



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO TECNOLÓGICO DO REPROCESSAMENTO
ELETROQUÍMICO DE COMBUSTÍVEIS DE URÂNIO EM
MEIO DE CLORETOS FUNDIDOS**

DAMARIS FERNANDES

**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. Marcelo Linardi**

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO TECNOLÓGICO DO REPROCESSAMENTO
ELETROQUÍMICO DE COMBUSTÍVEIS DE URÂNIO EM MEIO
DE CLORETO FUNDIDOS**

DAMARIS FERNANDES



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

Orientador:
Dr. Marcelo Linardi

São Paulo
2002

**Aos meus pais,
Gabriel Fernandes Neto e
Maria de Lourdes Fernandes.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar esta pesquisa; Ao Dr. Marcelo Linardi pela orientação, confiança e apoio durante este trabalho; aos meus pais, pelo incentivo, colaboração e compreensão; a Msc. Eng^a. Cristiane Dias pelas sugestões, por seu apoio e amizade; ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro recebido; aos engenheiros e técnicos das oficinas do IPEN, do Instituto de Estudos Avançados do Centro Técnico Aeroespacial e da empresa Laborglass pela colaboração na confecção dos aparatos necessários para a montagem experimental; ao Laboratório de Análise Térmica do IPEN pelas Análises Térmicas; ao Laboratório de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – Centro Experimental Aramar pelas análises de Espectrometria de Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua, Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma, Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise por Energia Dispersiva de Raios-X; a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

TECHNOLOGICAL STUDY OF ELECTROCHEMICAL URANIUM FUEL REPROCESSING IN FUSED CHLORIDE BATH

Damaris Fernandes

ABSTRACT

This study is applied to metