistema de ventilação mecânica.

A concentração máxima dos valores permissíveis por 8 horas contínuas de exposição ao flúor e HF estabelecida pela conferência de higiene industrial do governo americano (1970) são de 0,1 e 3 ppm, respectivamente. Os limites de exposição de emergência para estes materiais foram estabelecidos pelo Comitê em Toxicologia do Conselho de Pesquisa Nacional do (EUA) e posteriormente, sugeriu-se que por extrapolação de alguns dados, concluiu-se que a exposição de 12 ppm de flúor por 5 minutos não causa perigo irreparável à saúde humana ¹⁰²;

- d) um lote de roupas de proteção aprovado para o pessoal deve ser adquirido e mantido estocado em perfeitas condições, em local adequado para o uso em emergências, enquanto um outro está sendo usado em operação normal. A localização desses equipamentos deve ser identificada claramente. Entretanto, fica claro que o equipamento de proteção individual não é um substituto adequado para as condições de segurança do trabalho, mesmo em presença de um eficaz sistema de ventilação e uma conduta inteligente por parte dos operadores.

Os equipamentos e as roupas prontas para o uso nas plantas de flúor são geralmente similares às do tipo recomendado para o uso com o manuseio de HF. As práticas específicas adotadas na maior parte das plantas de flúor têm sido consistentes, embora o relaxamento dos requerimentos seja evidente após um número de anos de operação. Um treinamento contínuo, com simulações de emergência, é recomendável.

II.9.5 - Manutenção da célula

As plantas comerciais atuais para a produção de flúor normalmente operam com um grande número de células de média temperatura instaladas numa sala bem ampla e provida de um eficiente sistema de ventilação.

A vida útil das células de flúor em serviço é relativamente curta exigindo que elas sejam removidas freqüentemente da área de trabalho e rotineiramente inspecionadas. A experiência adquirida nas instalações que operaram com 40 células de média temperatura a 6000 A revelaram que mais de 50 eram substituídas mensalmente e enviadas para a manutenção¹.

De um modo geral, a manutenção das células é feita conforme os procedimentos abaixo relacionados^{65, 66}.

a) a célula é removida do seu local de operação e transportada para a área de neutralização dos produtos ácidos. Os equipamentos utilizados no manuseio da célula consistem de uma ponte rolante equipada com dois motores elétricos capazes de içar até 5 toneladas e duas empilhadeiras com garfos para posicionar corretamente as células. Elas são desmontadas, reparadas, remontadas e guardadas numa sala especial que contem uma pequena oficina mecânica;

b) o eletrólito fundido é removido da célula, geralmente, por meio do bombeamento por pressão, usando para isto, ar comprimido do sistema de ar da planta ;

c) a tampa da célula é removida e todos os componentes são desmontados. As partes menores são encaminhadas para um tanque de neutralização de ácido ;

d) a cuba e ou tampa são transferidas para um edifício separado para serem submetidas à neutralização de ácido e posterior limpeza ;

e) depois de concluída a etapa de limpeza, a célula é remontada com partes novas ou recondicionadas ;

f) a célula é lavada com vapor e em seguida ar seco para remover a umidade e novamente recarregada com eletrólito ;

g) a célula é transportada para a área de condicionamento do eletrólito e instalada no sistema de aquecimento na sala de operação.

A instalação para a neutralização de resíduos ácidos da célula consiste de um dispositivo que possibilita o içamento e o transporte da célula, um tanque para imersão, tubulações com bicos pulverizadores, uma piscina de neutralização, um tanque e uma bomba para soluções caústicas. A instalação inclui um sistema para lavagem da célula ou partes desta, com uma solução caústica. A tampa da célula é neutralizada num tanque por imersão e a cuba é lavada num dispositivo rotativo, com bicos pulverizadores. Os efluentes gerados pela água de lavagem e a borra são descarregados numa piscina de neutralização. O sistema de exaustão de ar da área de neutralização da célula é equipado com um sistema lavador de gases, para remover as altas concentrações de vapores, com aproximadamente 2 % v/v de HF.

Em outras instalações, os processos de limpeza foram conduzidos em um edifício separado, que contém 8 tanques grandes e um guindaste . O conteúdo dos tanques é de uma solução alcalina (alcali) e água quente (64 °C). Uma mistura de ácido crômico, água fria, amônia e água quente 88 °C denominada de "trioxide" (Cr_2O_3) pelos autores do relatório ¹⁰¹, é empregada na limpeza do cobre e do aço. Os cátodos da célula, a tampa e a cuba são lavados posteriormente num banho por imersão de álcali e ácido, conforme descrito abaixo ¹⁰¹ :

1) solução alcalina (alcali) - Todas as partes da célula são armazenadas de um dia para o outro nesta solução: Posteriormente, o cátodo é raspado, até ficar isento de sedimentos e deixado de molho por um segundo período de tempo igual ao primeiro. Depois, todas as peças são lavadas em água quente e feita a secagem definitiva;

2) em banhos separados, um para o aço e o outro para a liga de cobre, todas as peças são deixadas de molho nesta solução(trioxide), por um período de 30 minutos. Em seguida, todas as peças são lavadas com água quente para levá-las a uma secagem rápida e com este tratamento o cátodo é considerado limpo;

3) ácido crômico - A saia de Monel[®] fixa na tampa é mergulhada num banho de ácido crômico e em seguida lavada com água. Posteriormente, ambas são lavadas com água fria. A tampa é guardada e a cuba encaminhada para uma nova lavagem com água quente tornado-a limpa e seca, antes da sua liberação para montagem ou estocagem em lugar apropriado.

Todos os equipamentos, tubulações e juntas destinadas ao uso com flúor devem estar completamente limpos para minimizar o perigo de reações incontrolláveis do flúor com a graxa, o óleo ou qualquer outra substância externa. Os tubos e as juntas devem ser desengraxados com vapor e submetidos a uma limpeza ácida. As montagens parciais e juntas soldadas são executadas com peças novas, seguidas de limpeza ácida. Da mesma forma as juntas de fecho no campo que foram submetidas às condições de soldas ³⁹. As gaxetas e as peças de parede fina, tais como discos de ruptura, devem ser desengraxadas e instaladas com o auxílio de luvas de algodão para manter as condições de limpeza. A empresa ACC desenvolveu e instalou um sistema de esguicho para operar com o triclorotrifluoretano, um solvente desengraxante que apresentou bons resultados ¹⁰².

Após a limpeza, os tubos com diâmetros de até 76,20 mm, são pressurizados com N₂ ou ar seco a 3,5 kgf/cm² para o teste com espuma de

sabão ou outro material similar. O teste hidrostático também é aplicado nos tubos maiores e também naquelas partes do sistema que operam com pressões superiores a 3,5 kgf/cm². Após os testes, os componentes são secos com ar, até ser atingido a temperatura de - 40 °C no ar exaurido. Depois, o sistema é purgado e pressurizado com N₂ para assegurar a ausência de voláteis⁹⁹. O passo final antes da operação consiste de uma substituição bastante lenta do N₂ seco do sistema pelo flúor gasoso, essencialmente à pressão atmosférica. Este procedimento é introduzido para remover os últimos traços de material indesejável e para formar uma película de flúor passiva na superfície do metal. A substituição do N₂ deve continuar até ser notado uma forte evidência de flúor gasoso na saída do sistema. A pressão do sistema é gradualmente trazida para o nível de trabalho, permanecendo por 2 horas até completar o processo da passivação^{99, 102, 130}.

II.9.6 - Tratamento de efluentes - flúor e HF

A literatura disponível apresenta um panorama geral dos vários métodos desenvolvidos para a deposição de flúor. De um modo geral, os seguintes sistemas foram usados mais comumente^{104, 105}:

- a) lavadores com água ou solução caústica^{14, 22, 36, 38, 90, 97, 106 a 112};
- b) reação direta com combustíveis tais como o metano ou o propano^{113 a 115};
- c) reação com agentes de deposição sólida entre eles, a alumina, o calcário, a cal, a soda caústica e o hidróxido de potássio^{105, 107, 114, 116 a 119};
- d) reação com vapor super aquecido^{120, 121}.

O desempenho dos vários líquidos em sistemas de lavagem foi comparado por Ruch¹¹². A água, embora um excelente absorvente para o HF, apresenta algumas dificuldades no caso da absorção de flúor, devido à formação de um composto intermediário (OF₂) e da possibilidade de reações explosivas. Além disso, a reação completa de flúor com a água

gera uma solução ácida de HF e aerada que provoca um aumento na taxa de corrosão dos materiais envolvidos no sistema de lavagem. Surge daí a necessidade de neutralizar o ácido resultante. Soluções de hidróxido de sódio e potássio foram investigadas em lavadores, verificando-se que ambas absorvem o flúor satisfatoriamente. Entretanto, a solução de potássio foi a que apresentou os melhores resultados pois:

- o fluoreto de potássio é mais solúvel do que o fluoreto de sódio;
- o óxido de flúor (OF_2) reage mais lentamente na presença de sódio do que na presença de potássio.

Deve-se mencionar, entretanto, que esta desvantagem do hidróxido de sódio pode ser superada, pelo emprego de um maior tempo de residência no sistema.

Embora várias concepções de equipamentos para contatar um líquido com um gás sejam usualmente empregadas na indústria química, a experiência mostrou que o dispositivo mais adequado para ser usado com o sistema flúor - hidróxido de potássio é uma coluna tipo "spray". A concentração do flúor no gás de saída de um sistema pulverizador pode ser reduzida para poucos ppm, qualquer que seja a concentração de entrada do flúor, se for adotado um tempo de residência suficiente (60 segundos)^{22, 107 a 109, 112}. De um modo geral, o custo para a deposição com soda cáustica pode ser reduzido com o uso de cal. Este procedimento permite regenerar a soda cáustica e precipitar o fluoreto de cálcio sólido como rejeito¹⁵².

A reação de flúor com hidrocarbonetos resulta, como produto final numa mistura de compostos fluorados de carbono e HF. Os compostos fluorados são inertes e exauridos após o HF ter sido lavado dos vapores com água ou soluções alcalinas. Este sistema tem a desvantagem de requerer todas as vezes a combustão de algum combustível formado, e era particularmente inadequado para cargas bastante variadas¹¹⁴.

Vários métodos foram investigados para a deposição de flúor em materiais sólidos. Leitos constituídos de partículas sólidas de alumina, calcário e soda caústica tem sido empregados em pequena escala. Neste caso o flúor é retido pela sua absorção nas partículas constituintes do leito. Entretanto, a eficiência do processo diminui rapidamente devido à formação de uma película na superfície das partículas, saturando-as. Uma vez saturado o leito, este deve ser regenerado e o fluoreto depositado quimicamente ^{107, 112, 118}, o que dificulta o uso desse processo em escala industrial.

O uso de leitos de carvão vegetal para a deposição de flúor foi inicialmente evitado por causa da grande quantidade de calor envolvida na reação e da suspeita da existência de um produto de reação explosiva ¹¹⁴. Posteriormente, os testes mostraram que o flúor reage imediatamente e eficientemente com o carvão vegetal dando como produto o tetrafluoreto de carbono ^{105, 116, 117, 119}. Além disso, verificou-se que as reações explosivas poderiam ser eliminadas por meio do uso de uma baixa superfície específica do carvão de madeira ¹¹⁹. Os resultados obtidos na operação do sistema de deposição de flúor-carbono, durante um longo período de tempo no Lewis Research Center em Ohio/EUA, foram resumidos por Schmidt ¹⁰⁵ como segue:

- i) o flúor concentrado ou diluído com nitrogênio pode ser depositado eficientemente;
- ii) o conteúdo de umidade no carvão vegetal não tem um efeito prejudicial apreciável na eficiência da reação, pois a umidade pode ser removida pelo calor de reação;
- iii) para o flúor puro, obteve-se uma concentração de flúor no gás efluente na faixa de 10 a 150 ppm.

Pulley e Harris ¹¹⁹ verificaram que para se obter melhores resultados, o carvão vegetal usado no leito deve ser previamente seco e mantido numa temperatura superior a 121 °C. Sob estas condições as

concentrações de flúor no efluente podem ser reduzidas para valores inferiores a 50 ppm.

A absorção de flúor por vapor superaquecido foi também investigada em experimentos a nível de planta piloto. O flúor reage vigorosamente com o vapor superaquecido, resultando na formação de vapores de HF. Verificou-se, neste caso, a necessidade de utilização de uma torre "spray" adicional para a deposição da mistura gasosa, o que torna este método pouco atraente ^{109, 120, 121}.

II.10 - A produção de flúor no IPEN

Os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento na área do combustível nuclear para reatores de potência foram iniciados no IPEN no final da década de 60 no Departamento de Engenharia Química. Inicialmente as atividades foram concentradas na investigação de processos de purificação do urânio contido no "Yellow cake", oriundo do tratamento químico das areias monazíticas.

O concentrado de urânio contém, além do urânio, muitas impurezas que são prejudiciais ao seu uso em reatores nucleares. A rota empregada no IPEN para a obtenção do urânio com a pureza exigida para as aplicações nucleares utiliza a técnica de extração por solvente orgânico em colunas pulsadas ¹⁷⁵. O "Yellow cake" é inicialmente dissolvido em ácido nítrico e filtrado. O nitrato de urânio resultante, é subsequente purificado.

Após o domínio do processo de purificação do urânio, ampliou-se o programa das pesquisas no ciclo do urânio e, nesta ocasião, instalou-se uma planta piloto para a obtenção dos óxidos do urânio UO_3 e UO_2 . Obtém-se o diuranato de amônio (DUA) por precipitação do nitrato de urânio com NH_3 . O filtrado úmido é introduzido num forno de cinta, com um perfil de

temperaturas adequadamente ajustado, onde o material passa pelas fases de pré-secagem, secagem e oxidação (calcinação) ao produto final desejado (UO_3).

Com estes óxidos como matéria-prima pode-se, então, passar para as outras fases de processamento; a redução, fluoretação e fluoração do urânio. Estas fases de processamento químico podem ser realizadas num mesmo equipamento ou em separado. No IPEN, optou-se pelo primeiro. Os processos de redução e fluoração dos óxidos de urânio foram inicialmente desenvolvidos em laboratório. Posteriormente, uma planta piloto foi projetada e construída na qual a redução do trióxido a dióxido de urânio é feita por meio de hidrogênio resultante do craqueamento da amônia e subsequente a fluoretação do dióxido de urânio com HF despolimerizado¹⁷⁶. Na saída da planta obtém-se, assim, o tetrafluoreto de urânio (UF_4).

O domínio da tecnologia do ciclo do combustível nuclear passa pela obtenção do hexafluoreto de urânio (UF_6) natural. Este pode ser obtido a partir da reação do UF_4 com o flúor elementar. Portanto, para a síntese do hexafluoreto de urânio é imprescindível o domínio do processos de obtenção de flúor elementar¹⁷¹.

Um novo desafio se colocou, ou seja, pesquisar e introduzir técnicas capazes de produzir o flúor elementar. No período 76/78, uma equipe de pesquisadores iniciou o projeto de uma planta piloto para a obtenção de flúor pelo processo eletrolítico. No final de 1978, foram então instaladas as duas primeiras células eletrolíticas de laboratório para a obtenção de flúor elementar¹⁷¹. O processo desenvolvido utilizava o $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ como eletrólito e a eletrólise em temperaturas na faixa de (90 - 95) °C.

Nas primeiras células experimentais procurou-se atender a todas as recomendações encontradas na literatura no que concerne à escolha dos

materiais de construção da célula e sistemas auxiliares, ao tipo de eletrólito, ao grau de pureza dos insumos e aos riscos operacionais.

A geometria dessas células era paralelepipedal. Ânodos cilíndricos de carbono amorfo foram adquiridos no exterior. O cátodo e o diafragma de cada célula também foram confeccionados com a mesma geometria dos ânodos. A tampa da célula continha 3 aberturas, onde eram montados blocos flangeados contendo um ânodo, um diafragma e um cátodo. Com exceção do ânodo e cátodo, todas as demais partes da célula, as tubulações e as conexões externas foram construídas em Monel[®]. O diafragma, fabricado em tela de Monel[®], foi soldado diretamente à saia. O cátodo foi construído em chapa perfurada de aço carbono e o ânodo de carbono amorfo adquirido nas dimensões usuais da célula. As juntas para a vedação de gases e as buchas para a isolação elétrica foram confeccionadas em politetrafluoretileno (PTFE). A haste cilíndrica da conexão elétrica do ânodo foi construída em cobre eletrolítico e acoplada ao carbono por meio de uma rosca de topo. A cuba foi imersa numa jaqueta contendo um banho de água aquecido por meio de uma resistência elétrica tipo bastão. Posteriormente, este sistema foi substituído por um sistema de circulação de água quente na jaqueta bombeada em circuito fechado, devido a vida curta da resistência elétrica.

O eletrólito foi preparado misturando-se o fluoreto de potássio (KF) em pó, com HF gasoso, até atingir a concentração KF.2HF. A preparação do eletrólito foi efetuada na própria cuba. As transferências de HF do tanque principal eram feitas via pressurização deste com N_{2(g)}. A ação da pressão do gás na superfície do HF liquefeito transferia-o, via pescador, até um recipiente intermediário provido de uma de câmara fria (-8 a 10) °C. O carregamento deste recipiente era controlado pela diferença de massa obtida na balança do cilindro de HF. Toda a água contida no HF era congelada, enquanto que o HF liquefeito era pressurizado com N_{2(g)} e transferido para outro recipiente. Neste recipiente, o HF isento de água era evaporado por meio de um banho de água a 90 °C e o HF, na forma de gás,

era alimentado na célula. O nitrogênio (tipo industrial) utilizado como selo e purga, na célula, era passado através de peneiras moleculares para reduzir o teor de umidade nele contido.

O sistema elétrico para a alimentação da célula de uma fonte de corrente contínua estabilizada (50 A x 50 V). Sensores de nível de eletrólito, de tipo radioativo, foram instalados na célula, mas em virtude de sua instabilidade na indicação o desempenho não foi satisfatório. Um indicador de pressão diferencial com sistema de alarme também foi instalado.

No laboratório foram instaladas 2 células idênticas, operadas com fontes de corrente contínua independentes. Os gases gerados nestas células seguiam por tubulações interligadas até as colunas de deposição, reator ou sistema de compressão ou de estocagem de flúor, dependendo da finalidade desejada. As maiores dificuldades operacionais enfrentadas nestas células estavam associadas à quebra freqüente dos ânodos, que ocorria de diversas formas (longitudinal, transversal, na região do contato cobre/carbono). A vida útil dos ânodos nestas células era bastante curta, mesmo que todos os cuidados fossem tomados na aquisição dos insumos. Outras dificuldades foram os constantes entupimentos provocados pelos depósitos de eletrólito nas tubulações e válvulas, além dos constantes vazamentos de flúor. As células produziram flúor suficiente para suprir os testes de compressão, estocagem de flúor e para obtenção de UF_6 .

A capacidade de produção de flúor nestas células não era suficiente para atender à demanda nos experimentos de maior porte voltados à obtenção do UF_6 . Na ocasião, optou-se pelo aproveitamento das cubas existentes e reformá-las com o objetivo de ampliar a capacidade de produção.

A geometria dos internos foi alterada em comparação com a utilizada nas primeiras células. Os ânodos passaram da forma cilíndrica

para a paralelepípedica e foram confeccionados em grafita obtida no mercado nacional, mantendo-se apenas o comprimento. As geometrias do cátodo, saia e diafragma também foram alteradas para a mesma forma geométrica dos ânodos. As câmaras de gases foram unificadas e o diâmetro das tubulações de saída dos gases ampliados. Os materiais de construção envolvidos na reforma, na sua maior parte foram mantidos. As tampas, as conexões externas e o cátodo foram construídos em aço carbono. O diafragma passou a ser construído em chapa de Monel[®] perfurada, para permitir a circulação do eletrólito. Foi empregada uma fonte de corrente contínua 1000 A x 18 V, adquirida no mercado nacional. O sistema de aquecimento/arrefecimento teve de ser modificado para suprir as deficiências do anterior. Montou-se uma jaqueta nas paredes externas da cuba, em forma de chicanas por onde a água era bombeada diretamente de uma central de aquecimento em circuito fechado. Este sistema, mais eficiente, possibilitou um melhor desempenho operacional da célula eletrolítica. Essas modificações permitiram operar com 10 ânodos por célula, sob corrente de 400 A por célula e tensões aplicadas entre 8 V e 12 V, por mais de 2 anos em serviço contínuo de produção de flúor.

Estas células só operaram com ânodos de grafita adquiridos no mercado local. Entretanto, os problemas decorrentes da quebra dos ânodos, falha do contato elétrico na junção metal/grafita e de corrosão não foi diferente dos observados anteriormente.

Nesta altura, as atividades de desenvolvimento do ciclo do combustível nuclear no IPEN, passaram a exigir maiores quantidades de hexafluoreto de urânio e conseqüentemente, de quantidades maiores de flúor para uso na conversão do tetrafluoreto em hexafluoreto de urânio. Assim, a experiência adquirida na construção e operação das células eletrolíticas de porte laboratorial foi utilizada no desenvolvimento, projeto e construção de uma célula modelo industrial para operar com 6000 A. Com este "scale up" pretendia-se a coleta de dados para permitir o

aperfeiçoamento de futuras células de produção para uma planta industrial de hexafluoreto de urânio.

A geometria e as dimensões propostas para esta nova célula levaram a algumas dificuldades de fabricação, superadas a contento. A cuba tem a forma de uma caixa paralelepipedica, com uma tampa superior, um dreno na parte inferior, saídas laterais para H_2 e entrada/saída de água para o aquecimento/arrefecimento. Na tampa estão a saída de F_2 , entradas de HF e N_2 e os bocais para a instrumentação.

A cuba foi construída inteiramente em chapa de Monel[®], utilizando-se normas de construção similares às normalmente empregadas nos serviços de caldeiraria para a fabricação de vasos de pressão. A tampa foi construída a partir da prensagem de uma chapa fina de Monel[®] sobre chapa grossa de aço carbono (Monel[®] clad steel). Neste caso, a superfície da chapa de Monel[®] é a que vai ficar exposta aos gases oriundos da eletrólise. A saia, parte integrante da tampa, também foi construída em chapa de Monel[®]. O cátodo e a camisa de arrefecimento/aquecimento foram construídos em chapa de aço carbono. O diafragma, construído em tela de Monel[®], apresentou algumas dificuldades de fabricação que demandaram várias soluções tentativas. A junta que fica exposta somente aos gases HF e H_2 foi fabricada em lençol de Neoprene. Entretanto, as juntas, conexões e buchas de isolamento elétrico que ficam expostas ao flúor, ao eletrólito e aos vapores de HF, foram fabricados em PTFE, e as buchas de isolamento da haste dos ânodos em PTFE modificado.

O ânodo foi confeccionado a partir de carbono amorfo adquirido no mercado externo (grau YBD - Union Carbide). O suporte de fixação do ânodo foi construído em chapa de cobre eletrolítico, com exceção dos parafusos e porcas, os quais foram fabricados em aço cromo-molibdênio AISI 4140. Na célula são utilizados 24 ânodos.

O eletrólito foi preparado com o hidrogênio-fluoreto de potássio em pó previamente seco e o fluoreto de hidrogênio na forma liquefeita. A reação foi feita em um reator equipado com um sistema de agitação e arrefecido/aquecido com água numa camisa externa. Amostras do eletrólito preparado são coletadas para a análise química até se obter o produto $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$. Após o término da reação, o eletrólito precisa ser aquecido para mantê-lo liquefeito. O eletrólito devidamente preparado é descarregado na célula na qual já estão montados todos os acessórios internos e externos.

A célula era carregada com aproximadamente 2000 kg de eletrólito $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$. Este eletrólito apresenta um ponto de fusão da ordem de $71,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, portanto, a célula, nas partidas e em baixa amperagem necessita de aquecimento para manter o eletrólito na temperatura de operação ($95\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A célula de produção de flúor em grande escala teve sua colocação em serviço no início de 1984, objetivando a produção do hexafluoreto de urânio. Uma vista das instalações é apresentada na fotografia da (figura II - 4).

A instalação da unidade de geração de flúor do IPEN é equipada com dispositivos de segurança, equipamentos de proteção individual e coletiva e de sistemas de tratamento de efluentes e de ventilação, que atendem às recomendações internacionais, conforme foi descrito no item II.9.4.

A planta piloto do IPEN vem sendo utilizada com relativo sucesso por mais de uma década, suprindo o flúor necessário à conversão do tetrafluoreto de urânio em hexafluoreto de urânio, matéria-prima essencial à etapa seguinte do ciclo do combustível nuclear - o enriquecimento isotópico.



Figura II - 4 Célula de produção do IPEN - Capacidade nominal 6.000 A

O presente trabalho pretende dar uma contribuição ao aprimoramento da tecnologia de geração de flúor desenvolvida no IPEN por uma incansável equipe de pesquisadores, que detém o mérito de ter permitido ao país o domínio de tecnologias nucleares sensíveis, de relevante importância para o futuro nuclear do Brasil.

CAPÍTULO III MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.1 - Carbono

Para a investigação conduzida neste trabalho foi utilizado como material para a fabricação dos ânodos o carbono amorfo de duas origens. O carbono amorfo importado foi adquirido na forma de barras paralelepípedicas de dimensões 648,0 mm X 203,0 mm X 51,0 mm. Os ânodos confeccionados com este material serão referidos, no que segue, como ânodos importados. O carbono amorfo nacional, referido no que segue como ânodo nacional, foi desenvolvido no país pela empresa TECMAT e se constitui num lote experimental de 80 peças nas mesmas dimensões do importado.

Do material como recebido foram retiradas amostras para a confecção dos corpos de prova necessários à caracterização das propriedades físicas. Na Tabela III - 1- são apresentados os ensaios utilizados na caracterização química e física dos ânodos (nacional e importado), juntamente com a respectiva norma empregada.

TABELA III - 1 Relação de Ensaios/Análises utilizados e as respectivas normas

ENSAIO / ANÁLISE	NORMA	Referência
Resistividade elétrica	ASTM C 611	156
Resistência à tração	ASTM C 749	157
Resistência à flexão	ASTM C 651	158
Resistência à compressão	ASTM C 695	159
Permeabilidade	ASTM C 577	160
Densidade	ASTM C 559	161
Análise química	IPEN - QI 007	162
Teor de carbono	IPEN - QI 033	163
Teor de enxofre	IPEN - QI 033	163
Teor de grafita	IPEN - INTERNA	165
Porosidade	UNICAMP - INTERNA	166

III.1.1 - Resistividade elétrica

Os corpos de prova para a medida de resistividade elétrica foram usinados do material como recebido e têm a forma de um cilindro de diâmetro 10 mm e comprimento 80 mm. A resistividade elétrica foi determinada a partir de medidas de tensão e corrente em um dispositivo especialmente construído para esse fim. Na figura III - 1 é apresentada uma representação esquemática do dispositivo construído e do circuito elétrico utilizado.

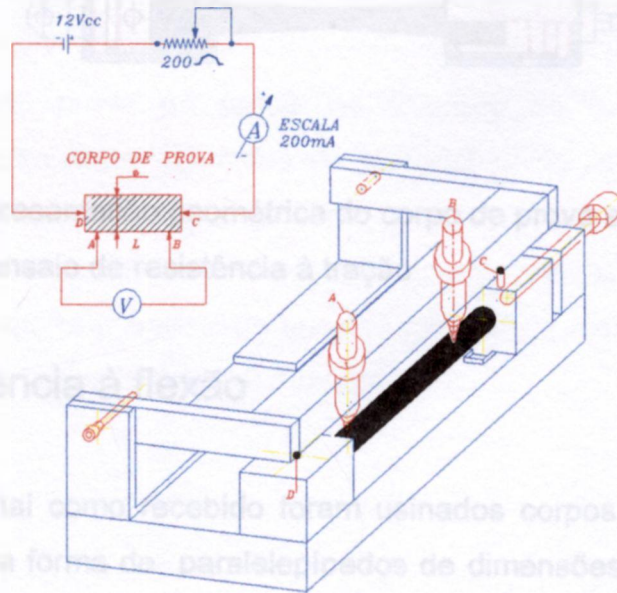


Figura III - 2 Representação esquemática do corpo de prova utilizado no ensaio de resistividade elétrica.

III.1.3 - Resistência à tração

Do material como recebido foram retiradas placas de 130,0 mm X 27,0 mm X 27,0 mm nas direções transversal e longitudinal para a confecção dos corpos de prova cilíndricos a serem utilizados nos ensaios de tração. A geometria utilizada para os corpos de prova e uma representação esquemática do dispositivo de conexão utilizado estão apresentados na figura III - 2 . Um sistema de garras foi especialmente construído de modo a permitir o acoplamento do corpo de prova à máquina de ensaio. Os ensaios de tração foram executados à temperatura ambiente em uma máquina universal de ensaios mecânicos marca Instron, modelo 1.115. Utilizou-se uma velocidade de ponte da máquina igual a 0,2 mm/min, para todos os ensaios de tração.

Figura III - 1 Diagrama elétrico e dispositivo utilizado para o ensaio de resistividade elétrica

III.1.2 - Resistência à tração

Do material como recebido foram retiradas placas de 130,0 mm X 27,0 mm X 27,0 mm nas direções transversal e longitudinal para a confecção dos corpos de prova cilíndricos a serem utilizados nos ensaios de tração. A geometria utilizada para os corpos de prova e uma representação esquemática do dispositivo de conexão utilizado estão apresentados na figura III - 2 . Um sistema de garras foi especialmente construído de modo a permitir o acoplamento do corpo de prova à máquina de ensaio. Os ensaios de tração foram executados à temperatura ambiente em uma máquina universal de ensaios mecânicos marca Instron, modelo 1.115. Utilizou-se uma velocidade de ponte da máquina igual a 0,2 mm/min, para todos os ensaios de tração.

Figura III - 3 Representação esquemática do corpo de prova utilizado no ensaio de tração.

III.1.4 - Resistência à tração



Figura III - 2. Representação geométrica do corpo de prova e garras utilizadas no ensaio de resistência à tração

III.1.3 - Resistência à flexão

Do material como recebido foram usinados corpos de prova para os ensaios de flexão na forma de paralelepípedos de dimensões 176,0 mm X 44,0 mm X 22,0 mm . Os corpos de prova foram retirados nas direções transversal e longitudinal. Os ensaios de flexão em quatro pontos foram realizados à temperatura ambiente em uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 1.115. Utilizou-se para os ensaios de flexão uma velocidade de ponte de 0,5 mm/min.

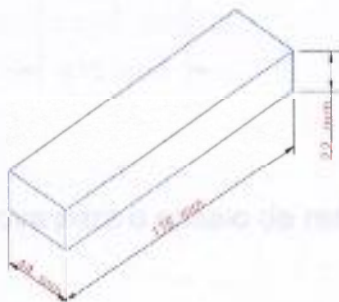


Figura III - 4. Corpo de prova utilizado no ensaio de resistência à compressão

III.1.5 - Permeabilidade

Figura III - 3 Representação esquemática do corpo de prova utilizado no ensaio de resistência à flexão.

III.1.4 - Resistência à compressão

Corpos de prova na forma de cilindros de diâmetro 15 mm e comprimento 25,4 mm foram usinados do material como recebido, a partir de amostras retiradas nas direções longitudinal e transversal do bloco de carbono (figura III - 4). Os ensaios de compressão foram realizados à temperatura ambiente, numa máquina universal de ensaios mecânicos marca Instron, modelo 1.125, sob velocidade de ponte de 2,0 mm/min.

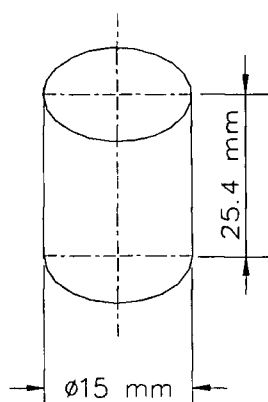


Figura III - 4 Corpo de prova para o ensaio de resistência à compressão

III.1.5 - Permeabilidade

Do material como recebido foram retirados longitudinalmente placas cúbicas com dimensões 27,0 mm X 27,0 mm X 27,0 mm. Este material foi empregado na confecção de corpos de prova cilíndricos de diâmetro 25,4 mm e altura de 25,4 mm. A medida da permeabilidade, K, da amostra é feita segundo procedimento representado esquematicamente na figura III - 5 .

A amostra é colocada no interior de uma câmara de borracha sintética externamente pressurizada (pressão de 3 kgf/cm²), para garantir a estanqueidade do sistema. Uma outra linha independente de ar comprimido é utilizada para pressurizar uma das faces da amostra a uma pressão P. Na face oposta da amostra um fluxômetro é utilizado para a medida da vazão, F, de ar comprimido que permeia a amostra. A permeabilidade do material, expressa em Darcys (D), é calculada a partir da equação:

$$K = (M \cdot Q \cdot L/A \cdot \Delta P) \cdot 100$$

onde:

K = permeabilidade em centésimos de Darcys (centidarcys)

M = viscosidade do gás em centipoise (cP)

Q = vazão de gás em cm³/s.

L = comprimento da amostra em centímetros (cm).

A = área da secção da amostra em cm².

ΔP = diferencial de pressão através da amostra em atmosfera (atm).

($\Delta P = P - P_a$; P_a = pressão atmosférica)

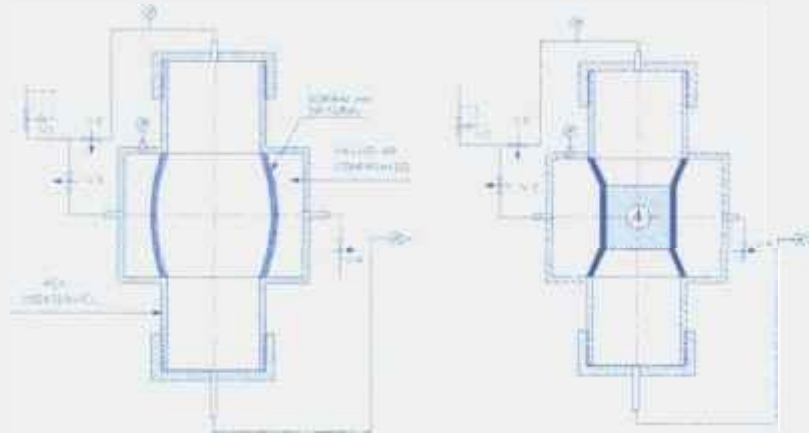
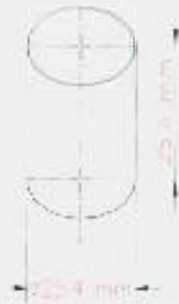


Figura III - 5 Representação esquemática do corpo de prova e do dispositivo empregado para o ensaio de permeabilidade

III.1.6 - Densidade

Para a medida da densidade geométrica do material foram utilizados corpos de prova cilíndricos com diâmetro 25,4 mm e altura 25,4 mm. Utilizando-se um micrômetro, foram tomadas cerca de dez medidas do diâmetro e da altura da amostra e calculadas as médias e respectivos desvios. Com os valores médios de diâmetro e altura foi calculado o volume da amostra. A massa da amostra foi determinada por pesagem em uma balança analítica, marca E . METTLER,

modelo H 15, capacidade 160 g. A densidade geométrica é obtida pela razão entre a massa e o volume da amostra.

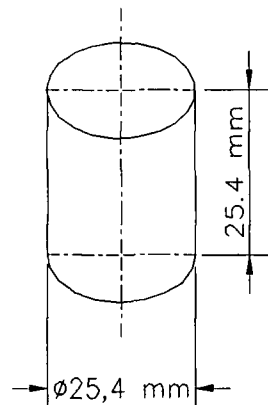


Figura III - 6 Corpo de prova para o ensaio da densidade geométrica

III.1.7 - Porosidade

No ensaio da porosidade utilizaram-se corpos de prova retirados dos materiais importado e nacional, usinados nas dimensões de 25,4 mm de diâmetro por 25,4 mm de comprimento. As análises de porosidade foram executadas pelo laboratório de petróleo da UNICAMP.

III.1.8 - Análises químicas

Para a execução das análises químicas foi utilizado o carbono na forma de pó. As amostras foram obtidas das barras de carbono como recebidas coletando-se o pó resultante do corte. Cerca de 100 g de pó foram encaminhadas aos laboratórios para a execução das análises espectrográfica, de gases

contidos e teor de grafita. As análises químicas foram realizadas segundo procedimentos normalizados da Supervisão de Caracterização Química de Materiais (MEQ) do IPEN.

III.1.8.1 -Análise espectrográfica

Para a execução da análise espectrográfica de impurezas contidas no carbono amorfo com o qual foi fabricado o ânodo, foram obtidas amostras na forma de pó, a partir do corte do carbono, com uma serra circular. O material colhido foi enviado ao laboratório, para a análise, conforme procedimento IPEN - QI - 007 ¹⁶³.

III.1.8.2 - Análise de carbono e enxofre

Para executar a análise dos teores de carbono e enxofre, as amostras também foram retiradas na forma de pó, identificadas e encaminhadas ao laboratório. O procedimento usado foi o IPEN QI - 033 ¹⁶³.

III.1.8.3 - Análise do teor de grafita

Para a análise do teor de grafita, as amostras também foram retiradas na forma de pó, identificadas e remetidas para o laboratório. Usou-se a técnica de Difração de Raio X, segundo procedimento interno da Divisão de Caracterização Química de Materiais do IPEN.

III.1.9 - Análise metalográfica

Amostras foram retiradas dos blocos de carbono nacional e importado para a análise metalográfica. As amostras metalográficas foram preparadas pelas técnicas convencionais de metalografia óptica: embutimento a frio em resina poliéster marca tipo Serifix, lixamento em lixas d'água (250, 400, 600) contendo

partículas abrasivas de SiC e polimento fino com pasta de diamante com partículas de tamanho médio 6 μm , 3 μm e 1 μm . Antes do lixamento e polimento, as amostras foram submetidas a um tratamento de impregnação a vácuo com resina Epofix. As amostras metalográficas foram analisadas num microscópio óptico, marca Olympus, modelo Vanox AHMT3 contendo um sistema de análise de imagens, marca Leica, modelo Quantimet 600 HR.

III.2 - Reagentes

O eletrólito utilizado foi preparado a partir do hidrogêniofluoreto de potássio (KF.HF) e adição de fluoreto de hidrogênio (HF), na forma liquefeita, ambos de pureza comercial, adquiridos das empresas Quírios Produtos Químicos e Cia. Nitroquímica Brasileira, respectivamente. Os resultados das análises químicas do (KF.HF) e do HF fornecidos pelas empresas estão apresentados nas tabelas III - 2 e III - 3, respectivamente. Conhecido o volume de eletrólito a ser utilizado no experimento, foram calculadas as quantidades de reagentes necessários para se obter a estequiometria KF.2HF. Os reagentes foram inicialmente pesados e a seguir colocados em um reator provido de um agitador mecânico. Após a homogeneização da mistura, foram retiradas amostras para a análise da relação HF/KF e do teor de humidade do eletrólito. A determinação da relação HF /KF foi feita por titulação segundo procedimento IPEN - QI - 073 ¹⁶². A determinação do teor de humidade do eletrólito foi feita segundo o método Karl Fischer, Norma - BS 5365 : Part 3 : 1979/ ISO 3699/1976 ¹⁶⁷. O resultado dessas análises é apresentado na Tabela III - 3.

Tabela III - 2 Composição química do KF.HF empregado na preparação do eletrólito: fornecedor - Quírios Produtos Químicos

IMPUREZAS	Ni	Cr	Cu	Fe	H ₂ O
TEOR %	0,004	0,0034	0,004	0,0038	0,05

Tabela III - 3 Resultados da análise química do fluoreto de hidrogênio, fornecidos pela Companhia Nitroquímica Brasileira

ANÁLISE		MÉTODO
	TEOR DE IMPUREZAS (%)	
Constituinte	HF	
HF	99,960	
H ₂ SO ₄	0,011	ISO 3186/1974
SO ₂	0,010	ISO 3702/1976
H ₂ O	0,014	ISO 3699/1976
H ₂ SiF ₆	0,005	ISO 3139/1976

III.3 - Experimento de eletrólise

III.3.1 - Recuperação e instalação da célula eletrolítica - I

Na recuperação da célula eletrolítica - I, foi necessário recompor as partes do conjunto anódico, da tampa da cuba e do compartimento anódico, diafragma, cátodo e todas as conexões de entrada/saída de gases. Também foi necessário projetar, construir e instalar colunas de lavagem para absorção de flúor e hidrogênio gerados durante os experimentos de eletrólise.

Os materiais empregados na recuperação da célula foram: o aço carbono no cátodo, o Monel[®] na saia e no diafragma, o cobre eletrolítico na barra de sustentação dos ânodos e na isolação elétrica/vedação de gases, o PTFE.

A avaliação comparativa dos ânodos nacional e importado foi feita utilizando-se a célula I, figura III - 8 (célula de laboratório). Para a preparação dos ânodos de carbono nacional e importado foram retiradas barras paralelepípedicas com dimensões 316,0 mm X 60,0 mm X 17,0 mm ao longo da direção longitudinal das placas de carbono como recebidas. Essas barras foram subseqüentemente fresadas até se obter os ânodos nas dimensões desejadas de 314,0 mm X 60,0 mm X 15,0 mm, conforme representado na figura III - 7-. Dois orifícios foram introduzidos por furação, para permitir a fixação do ânodo aos terminais de conexão elétrica da célula.

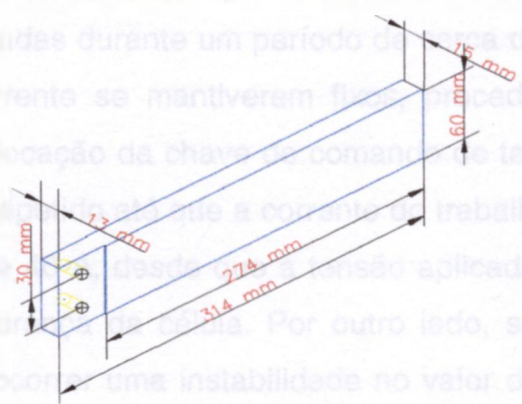


Figura III - 7 Ânodo de carbono amorfo para a célula eletrolítica dos experimentos

Em cada experimento foram utilizados dois ânodos, sendo um nacional e o outro importado. Os ânodos foram montados rigidamente no suporte de cobre eletrolítico da célula, por intermédio de parafusos. Dois tipos de parafusos foram tentativamente testados: um tipo confeccionado em um aço liga cromo-molibdênio (AISI 4140) e outro confeccionado em uma liga de bronze fosforoso ¹⁶⁹.

De posse do resultado de análise do eletrólito, este foi transferido para a cuba até o nível operacional previamente estabelecido. De modo a manter o eletrólito no estado líqüefeito durante a transferência, esta foi feita sob circulação de água quente na camisa de aquecimento/arrefecimento da célula. Os ânodos, já fixados na tampa do compartimento de flúor, foram montados na cuba e esta foi em seguida, fechada com a utilização das juntas e parafusos do sistema.

Após o equilíbrio térmico do eletrólito/ânodos a 90 °C - 95 °C, foram verificados os demais parâmetros operacionais da célula, tais como, nível de eletrólito, pressão diferencial entre as câmaras de flúor e hidrogênio. O experimento se iniciam com a aplicação de uma tensão inicial aos terminais da célula e medem-se a corrente que circula em cada ânodo. A tensão e corrente foram acompanhadas durante um período de cerca de 10 minutos. Se os valores de tensão e corrente se mantiverem fixos, procede-se o aumento da tensão aplicada pela colocação da chave de comando de tensão no próximo nível. Este procedimento é repetido até que a corrente de trabalho atinja o valor desejado de aproximadamente 40 A, desde que a tensão aplicada não ultrapasse o limite de 12 Volts de segurança da célula. Por outro lado, se, na primeira aplicação de tensão à célula ocorrer uma instabilidade no valor de tensão e corrente (notada pela queda gradativa e oscilações na tensão e na corrente, no decorrer do tempo) este comportamento indica a presença de humidade no eletrólito ou polarização anódica na célula. Neste caso, a célula é mantida energizada no primeiro nível de tensão por um tempo suficientemente longo até que as oscilações na corrente e tensão desapareçam. Uma vez estabilizada a célula no primeiro nível de tensão, procede-se o aumento da tensão aplicada até o nível de corrente desejada, sem contudo permitir que o limite de 12 Volts seja ultrapassado.

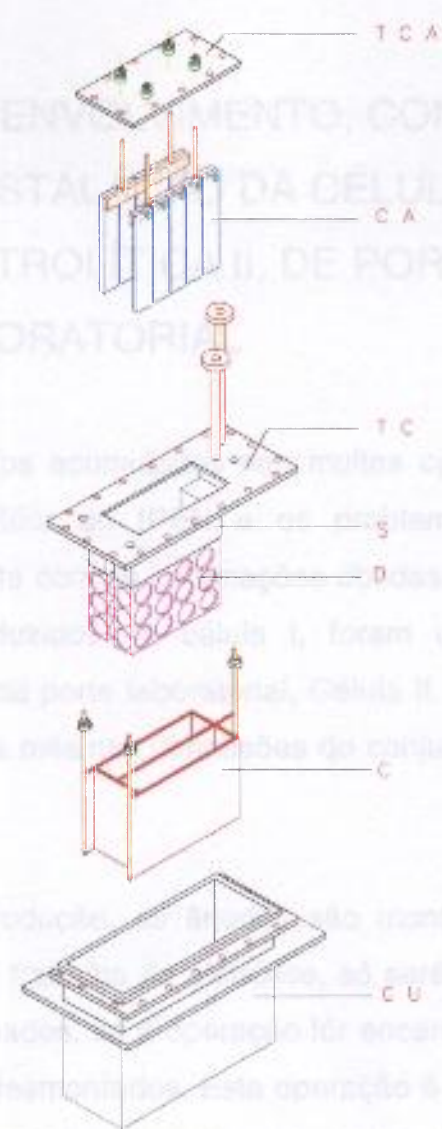
Após atingidas as condições de operação da célula, os parâmetros são mantidos inalterados durante o experimento monitorando-se e registrando-se de 30 em 30 minutos os valores de corrente e tensão da célula. Para a medida da corrente elétrica nos ânodos foi empregado tanto um amperímetro analógico marca Hartman-Braun (fixo no painel de controle) e um amperímetro tipo alicate,

digital. marca AMPROBE, modelo AC/DC 1000, precisão $\pm 1\%$. Para a medida da tensão foi usado um voltímetro analógico marca Hartman-Braun, com escala de 0 a 18 Volts. Em algumas situações o experimento teve que ser interrompido, seja para o ajuste do nível de eletrólito, para sanar problemas de entupimento, durante os finais de semana ou devido à interrupção do fornecimento de energia elétrica. Procurou-se minimizar a influência dessas interrupções nos resultados, tentando-se, ao retomar o experimento, reproduzir o melhor possível as condições em que este foi interrompido.

Deve-se mencionar que durante todos os experimentos, são coletadas amostras do eletrólito para a análise da relação HF/KF e do teor de humidade. Se ocorrerem desvios destes parâmetros, ações corretivas são tomadas. No caso de alteração na relação HF/KF, esta é corrigida pela adição de uma quantidade adequada de HF através do tubo de alimentação. Caso a humidade medida seja superior ao valor inicial, a tensão é reduzida para seu valor mínimo por um determinado período de tempo até que toda a umidade seja eliminada. Após essas ocorrências o experimento é novamente retomado.

Durante o experimento, a ruptura de um dos ânodos é notada a partir de uma queda relativamente rápida e irreversível na corrente do ânodo correspondente. Na maioria dos casos, os experimentos foram interrompidos quando da falha de um dos ânodos.

CAPITULO IV DESENVOLVIMENTO, CONSTRUÇÃO E INSTALAÇÃO DA CÉLULA ELETROLÍTICA II, DE PORTE LABORATORIAL



- CU - Célula eletrolítica
- S - Saia
- CA - Conjunto anódico
- C - Cátodo
- TC - Tampa da célula
- TCA - Tampa do compartimento anódico
- D - Diafragma

Figura III - 8 - Representação esquemática da Célula eletrolítica - I

Os conhecimentos adquiridos durante as muitas operações realizadas na célula de produção de flúor foram aproveitados para a construção de uma célula de produção de cloro. Esta célula foi construída de acordo com o projeto elaborado no capítulo II, de porte LABORATORIAL.

Na célula de produção de cloro foram utilizadas as mesmas peças e materiais empregados na célula de produção de flúor. A célula de produção de cloro foi construída de acordo com o projeto elaborado no capítulo II, de porte LABORATORIAL. A célula de produção de cloro foi construída de acordo com o projeto elaborado no capítulo II, de porte LABORATORIAL.

CAPÍTULO IV DESENVOLVIMENTO, CONSTRUÇÃO E INSTALAÇÃO DA CÉLULA ELETROLÍTICA II, DE PORTE LABORATORIAL

Os conhecimentos acumulados nas muitas operações realizadas na célula de produção de flúor do IPEN e os problemas vivenciados nesse equipamento, conjuntamente com as informações obtidas da revisão da literatura e dos experimentos conduzidos na célula I, foram utilizados no projeto e construção de uma célula de porte laboratorial, Célula II. A célula comporta dois ânodos com exatamente as mesmas dimensões do conjunto anódico empregado na célula de produção.

Na célula de produção, os ânodos são montados na cuba de uma forma tal que, uma vez em trabalho de eletrólise, só será possível a substituição de um ou mais ânodos falhados, se a operação fôr encerrada, a célula fôr aberta e todos os internos forem desmontados. Esta operação é bastante onerosa, além de envolver riscos de acidente durante a remoção dos acessórios internos. Analisando-se estes pormenores, concluiu-se que a melhor alternativa para se ensaiar ânodos com dimensões similares aos empregados na célula de produção, sem que se tenha que manusear grandes quantidades de eletrólito, seria a construção de uma célula de menor porte que comportasse pelo menos dois desses ânodos.

A geometria da célula foi respeitada, conforme pode ser vista na figura IV - 1. Uma outra concepção para o sistema de arrefecimento/aquecimento foi utilizada. Na célula de produção o arrefecimento/aquecimento é feito por meio de uma jaqueta externa à cuba, enquanto que na célula II este é feito por meio de uma serpentina mergulhada no eletrólito. O diafragma não foi isolado eletricamente da saia, por motivos de falta de espaço na junção saia/tampa. Para facilitar a inspeção dos ânodos, o compartimento de flúor foi individualizado.

Cada ânodo é montado em uma tampa própria, de forma a que a inspeção possa ser feita ânodo a ânodo, independentemente. A remoção do ânodo pode ser realizada sem que haja a necessidade de remoção dos demais acessórios. Nesta concepção de célula, o ânodo pode ser inspecionado a qualquer momento, sem qualquer dificuldade operacional.

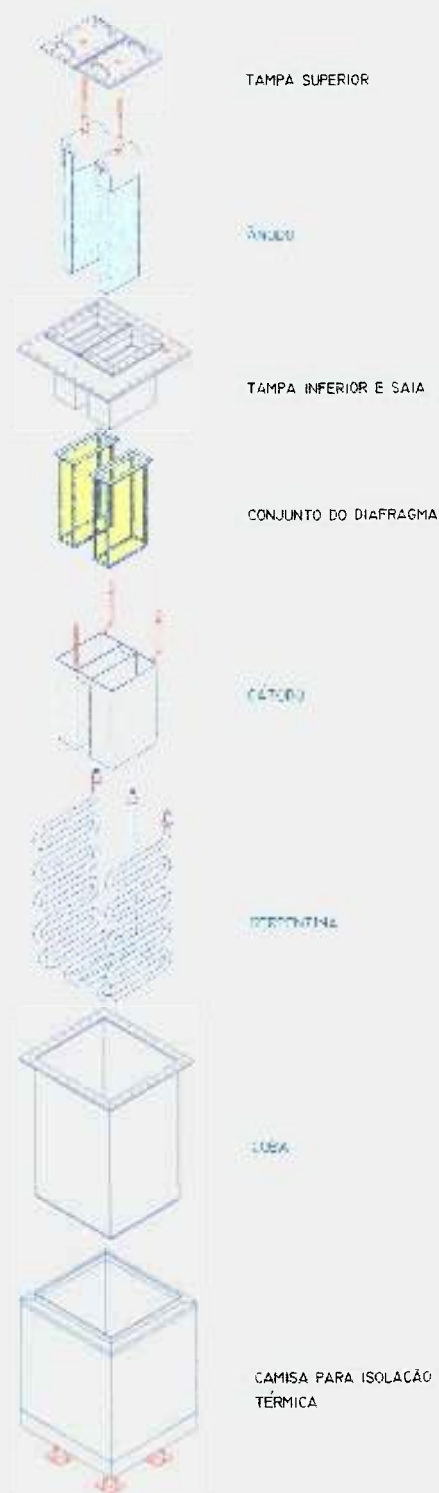


Figura IV - 1 Vista explodida da célula II, desenvolvida para testar dois ânodos com dimensões similares aos usados em células industriais

IV.1 Materiais de construção da célula II

A cuba, a saia, o dreno e o diafragma foram construídos em Monel[®]. As tampas superior e inferior e o cátodo foram construídos em chapa de aço carbono. A serpentina foi construída com curvas e tubos de aço carbono. O suporte dos ânodos foi fabricado em cobre eletrolítico e os parafusos de fixação foram construídos em aço cromo-molibdênio AISI 4140.

A junta do compartimento de hidrogênio é fabricada em Neoprene e a junta do compartimento do flúor em PTFE.

As buchas de isolamento elétrica da haste dos ânodos foram construídas em PTFE + CaF₂.

IV.2 - Eletrólito

O eletrólito KF.2HF é preparado da mesma forma como descrito no capítulo III e depois descarregado na cuba, de modo similar ao executado na célula de produção. A descarga do eletrólito é feita pelo dreno instalado no fundo da cuba. A amostragem do eletrólito é conduzida pelo bocal instalado na tampa da célula.

IV.3 - Sistema de arrefecimento/aquecimento do eletrólito

O arrefecimento/aquecimento do eletrólito é feito por meio do bombeamento da água quente circulando na serpentina mergulhada no eletrólito. No caso da necessidade de remoção de calor do eletrólito, uma quantidade de água fria é introduzida no tanque principal do circuito e o excesso é drenado para fora do tanque. Na figura IV - 2 é apresentada uma fotografia da Célula II de modo a permitir ao leitor uma melhor visão do equipamento.



Figura IV - 2 Célula - II (modelo laboratorial) para ensaios com ânodos no tamanho daqueles empregados na célula industrial

O equipamento construído é suficientemente versátil para a execução de várias investigações a saber :

- acompanhamento do desempenho dos ânodos em serviço. Pode-se, com dificuldades menores, seguir a evolução dos fenômenos que estão ocorrendo durante o experimento. Pode-se, eventualmente, interromper-se o experimento e retirar os ânodos individualmente para as várias análises que se fizerem necessárias ;

- experimentos onde o efeito de variações na composição ou de adições de outros compostos químicos ao eletrólito possa ser investigado, a um custo factível num tempo realizável ;

- experimentos para ensaio de materiais de vedação, de isolamento elétrica, de fixação e de conexão elétrica ;

- ensaios objetivando verificar a eficiência na geração de flúor de um modo mais econômico.

Enfim, o equipamento construído, considerando sua versatilidade e possibilidade de aprimoramento sem grandes investimentos, pode ser o coração de um laboratório para a investigação da tecnologia de geração de flúor, de grande interesse para a indústria nuclear e indústria química em geral.

CAPÍTULO V RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 - Caracterização das propriedades físicas e químicas dos materiais usados na confecção dos ânodos de carbono

Os resultados das análises químicas do carbono amorfo nacional e importado, realizadas segundo os procedimentos indicados no capítulo III, são apresentados na Tabela V - 1.

A observação dos resultados mostrados na Tabela V - 1 permite verificar que do ponto de vista de elementos traços presentes nos carbonos, apenas os teores de zinco, enxofre e sódio são sensivelmente diferentes entre o carbono nacional e o importado. Isto pode ser devido às diferentes origens das matérias primas utilizadas na confecção destes carbonos.

Os resultados dos ensaios mecânicos para as corpos de prova retirados no sentido transversal e longitudinal não apresentaram variações notáveis que indicassem uma influência da orientação. Desta forma, os valores obtidos nestes ensaios foram utilizados para a obtenção de um valor médio. Na Tabela V - 2 são apresentados comparativamente os resultados dos ensaios mecânicos de tração, compressão e flexão, obtidos para os dois tipos de carbono. Para efeito de comparação foram incluídos na tabela os valores de referência para carbonos sugeridos na literatura ¹⁷⁵.

Tabela V - 1 Resultados de análises químicas de impurezas nos carbonos
(A I) = Ânodo importado - (A. N) = Ânodo nacional

ELEMENTO	A.I µg/g	A.N. µg/g	Valor ref. µg/g ¹⁶⁸
Cd	< 0,5	1	
B	< 0,5	< 0,5	
P	< 100	< 0,5	
Fe	< 250	< 250	1000
Cr	5	5	
Ni	20	< 20	100
Mo	< 0,5	< 0,5	
Zn	< 50	100	
Si	30	30	400
Al	25	30	
Mn	< 20	< 20	
Mg	20	< 20	
Sr	< 50	< 50	
Ti	3	< 2	
Na	< 50	150	
As	< 25	< 250	
Co	< 20	< 20	
S	9440	3600	5000
C	97 %	95 %	99,35%

Tabela V - 2 Resultados dos Ensaio Físicos dos carbonos nacional e importado

(valores médios de 4 ensaios)

	Resistência à compressão (kgf/mm ²)	Resistência à flexão em 4 pontos (kgf/mm ²)	Resistência à tração (kgf/mm ²)
Ânodo Nacional	6,80 ± 0,93	1,30 ± 0,11	0,40 ± 0,06
Ânodo importado	6,40 ± 0,65	1,50 ± 0,14	0,90 ± 0,07
Valor referência ¹⁶⁴	5,10 - 10,20	1,53 - 4,08	0,61 - 1,53

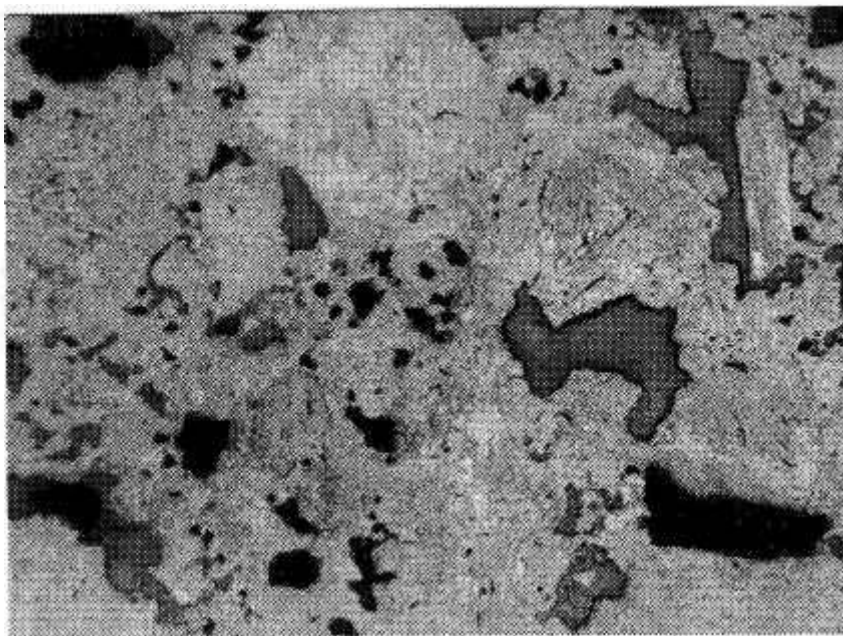
A análise dos resultados mostrados na tabela V - 2 permite verificar que a resistência à compressão dos dois materiais é praticamente igual e é coerente com a faixa de valores de referência. Por outro lado, o valor de resistência à flexão obtido para o carbono nacional é ligeiramente inferior àquele obtido para o carbono importado. Além disso, o valor de resistência à flexão do carbono nacional está abaixo do limite inferior da faixa de referência de 1,53 - 4,08 kgf/cm² disponível na literatura. No que concerne à resistência à tração, o material importado tem uma resistência ligeiramente superior ao dobro da resistência do material nacional. Além disso, o valor da resistência à tração do material nacional está abaixo do limite inferior do intervalo de valores citado na literatura.

Os resultados das medidas de permeabilidade, porosidade, densidade e resistividade elétrica obtidas para os carbonos nacional e importado são apresentados na Tabela V - 3.

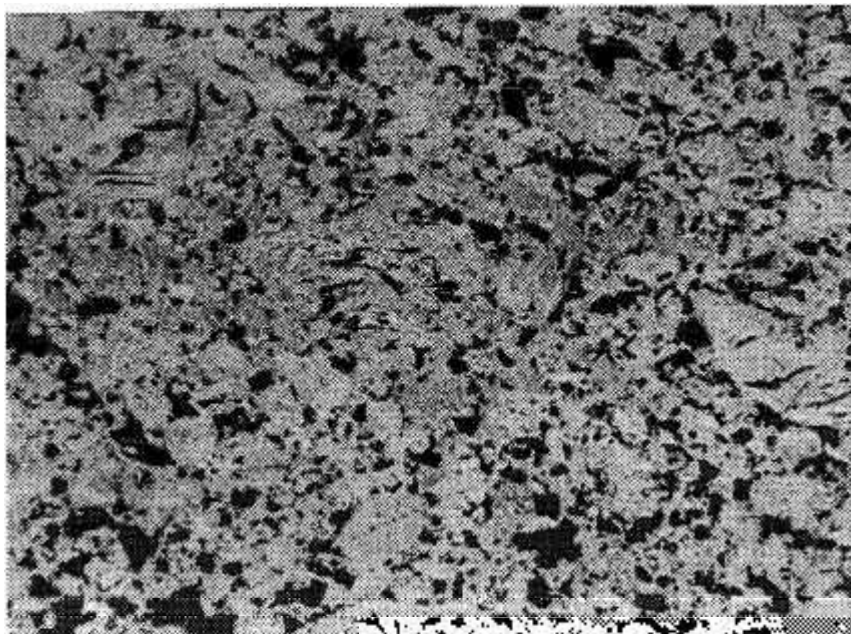
Tabela V - 3 Resultados de propriedades físicas para os carbonos nacional e importado. A.I = Ânodo importado; A.N = Ânodo nacional

	Â . I .	A . N .
Teor de grafitação (%)	7	0
Permeabilidade (Darcy)	0,188	1,350
Porosidade (%)	23,770	22,370
densidade geométrica (g/cm ³) medido no IPEN	1,514	1,505
Resistividade elétrica (Ω.m)	4,1 X10 ⁻⁵	6,6X10 ⁻⁵

Os resultados da análise metalográfica óptica dos carbonos nacional e importado referente ao tamanho médio de poros mostra que o material nacional contém uma distribuição bimodal de tamanho de poros situadas em $(19 \pm 5) \mu\text{m}$ (poros finos) e $(74 \pm 15) \mu\text{m}$ (poros grosseiros). Uma vista da microestrutura é apresentada na micrografia (a) da figura.



(a) Magnificação: 52 X.



(b) Magnificação : 52 X.

Figura V - 1 Metalografia óptica dos carbonos nacional (a) e importado (b)

Por outro lado, o carbono importado apresenta uma distribuição uniforme de tamanho de poros com média situada em $(14 \pm 6) \mu\text{m}$. Uma vista da microestrutura é apresentada na micrografia (b) da figura V - 1.

Da análise dos resultados presentes na tabela V - 3 é possível se verificar que:

- a permeabilidade do material nacional é sete vezes maior que a permeabilidade do material importado, indicando a presença de uma alta fração de poros interconectados;

- que a densidade geométrica dos dois materiais é praticamente a mesma, indicando uma mesma porosidade total (poros fechados e poros interconectados);

- que o processo empregado na obtenção do material importado provavelmente envolveu um tratamento de grafitização (7 % de grafita), diferindo do processo utilizado no país, que não envolveu este tratamento (ausência de grafita).

V.2 Experimentos de eletrólise realizados na célula - I

Foram realizados dez (10) experimentos na célula I, que totalizaram 2.497 horas contínuas de eletrólise. Oito experimentos (número 1 a 8) foram conduzidos com as condições experimentais praticamente fixas e idênticas, referenciados abaixo como experimentos normais, visando-se ter uma melhor avaliação do que ocorre com os ânodos durante a eletrólise para a geração de flúor. Com exceção do experimento 6, que somente foi interrompido quando da ruptura dos dois ânodos, os demais foram interrompidos no instante da falha de um dos ânodos. Em todos os 8 experimentos, o ânodo nacional sempre foi o primeiro a falhar. O experimento 9 foi conduzido para se testar o efeito de um revestimento da região do contato carbono-metal com uma camada de níquel (ânodo revestido). Um outro experimento (experimento 10) foi conduzido para verificar o efeito da adição de 2 % (em massa) de fluoreto de lítio ao eletrólito no comportamento dos ânodos.

V.2.1 Experimentos normais

Na figura V - 2 é apresentado um gráfico mostrando o comportamento da corrente elétrica de eletrólise, através dos ânodos nacional e importado, em função do tempo, obtida para o experimento 1. Deve-se mencionar que a corrente elétrica registrada apresenta a presença de ruídos associados a descargas elétricas no interior da célula. Estes ruídos foram filtrados para a elaboração dos gráficos deste trabalho. Pode-se notar da figura que a corrente elétrica medida apresenta oscilações no decorrer do tempo (intervalo A). Estas oscilações podem ser devidas a oscilações na tensão aplicada, diminuição do teor de HF no eletrólito, e eventualmente, à ocorrência de polarização anódica. Sempre que o nível do eletrólito cai abaixo do nível de trabalho estabelecido, HF é adicionado de modo a restabelecer o nível inicial. Essas interrupções do experimento para a reposição do HF consumido provocam ligeiras alterações na corrente e tensão elétrica, no momento da retomada do experimento. Procurou-se minimizar este efeito ajustando-se a tensão no reinício do experimento ao valor mais próximo possível daquele no instante da interrupção. No caso específico do experimento número 1, uma alteração da tensão elétrica aplicada foi feita decorridas 70 horas do início do experimento, de modo a se conhecer seu efeito (ponto C na figura). Nota-se, que após este aumento de tensão elétrica de 5,5 V para 8,5 V, há um crescimento contínuo da corrente nos dois ânodos durante um tempo de cerca de 10 horas, seguido de um decréscimo com uma taxa praticamente semelhante (intervalo B da figura). No ponto D (95 h) houve a necessidade de reposição de HF ao eletrólito, o que provocou um aumento na corrente elétrica em ambos os ânodos. Um novo aumento na tensão elétrica aplicada, realizado após 105 horas de experimento (ponto E), provocou um rápido aumento na corrente elétrica dos ânodos, mais intenso para o ânodo importado. Decorridos mais 5 horas houve a ruptura do ânodo nacional e o experimento foi interrompido. De um modo geral, o comportamento da corrente elétrica em função do tempo observado nos demais experimentos foi similar e resultou em curvas semelhantes à obtida no experimento número 1.

Os resultados dos oito experimentos estão resumidos na tabela V - 4. Da tabela pode-se verificar que a vida útil em serviço dos ânodos nacionais é inferior à do ânodo importado. O experimento de número 6 não foi interrompido quando da falha do ânodo nacional (130 horas). Neste caso o experimento foi terminado quando da falha do ânodo importado após um período de tempo em serviço de 277 horas. A vida útil média em serviço do ânodo nacional foi de (130 ± 30) horas. Embora apenas um experimento tenha sido realizado, pode-se afirmar que a vida útil em serviço do eletrodo importado é provavelmente não inferior a 250 horas.

De um modo geral a falha do ânodo ocorre por fratura localizada principalmente na região do contato elétrico carbono-metal. A fotografia da figura V - 3 ilustra o aspecto geral do estado, ao término do experimento, de pares de ânodos nacional e importado. Está também incluído na fotografia o par de ânodos (nacional/importado) do experimento 9 (revestimento com níquel). Pode-se notar um ânodo nacional quebrado também na sua parte central. Trata-se, entretanto, de ruptura provocada pela operação de desmontagem.

A observação cuidadosa da superfície das fraturas permite verificar a presença de um composto sólido de cor branca no interior dos poros do carbono; trata-se de fluoreto de potássio, provavelmente contendo HF, isto é, um $KF.nHF$ onde n é um número menor que 2. A análise do interior de amostras retiradas do material falhado evidenciou que o $KF.nHF$, com $n \leq 2$ preenche toda a porosidade do material. A presença do $KF.nHF$, com $n \leq 2$ pode ser explicada a partir de uma infiltração do eletrólito pelo interior dos poros interconectados do material dos ânodos, por um mecanismo similar ao de um capilar no caso de infiltração a partir do eletrólito liquefeito, ou por um mecanismo de permeação do vapor de eletrólito na parte do ânodo externa ao eletrólito liquefeito. A eventual evaporação do HF da fase contida nos poros do carbono, que deve provavelmente ocorrer na parte do ânodo não exposta ao eletrólito liquefeito, provoca alterações na composição do eletrólito contido no interior dos poros resultando na deposição do composto $KF.nHF$.

empresa Casademar. Uma vista dos ânodos nacional e importado revestidos na superfície do núcleo elástico por esse processo é apresentada na fotografia da figura V - 3.

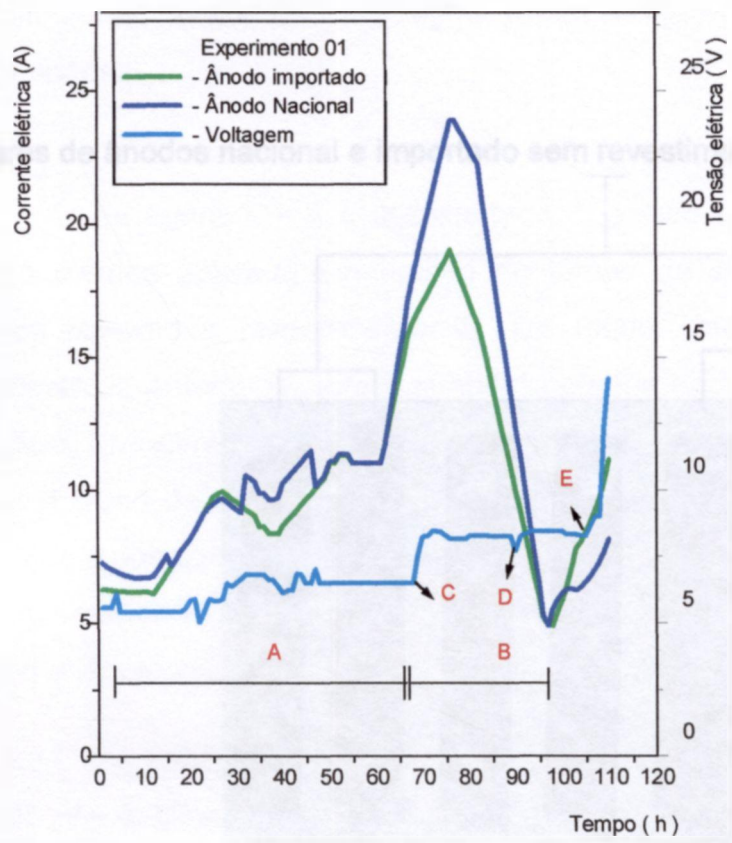


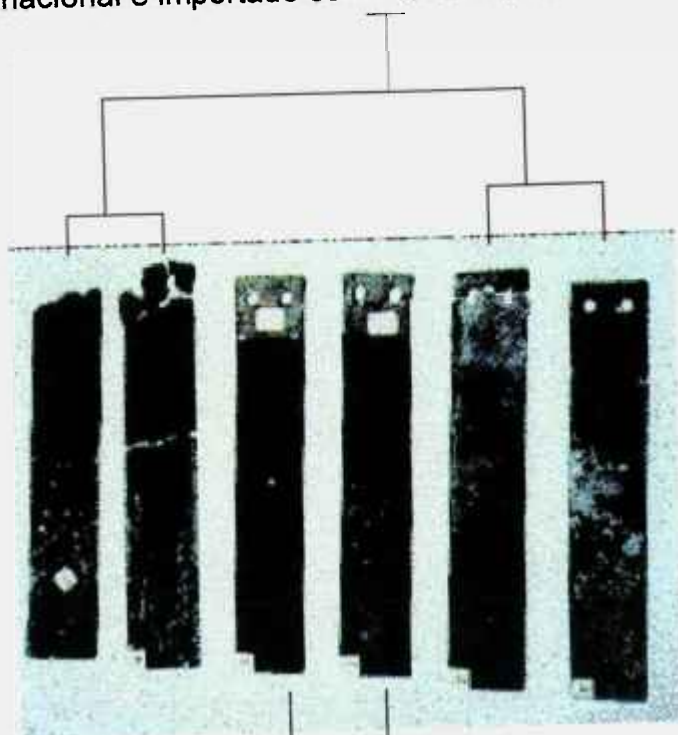
Figura V - 2 - Gráfico da corrente elétrica de eletrólise em função do tempo obtido para o experimento número 1, realizado na célula - I

V.2.2 Experimento com ânodos revestidos

Um par de ânodos (nacional/importado) teve a região do contacto metal-carbono revestida com níquel pelo processo de aspensão térmica, com excelente resultado de aderência. O revestimento foi gentilmente feito pela

empresa Cascadura. Uma vista dos ânodos nacional e importado revestidos na superfície do contato elétrico por este processo é apresentada na fotografia da figura V - 3.

Pares de ânodos nacional e importado sem revestimento



Ânodo importado revestido com Ni

Ânodo nacional revestido com Ni

Figura V - 3 Vista de tres pares de ânodos que foram utilizados nos experimentos de eletrólise

Deve-se mencionar que tentativas de revestir o ânodo com níquel pelos processos de deposição química e eletroquímica foram realizadas, mas os primeiros resultados de deposição foram negativos, e estas rotas foram abandonadas.

Na figura V - 4 é apresentado o gráfico da corrente de eletrólise e tensão elétrica aplicada em função do tempo de eletrólise para o caso dos ânodos revestidos (experimento 9). De modo similar ao que ocorreu nos experimentos anteriores, foram também notados ruídos na corrente elétrica de eletrólise. Entretanto, estes ruídos foram menos freqüentes indicando também um possível efeito da resistência elétrica do contato na sua origem. É interessante notar que o comportamento da corrente elétrica dos dois ânodos é praticamente o mesmo, respondendo de modo praticamente similar a alterações ligeiras na tensão elétrica aplicada.

Os resultados desse experimento com os ânodos revestidos estão na Tabela V - 4. Uma vista dos ânodos falhados está apresentada na fotografia da figura V - 3. Pode-se notar da fotografia que embora os dois ânodos tenham falhado ao mesmo tempo, o ânodo nacional apresentou, ao final do experimento, um número maior de trincas na região de fratura, quando comparado ao ânodo importado. Embora apenas um experimento tenha sido realizado, devido aos problemas de custo, foi possível verificar que o revestimento dos ânodos com níquel propicia uma melhoria no desempenho e um notável aumento na sua vida útil. Neste caso, ambos os ânodos nacional e importado falharam após 630 horas contínuas em serviço, o que, para o ânodo nacional corresponderia, praticamente, a quase quintuplicar a vida útil. Este resultado é uma clara indicação de que o revestimento da região do contato metal-carbono do ânodo com uma película metálica resistente ao ataque pelo flúor e HF, pode propiciar acréscimos na vida útil dos ânodos, com conseqüências positivas no custo global do processo.

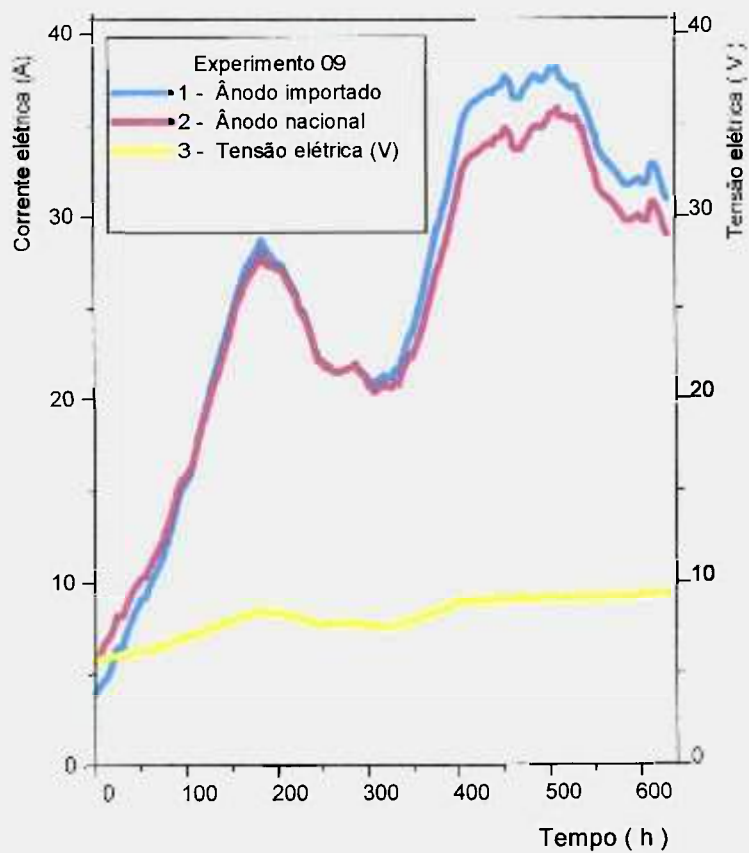


Figura V - 4 Gráfico da corrente elétrica em função do tempo de eletrólise obtido para o experimento número 9, realizado na célula I

Tabela V - 4 Resultados obtidos nos experimentos conduzidos na célula eletrolítica - I

Legenda : AI = Ânodo Importado AN = Ânodo Nacional Q = Quebrado
I = Inteiro

Nº do experimento	Tempo em operação (h)	Tensão (V)	Teor de H ₂ O no eletrólito (%)	Interrupção do experimento	Temperatura média (°C)	Ânodos
1	110	8,5	0,41	I	93,6	A _I
				Q		A _N
2	74	11,0	0,44	I	94,1	A _I
				Q		A _N
3	124	11,5	0,43	I	93,8	A _I
				Q		A _N
4	165	11,0	0,44	I	93,5	A _I
				Q		A _N
5	173	10,2	0,48	I	94,2	A _I
				Q		A _N
6	277	10,5	0,49	Q	94,3	A _I
	130			Q		A _N
7	113	10,2	0,43	I	94,5	A _I
				Q		A _N
8	135	10,5	0,44	I	94,1	A _I
				Q		A _N
9	630	11,0	0,46	Q	93,5	A _I
				Q		A _N
10	696	11,2	0,41	I	93,2	A _I
				I		A _N

V.2.3 - Experimento com adição do fluoreto de lítio

Para investigar o efeito da adição de fluoreto de lítio ao eletrólito foi conduzido um experimento de eletrólise utilizando ânodos nacional e importado, sem revestimento. Um teor de 2 % em massa de fluoreto de lítio foi adicionado ao eletrólito. A adição do fluoreto de lítio foi feita na fase de fusão do KF.HF. Neste experimento procurou-se manter fixos os valores dos demais parâmetros de modo similar aos experimentos anteriores. Os resultados obtidos neste experimento são apresentados na figura V - 5 e resumidos na Tabela V - 4. De um modo geral, a adição do fluoreto de lítio ao eletrólito reduziu de modo significativo a intensidade e a frequência das oscilações na corrente de eletrólise e o sistema opera com tensão aplicada praticamente estável. Interrupções do experimento também ocorreram, sejam devidas à necessidade de realimentação do HF ou por motivo de interrupção de fornecimento de energia elétrica. Em todas as retomadas dos experimentos, não se observou a ocorrência de polarização dos ânodos. Este comportamento indica que a adição de fluoreto de lítio ao eletrólito inibe o efeito da polarização, melhorando a molhabilidade do eletrólito e estabilizando sobremaneira o processo de geração de flúor. Este resultado concorda com os reportados na literatura^{33, 35, 40 a 42, 57, 58, 61, 69}, conforme apresentado no capítulo II, que mostram a eficácia da adição de LiF na prevenção da polarização anódica. Watanabe⁵³ mostrou também que adições de fluoreto de lítio acima de 1 % em massa ao eletrólito provocam a formação de uma dispersão coloidal de partículas de LiF que elimina a ocorrência do filme de fluoreto de carbono na superfície do ânodo, melhorando assim o fluxo de flúor pelo interior do ânodo.

V.3 - Razões para as diferenças na vida útil em serviço dos ânodos nacionais e importados

O estudo comparativo de desempenho de ânodos nacionais e importados conduzido nos experimentos de número 1 a 8, evidenciou que a vida útil em serviço dos ânodos nacionais é mais curta do que a dos ânodos

importados. Este resultado já era antecipável com base na experiência acumulada no IPEN nas operações rotineiras de produção eletrolítica de flúor em células de porte industrial. Nestas operações, conduzidas sob condições (temperatura, eletrólito, densidade de corrente elétrica) semelhantes às deste trabalho, sempre que um conjunto misto de ânodos (nacionais e importados) foi utilizado, os ânodos nacionais sistematicamente falharam em tempos sempre menores que aqueles para os ânodos importados.

A caracterização química e física dos carbonos amorfos utilizados na confecção dos ânodos nacional e importado, conduzida neste trabalho, evidenciou que os materiais diferem principalmente nos seguintes aspectos:

- a resistência à tração do carbono nacional é menor que a resistência à tração do carbono importado;
- a permeabilidade do carbono nacional é 7 vezes maior do que a permeabilidade do importado;
- a resistividade elétrica do carbono nacional é 1,6 vezes maior que a do importado.

Estas três características principais seriam provavelmente resultantes da maior porosidade interconectada existente no carbono nacional. De fato, uma maior porosidade aberta, deve: diminuir a resistência à tração, pois favorece a propagação de trinca; aumentar a resistividade elétrica do material, pois dificulta sobremaneira a passagem dos elétrons e, finalmente deve aumentar a permeabilidade do material, pois mais canais estarão disponíveis para a passagem de um fluido pelo interior do material.

As razões para a menor vida em serviço observada para os ânodos nacionais nos experimentos de número 1 a 8, quando comparados aos ânodos importados, poderiam ser tentativamente explicadas com base na infiltração do eletrólito pelo interior do material dos ânodos. Esta infiltração pode ocorrer por intermédio de pelo menos duas maneiras distintas:

- na parte do ânodo imersa no eletrólito liquefeito - o eletrólito permeia o ânodo por um mecanismo de capilaridade, via poros interconectados ;

- na parte do ânodo externa ao eletrólito liquefeito - o vapor de eletrólito existente nesta área permeia o ânodo, penetrando também nos espaços ou canais disponíveis entre as superfícies do contato ânodo-metal.

Devido à maior permeabilidade do carbono nacional, a entrada do eletrólito no seu interior será mais intensa (ocorre com maior taxa) do que no ânodo importado, qualquer que seja o mecanismo atuante. Em outras palavras, após um determinado intervalo de tempo, a massa de eletrólito no interior dos ânodos será maior no ânodo nacional do que no ânodo importado.

A presença do eletrólito tanto no interior dos poros do material dos ânodos como nos canais existentes no contato ânodo-metal - provoca a formação de um composto sólido ($KF.nHF$). A origem do composto poderia ser resultante da evaporação de HF que concentra o eletrólito, criando assim condições para sua precipitação. Obviamente, todo o processo ocorre dinamicamente por um mecanismo de nucleação e crescimento do sólido a partir da fase liquefeita, com uma realimentação contínua.

Diante do exposto acima, pode-se imaginar que a taxa de formação do composto no interior do ânodo nacional e no seu contato seja maior do que no ânodo importado e seu contato. Em outras palavras, após um determinado tempo em serviço, o ânodo nacional e seu contato conterão internamente uma quantidade maior do composto do que aquela presente no ânodo importado e em seu contato. De fato, quando se analisa visualmente a superfície de fraturas dos dois carbonos, ao final de um experimento, este aspecto fica evidente.

A presença do composto no interior dos carbonos, provoca o surgimento de um estado de tensão mecânica devido às diferenças de volume. Este estado de tensão resulta em componentes trativas, isto é, o material do ânodo é solicitado mecânicamente em tração nas direções onde não está vinculado (direções paralelas à interface do contato ânodo-metal), podendo inclusive inchar se as tensões puderem ser acomodadas. A intensidade das componentes de tensão será maior quanto maior for a quantidade do composto

presente no interior do material; num mesmo intervalo de tempo em serviço deve-se portanto esperar uma maior intensidade das tensões no material nacional pelas razões acima expostas. Como o material nacional tem uma resistência à tração menor do que a do material importado e está submetido a tensões mais elevadas, estará mais suscetível ao trincamento e daí a sua vida útil em serviço será menor.

Em apoio a esta argumentação, deve-se mencionar que na literatura ⁵³ é citada a formação de uma camada de hidrogêniofluoreto de potássio(KF.HF) na região do contato elétrico ânodo-metal, que provoca um inchamento do material e, como consequência, sua fratura. Os autores entretanto não entram em detalhes sobre o possível mecanismo envolvido.

O revestimento da região do contato elétrico de um ânodo com níquel, diminuiria a quantidade de canais para a permeação do eletrólito, pois os poros são selados na superfície externa exposta ao vapor de eletrólito. Além disso, a interface de contato elétrico envolve, agora, dois metais: o cobre das barras de alimentação e o níquel depositado. Durante o aperto das partes na montagem, estes metais se deformam plasticamente minimizando a ocorrência de canais para a entrada do vapor de eletrólito. Claro é que, enquanto não se degradar a camada de níquel depositada, a taxa de permeação do eletrólito gasoso será praticamente zerada ou muito pequena, quando comparada à situação sem revestimento. Por outro lado, a infiltração do eletrólito a partir da fase liquefeita não deverá ser muito alterada. Entretanto, a camada de níquel selando a superfície pode atuar no sentido de evitar a evaporação do HF, dificultando a concentração do eletrólito, portanto, não favorecendo a formação do composto. Segundo esta visão, o eletrólito infiltrado por capilaridade poderia até mesmo se manter liquefeito no interior dos poros do material do ânodo. Neste caso, a ocorrência de um estado novo de tensões associado à presença do composto sólido, praticamente seria eliminada ou minimizada. A condição em serviço dos ânodos revestidos, seria menos crítica, o que permitiria o aumento de sua vida útil.

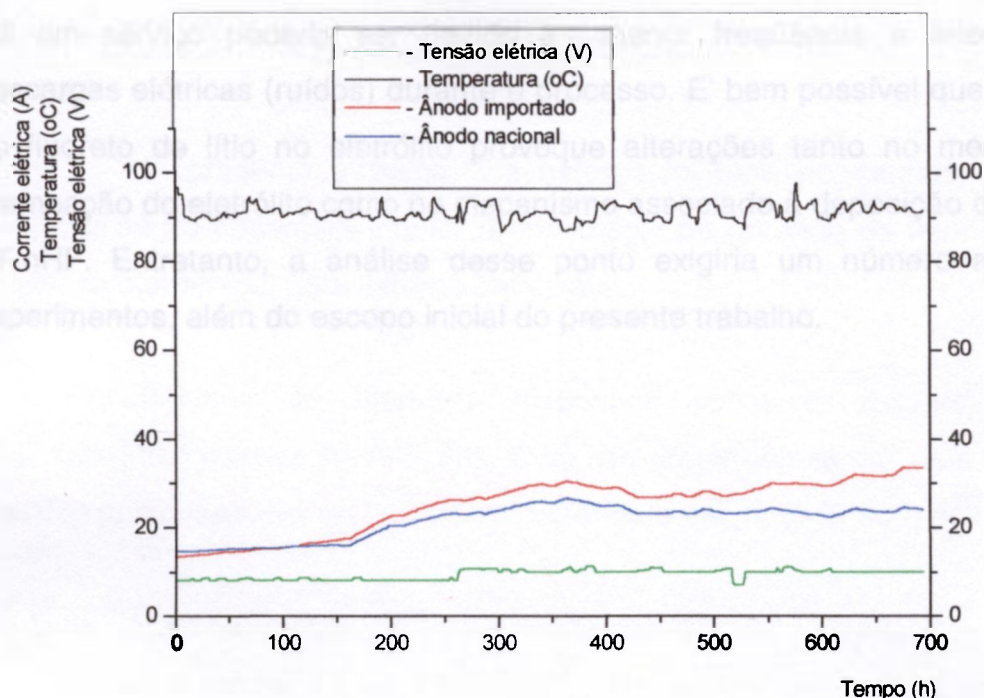


Figura V - 5 Gráfico do experimento com ânodos de carbono operando no eletrólito KF.2HF, com adição de 2 % de LiF em massa

Embora uma explicação tentativa para as diferenças entre a vida útil em serviço dos ânodos nacionais e importados tenha sido avançada acima, nada impede que outros mecanismos também atuem. Por exemplo, não se pode descartar totalmente a ocorrência de descargas elétricas na região do contato elétrico ou no interior dos ânodos. Estas descargas localizadas poderiam ser originadas pelo aumento da resistência elétrica do contato devido à deposição do composto KF.nHF. Descargas elétricas podem provocar dano localizado (regiões queimadas localizadas) que podem também atuar como nucleadores de trincas.

No caso do experimento 10, embora sua interrupção tenha sido feita decorridas 696 horas contínuas em serviço, não ocorreu a ruptura dos dois ânodos, nacional e importado, indicando que a adição do fluoreto de lítio também atua no sentido de melhorar a vida dos ânodos em serviço. Este aumento da vida

útil em serviço poderia ser devido à menor frequência e intensidade de descargas elétricas (ruídos) durante o processo. É bem possível que a presença de fluoreto de lítio no eletrólito provoque alterações tanto no mecanismo de permeação do eletrólito como no mecanismo associado à deposição do composto KF.nHF . Entretanto, a análise desse ponto exigiria um número adicional de experimentos, além do escopo inicial do presente trabalho.

CAPÍTULO VI CONCLUSÕES

No presente trabalho, um esforço foi feito no sentido de dar uma contribuição ao desenvolvimento da tecnologia de geração de flúor por meio de processo eletrolítico. Este esforço envolveu:

1 - Recuperação da literatura disponível sobre o assunto, revisão e sistematização dessas informações. Com isto pretendeu-se dar uma contribuição àqueles pesquisadores que no futuro pretendam se envolver com este tema;

2 - Uma célula eletrolítica foi inteiramente recuperada (Célula I) e utilizada na investigação comparativa do desempenho em serviço de ânodos construídos a partir de carbono amorfo produzido no país e carbono amorfo importado. Este estudo permitiu as seguintes conclusões:

- a vida útil em serviço de ânodos nacionais é muito inferior à dos ânodos importados, quando se usa o eletrólito convencional (KF.2HF) ;

- do ponto de vista de composição química os ânodos nacional e importado não diferem muito entre si. Entretanto, foram observadas diferenças notáveis no que concerne às propriedades físicas: a resistividade elétrica do carbono nacional é 1,6 vezes maior que a do carbono importado; a permeabilidade do carbono nacional é 7 vezes maior que a permeabilidade do carbono importado. Embora as resistências mecânicas em compressão e em flexão sejam praticamente iguais para os dois carbonos, a resistência mecânica em tração do carbono do ânodo importado tem o dobro da resistência do carbono nacional.

- uma explicação tentativa para o melhor desempenho em serviço dos ânodos importados comparados aos ânodos nacionais é apresentada. O modelo proposto sugere que a ruptura do ânodo em serviço está associada à formação de um composto (KF.nHF, com $n \leq 2$) no seu interior, como conseqüência da permeação do eletrólito pelo interior do material do ânodo. Sugere-se que a

presença deste composto induz um novo estado de tensão mecânica na região do contato elétrico ânodo-metal, de caráter trativo que provoca a ruptura do ânodo.

- a vida útil em serviço de ânodos revestidos no contato elétrico com níquel é muito superior à de ânodos sem revestimento.

- a adição de 2 % em massa de fluoreto de lítio ao eletrólito KF.2HF melhora sensivelmente o desempenho dos ânodos em serviço.

3. - Foi projetada e construída uma nova célula eletrolítica de concepção mais versátil, Célula II, de porte laboratorial, que comporta dois ânodos de dimensões similares às empregadas em células de porte industrial. A célula construída permitirá uma ampla gama de investigações dos problemas associados ao processo eletrolítico de geração de flúor, do desempenho em serviço dos diversos materiais de construção usados, e da eficiência de geração de flúor, a um custo razoável.

CAPÍTULO VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ROYSTON, D. and RING, R.J. - The production of fluorine - ATOMIC ENERGY, july p.14 - 19 (1977).
- 2 BANKS, R. E .; SHARP, D.N.A. and TATLOW, J.C. - FLUORINE -
- The First Hundred Years (1886 - 1986) - A publication
Contemporaneous with the International Symposium to mark the
Centenary of the Isolation of Fluorine, Paris, 25 - 29 August, , p. 31 -
32 , (1986).
- 3 PLETCHER, D. And COWOLSH, F. - Industrial Electrochemistry - 2
P. 249, CAP.V (1990).
- 4 LEABEAU, P. - Damiens, A. C. R. - Hebd Seances Acad. Agric. Fr.,
181: 817 - 819, (1925).
- 5 CADY, G.H. - J. Am. Chem. Soc. (U5), 56 (7), 1431 - 1434, (1934).
- 6 CADY, G. H. - Inorganic Synthesis, Vol. I. Booth, H. S. (Ed.), Mc Graw -
Hill, New York, 136 - 7 (1939).
- 7 RUDGE, A.J. - Chemistry and Industry - april 16, P. 248 (1949).
- 8 RUDORFF, W.; HOFMANN, U.; RUDORFF, R.J.; ENDELL, J.&
RUESS, G. - Z. Inorg. allg. Chem., 256, 135.(1948).
- 9 ARGO, W. L.; MATHERS, F. C.; HUMISTON B and ANDERSON, C.
D. - Trans. Am. Electrochem. Soc., 35; 335 - 349, (1919).

- 10 LEECH, H. R. - Acomprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Supplement II, Part 1 (Mellhor, J. W., Editor), Chap. I, Longmans, London (1956).
- 11 POULENE, C. and MESLANS, M. - German Patent 129.825 (1900).
- 12 FERGUSON, J. - United Kingdom Ministry of Supply Report BR - 37 (1942).
- 13 RUDGE, A. J. - Imperial Industries LTD. (United Kingdom) - Report BR - 210 (1941).
- 14 RUDGE, A. - J. Chemy. Ind. 504 - 511 (1956).
- 15 DENNIS, J. M.; VEEDER, J. M. and ROCHOW, E. G. - J. Am. Chem. Soc. 53: 1263 - 3269 (1931).
- 16 MILLER W., T. and BIGELOW, L. A. - J. Am. Chem. Soc. 58: 1585 - 9 (1936).
- 17 AOYAMA, S. and KANDA, E. - J. Am. Chem. Soc. 58: 706 - 710 (1937).
- 18 MEYER, F. and SANDOW, W. - Ber. dt. Chem. Ges. 54: 759 - 67 (1921)
- 19 MATHERS, F. C. - Chem. Metall. Engng. 31 (22): 842 (1924).
- 20 SIMONS, J. - Inorganic Synthesis, Vol I (Booth, H. S., Editor) (1939).
- 21 EMELEUS, H. J. - J. Chem. Soc. 441 - 7 (1942).

- 22 BURFORD W. B. and HAMILTON, J. M. - Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds (Slessor, C. and Schrom , S. R., Editors) Chap. 12. Mc Graw - Hill, New York (1951).
- 23 BIGELOW, L. A.; PEARSON, J. H.; COOK, L. B. and MILLER W., T. - J. Am. Chem. Soc. 55: 4614 - 20 (1933).
- 24 BANCROFT, W. and JONES, N. - Trans. Am. Electrochem. Soc. 55: 183 - 195 (1929).
- 25 SCHUMB, W. C. and GAMBLE, E. L. - J. Am. Chem. Soc. 52: 4302 - 8 (1930).
- 26 FREDENHAGEN, K. and KREFFT, O. T. - Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 35 (9): 670 - 6 (1929).
- 27 DENBIGH, K. G. and WHYTLAW, - GRAY, R. - J. Am. Chem. Ind. 53 (9): 139 - 40 (1934).
- 28 NEUMARK, H. R. - Trans. Electrochem. Soc. 91: 367 - 85 (1947).
- 29 RUDORFF, W. and RUDORFF, G. - Ber. dt. Chem. Ges. 80 (5): 413 - 17 (AEC - tr - 5854).
- 30 LEBEAU, P. and DAMIENS, A. - C.r. hebd . Seanc. Acad. Agric. Fr. 181: 917 - 9 (1925).
- 31 CADY, G. H.; ROGERS, D.A. and CARLSON, C. A. - Ind. Engng. Chem. 34 (4): 443 - 48 (1942).
- 32 MATHERS, F. C. and STROUP, P. T. - Trans. Electrochem. Soc. 66: 245 - 52 (1934).

- 33 DOWNING, R. C. - USAEC Report A - 3511 (1946).
- 34 Mc LAREN, J. - USAEC Report C F 51 - 6 - 157 (1951).
- 35 EBEL, R. A. and MONTILLON, G. H. - USAEC Report K 858 (1952).
- 36 RUDGE, A. J. - The Manufacture and Uses of Fluorine and its Compounds. Oxford University Press, London (1962).
- 37 RUDGE, A. J. - Chemy. Ind., 482 - 8 (1966).
- 38 RUDGE, A. J. - Industrial Electrochemical Process (Kuhn A. Editor) chap. I Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1971).
- 39 POWELL, C. A.; CABLE, R. E.; HENDERSON, W. K. - Ind. Engng. Chem. 53 (11): 86 A (1961).
- 40 KATZ, S. - USAEC Report AECD. 4230 (1951).
- 41 DYKSTRA, J.; KATZ, S.; CLIFFORD, C. B.; POWELL, E. W. and MOUTILLON, G.H. - Ind. Engng. Chem. 47 (5): 883 - 87 (1955).
- 42 JACOBSON, J.; HENDERSON, W. K. ; FLEMING, T. P.; LEVIN, R. N. and MARSHALL, J. A. - Ind. Engng. Chem. 47 (5): 878 - 82 (1955).
- 43 PENLAND, B.W. - USAEC Report GAT - 216, Pt. 3. (1955).
- 44 SMILEY, S. H. and BRATER, D.C. - USAEC Report TID - 5295 (1956)
- 45 VAVALIDES; S.P.; CABLE, R. E.; HENDERSON, W. K. and POWELL, C.A. - Ind. Engng. Chem. 50 (2): 178 - 80 (1958).

- 46 HUBER, A. P.; DYKSTRA, J. and THOMPSON, B. H. - Second United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 4: 172 -80 (1958).
- 47 RUDGE, A. P.; HILL, H. and HOWELL, W.N. - British Patent 675 . 209 (1952)
- 48 WILSON, W. H. and HILL, H. - British Patent 731.066 (1955).
- 49 DAVIES, A. and RUDGE, A. J. - British Patent 852.369 (1960).
- 50 DAVIES, A. and RUDGE, A..J. - British Patent 861.978 (1961).
- 51 DAVIES, A. and RUDGE, A. J. - British Patent 957.168 (1964) (a).
- 52 RUDGE, A. J. - NATURE 160: 504 (1947).
- 53 WATANABE, N.; ISHII, M. and YOSHIZAWA, S. - J. Electrochem. Soc. Japan 29 (3): 147 - 86 (1961) (a)
- 54 WATANABE, N.; INOUE, M. and YOSHIZAWA, S. - J. Electrochem. Soc. Japan 31 (3): 113 - 17 (1963).
- 55 HERTZ, M. R. and NUGENT, R. P. - USAEC Report GAT - T - 816 (1961).
- 56 GOODE, W. B.; KLUG, C. R.; HENDERSON, W. K. and BERNSTEIN, S. - USAEC Report KY - 452 (1964).
- 57 WILLIAMS, H.D.; WHITAKER, G. C. and LONG, K. E. - USAEC Report A - 4013 (1944).

- 58 TREPPER, E. B. - USAEC Report A 3552 (1945).
- 59 MURRAY, R. L.; STUART, K. E. and OSBORNE, S. G. - USAEC Report A - 2919 (1946).
- 60 GALL, J. F. and MILLER, H. C., - Ind. Engng. Chem. 39 (3): 262 - 66 (1947).
- 61 LONG, K. E.; SWINEHART, C. F. and WHITAKER, G. B. - Preparation Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds (Slessor, C. and Schram, S. R., Editors) chap. 5, Mc Graw - Hill, New York. (1951).
- 62 DOWNING, R. C. - U. S. Patent 2,540,248 (1951) (b).
- 63 RUDGE, A. J. - Office of Naval Research (London) Report OANAR - 52 - 49 (1949) (b).
- 64 DYKSTRA, J.; THOMPSON, B. H. and Paris, W. C. - Ind. Engng. Chem. 50 (2) - 181 - 86 (1958).
- 65 GOODYEAR ATOMIC CORPORATION - USAEC Report GAT - P - 40 (1967) (a).
- 66 GOODYEAR ATOMIC CORPORATION - USAEC Report GAT - Z - 439, Vol. I, Excerpt (1967).
- 67 DU PONT DE NEMOURS and COMPANY - USAEC Report AECD - 2320 (1944).
- 68 STEVENSON, A. C. - USAEC Report AECD - 2671 (1945).

- 69 PINKSTON, J. T. - Ind. Engng. Chem. 39 (3): 255 - 8 (1947).
- 70 WHITAKER, G. C. - U.S. Patent 2.506.438 (1950).
- 71 SCHUMB, W. C. - UAEC - Report - A - 2918 (1946).
- 72 SCHUMB, W. C. - W. C. - Preparation Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds (Slessor, C. and Schrom. Sor., Editors). Chap. 2, McGraw-Hill, New York (1951).
- 73 DAVIES, A. and RUDGE, A. J. - British Patent 957.603 (1964)_(a) .
- 74 FINLEY, J. J., - USAEC Report K-1022 (1953).
- 75 MURRAY, R. L.; OSBORNE, S. G. and STUART, K. E. - Preparation Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Components (Slessor, C. and Schrom. S.R., Editors). Chap. 4. McGraw-Hill , New York (1951).
- 76 DOWNING, R. C. - Preparation Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Componends (Slessor, C. and Schrom. S. R., Editors). Chap. 3, Mac Graw-Hill, New York. (1951)_(A) .
- 77 CARTER, W. J.; FRAWICK, M. A.; BURSTON, J. R. - Eovgers, R. Y. and CROOKS, A. B. - British Intelligence Objectives Sub-Committee Find Report 1595 (1946).
- 78 KARR, E. H. - U.S. Dept. of Commerce, FIAT Final Report No 838 (1946).
- 79 BERGERET, M. - Energie Nucl. 7 (2):93-99 (Translation: A.AEC Report Lib/Trans 252) (1965).

- 80 LEVEL, A. - Chim. Ind. 102 (8):1077- (Translation: AAEC Report Lib/Trans 260) (1969).
- 81 ROGAN, H. - IAEA, Study Group Meeting on the Facilities and Technology Needed for Nuclear Fuel Manufacture. Grenoble, France, Paper A-3- Introduction. (1972). (A).
- 82 HILL, H. and RUDGE, A. J. - British Patent 778-248 (1957).
- 83 DAVIES, A. - British Patent 925-870 (1963).
- 84 KELLY, R. C. and CLARK, W. E. (Editors) - USAEC Report TID 4100 SUPPL. 42, CAPE-55 (1967) a
- 85 KELLY, R. C. and CLARK, W. E. (Editors) - USAEC Report TID 4100 SUPPL. 45, CAPE-486 (1968) (a)
- 86 KATZ, S.; MONTILLON, G. H.; LEE, T.; FINLEY, J. J. and HERTZ, M. R. - USAEC Report K-1213 (1955).
- 87 DOWNING, R. C.; BENNING, A. F.; DOWNING, F. B.; MC HARNES, R. D.; RICHARDS, M. K. and TOMKOWIT, T. W. - Ind. Engng. Chem. 39(3): 259-62 (1947).
- 88 KELLY, R. C. and CLARK, W. E. (Editors) - USAEC Report TID 4100 SUPPL. 42. CAPE 1550 (1967).
- 89 ROGAN, H. - IAEA, Study Group Meeting on the Facilities and Technology Needed for Nuclear Fuel Manufacture. Grenoble, France, Paper A3. (1972). B

- 90 NEUMARK, H. R. and SIEGMUND, J. M. - Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9 (KIRK, R. E. and OTHMER, D. F., Editors). Interscience Encyclopedia INC., New York. (1966).
- 91 DOWNING, R. C. - USAEC Report M-875 (1944).
- 92 OSBORNE, S. C. - U.S. Patent 2.562.150 (1951).
- 93 POWELL, G. A.; CABLE, R. E. and HENDERSON, W. K. - Ind. Engng. Chem. 52(7): 42A-44A. (1960).
- 94 CABLE, R. E.; GOODE, W.; HENDERSON, W. K. and MONTILLON, G. H. - U.S. Patent 3.041.266 (1962).
- 95 GIFFEL, S and VALLET - USAEC Report TID-24014 (a) (1956).
- 96 GIFFEL, S and VALLET - USAEC Report TID-24015 (B) (1956).
- 97 HENDERSON, W. K.; GOODE, W.B.; BERNSTEIN, S. and TULLOS, E.J. - USAEC Report KY-399. (1962).
- 98 KELLY, R. C. and CLARK, W. E. (editors) - USAEC Report TID 4100 SUPPL.44, CAPE -1247 (1968).
- 99 MCGUFFEY, J. R.; PALZELLE, R. and MULDREW, W. E. - Ind Engn Chem. 54(5): 46-50 (1962).
- 100 KATZ, S.; MONTILLON, G. H.; LEE, T.; FINLEY, J. J. and HERTZ, M. R. - USAEC Report K-1213 (1955).
- 101 UNION CARBIDE CORPORATION - USAEC Report KY-F-93 (1968).

- 102 SIEGMUND, J. M. - Chem. Engng. Prog. 63(6):88-92 (1967).
- 103 NEUMARK, H. R. AND SIEGMUND, J. M. - U.S. Patent 2.927.438 (1960).
- 104 NAVRATIL, J. D. - USAEC Report RFP-1200 (1968).
- 105 SCHMIDT, H. W. - NASASP -3037 (1967).
- 106 LANDAU, R. and ROSEN, R. - Ind. Engng. chem. 40 (8): 1889-93 (1948).
- 107 LIIMATAINEN, R. C. and LEVENSON, M. - Argonne National Laboratory Report ANL- 5015 (1953).
- 108 LIIMATAINEN, R. C. and MECHAN, W. J. - Argonne National Laboratory Report ANL - 5429 (1955).
- 109 SMITH, R. C. - USAEC Report TID-7551:26-27 (1957).
- 110 MILFORD, R. P. - Ind. Engng. chem. 50(2):187-91 (1958).
- 111 CAMOZZO, G. and PIZZINI, S. - Energia Nucl. 7(12):849-61 (1960).
- 112 RUCH, J .B. - USAEC Report CF-60-4-38 (1960).
- 113 COMPTON, J. D. - USAEC Report A-3513 (1946).
- 114 LANDAU, R. and ROSEN, R. - Preparation Properties and Technology of Fluorine and Argonic Fluoro Components (Slessor, C. and Schrom. S.R., Editors) Chap. 7, McGraw-Hill, New York. (1951).
- 115 LONG, G. - UK Report AERE - C/M - 260 (1955).

- 116 SCHMIDT, H. W. - NASA - M-1-27-59-E (1959).
- 117 HOUSTON, N. W. - USAEC Report GAT-T-819 (1960).
- 118 DOVRATIL, J. D. - USAEC Report RFP-1200 (1968).
- 119 PULLEY, H. and HARRYS, R.L. - USAEC Report KY-638 (1972).
- 120 SCHMITT, C. R. - USAEC Report K-892 (1952).
- 121 SMILEY, S. H. and SCHMITT, C. R. - Ind. Engng. Chem. 46: 244-7 (1954).
- 122 MOLYNEUX, F. - Aust. Chem. Processing Engng. 23(2):32-9 (1970).
- 123 REILLEY, V. J. - USAEC Report CF-51-12-50 (1951).
- 124 GILBERT, N., HOBBS, I.A. and SANDBERG, W.D. Chem. Engng. Prog. 49(3):120-8 (1953).
- 125 WATSON, J. S. - USAEC Report CF-57-3-43 (1957).
- 126 RAVENSCROFT, A. W. and RUDGE, A. J. - BRITISH Patent 825.185 (1959).
- 127 FRONING, J. F., RICHARDS, M. K., STRICKLIN, T. W. and TURNBULL, S. G. - Ind. Engng. Chem. 39(3):275-78 (1947).
- 128 PORTER, R. W. - CHEM. ENGG. 55(4):102-105. (1948).
- 129 TYNER, M. - USAEC Report: CF-58-9-69 (1958).

- 130 ALLIED CHEMICAL CORPORATION - TA-8541 (1961).
- 131 LEECH, H. R. - Research 5:, 108-15 (1952).
- 132 CALCOTT, W. S. USAEC Report A-748 (1943).
- 133 DYKSTRA, J. and PARIS, W. C. - USAEC Report K-1428 (1959).
- 134 WADA, H. - Ind. Engng. Chem. 53(11):86A (1961).
- 135 WATANABE, N., INOVE, M. and YOSHIZAWA, S. - J. Electrochem. Soc. Jopon 31 (3): 113-17 (1963) (a).
- 136 HOWELL, W. N. and HILL, H. - British Patent 642.812 (1950).
- 137 STUART, K. E. and OSBORNE, S. G. - U.S. Patent 2.544,285 (1951).
- 138 SIMONS, R. E., ROSSMASSKER, W. R., HOSKINS, C. W. and JOHNSTON, R. A. - USAEC Report KY-191 (1956).
- 139 GALL, J. F. and MILLER, H. C. - Ind. Engng. Chem. 39(3): 262-66 (1947).
- 140 BENNING, A. F., MC HARNES, R. C., RICHARDS, M. K. and FELDMANN, G. W. - U.S. Patent 2.550.445 (1951).
- 141 MURRAY, R. L., OSBORNE, S. G. and KIRCHER, M. S. - Ind. Engng. Chem. 39(3):249-54 (1947).
- 142 CLARK, B. W. - USAEC Report KY-326 (1960).
- 143 BARNETT, O. T. - FILLER METALS FOR JOINING, Reinhold Publishing Corporation, New York. (1959).

- 144 PHILLIPS, A. L. (Ed.) - Welding Handbook, 4th Edition, Section 4, Cleaver Hume Press. London (1961).
- 145 EDWARDS, W. T. - FIRST International Congress on Metallic Corrosion (Kenworthy, L., Editors) Section 9, pp. 437-48, Butterworths, London (1961).
- 146 CHILENKAS, A. A. and GUNDERSON, G. E. - USAEC Report ANL-6979 (1965).
- 147 SMILEY, S H. - USAEC Report K-L-1780 (1965).
- 148 SMILEY, S. H. , BRATER, D. C. and PASHLEY, J. H. - USAEC Report K-1669 (1966).
- 149 MC GRAW, G. - Henry Wiggin and Co. Publication No. 3314 - Hereford, London (1967).
- 150 HENRY WIGGIN and Co. - Publication 3367c. Hereford, London (1971).
- 151 THORNTON, D. P. - Chem. Engng. 77(15):108-112 (1970).
- 152 LANDAU, R. , and ROSEN, R. - Eng. Engng. Chem. 40(8): 31889-93 (1948).
- 153 MURRAY, R. L., STUART, K. E. and OSBORNE, S. G. - USEC Report A-2919 (1946).
- 154 LEECH, H. R. - Quart. Rev. Chem. Soc. 3:22 (1949).-

- 155 RING, R. J. - A review of Fluorine Cells and Fluorine Production Facilities. - (Aust. Atom. Energ. Com. Res. Est.), (AAEC/E-281), 140(1973).
- 156 American Society for Testing and Materials - Annual book of ASTM Standards - C 611 - 69 - Part 17 , p. 577 - 580 (1980).
- 157 American Society for Testing and Materials - Annual book of ASTM Standards - C 565 - 78 - Part 17 , p. 466 - 470 (1980).
- 158 American Society for Testing and Materials - Annual book of ASTM Standards - C 651 - 70 - Part 17 , p. 647 - 649 (1980).
- 159 American Society for Testing and Materials - Annual book of ASTM Standards - C 695 - 75 - Part 17 , p. 700 - 701 (1980).
- 160 American Society for Testing and Materials - Annual book of ASTM Standards - C 577 - 68 - Part 17 , p. 530 - 533 (1980).
- 161 American Society for Testing and Materials - Annual book of ASTM Standards - C 559 - 79 - Part 17 , p. 450 - 451 (1980).
- 162 Determinação do teor de ácido fluorídrico em bifluoreto de potássio."- Procedimento IPEN - QI -, P. 01 - 03 (073).
- 163 DETERMINAÇÃO DE CARBONO E ENXOFRE EM AÇOS - Procedimento IPEN - QI - 033 - P. 01/05.
- 164 PARISOT, J. et ALBERT, P.- Les Matériaux dans L' Industrie Chimique - Carbones amorphes, graphites - Techniques de L'Ingenieur Chimie , Génie Chimique, P. J 4510 - 2.
- 165 CAILLAUX, Z. S., NEVES, M. C. G. P., SADER, M. S. - ESTUDOS DE GRAFITA ARTIFICIAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS - X.- P 25-31.

- 166 Procedimento interno do Laboratório de Petróleo da UNICAMP/ S.P.
- 167 Determinação do teor de H₂O no HF/eletrólito, pelo método Karl fischer, Part 3 - NORMA BS 5365 : Part 3 : 1979 / ISO 3699 - 1976.
- 168 NOVAK, D. M. and HOUGH, P. T. - UNUSUAL INHIBITION EFFECTS IN THE F₂ - J. Electroanalytical Chem. Vol. 144 , p. 121 - 133 (1983)
- 169 HANDBOOK - Metal Properties p - 317.
- 170 RUDGE, A. J. - Chemistry and Industry, April 16, P. 248 (1969).
- 171 ABRÃO, A.; IKUTA, A.; WIRKNER, F. M. ; SILVA, F. P. - Produção de flúor elementar no IPEN. Situação atual no Brasil e perspectivas futuras- abril (1981).
- 172 OTHMER, K. - Encyclopedia of Chemical Technology - second Edition- P. 506-526
- 173 LANDAU, R. And ROSEN, R. - Industrial handling of flúorine - industrial Engineering Chemistry, march, Vol. 39, N^o 3 , P.281 - 285(1947).
- 174 GORDON, J. And HOLLOWOY, F. L. - General Chemical division Allied Chemical Corp. - Handling gaseous fluorine and chlorine trifluoride in the laboratory industrial and Engineering Chemistry - may, vol. 52, N^o 5, P. 63 A- 66 A (1960).
- 175 FRANÇA, Jr., J. M. - "Usina Piloto de Purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica"- Publ. IEA N^o 277, outubro (1972),

- 176 FRANÇA, Jr., J. M. - Unidade Piloto de tetrafluoreto de urânio pelo processo de "Leito Movei" em operação no IEA - Publ. IEA Nº 381, janeiro (1975).
- 177 ABRÃO, A. - O ciclo do urânio no IPEN - Publ. IPEN - pub - 398, Set..(1994).
- 178 "DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS EM GRAFITA" - Procedimento IPEN - QI - 007 , p. 01 - 11.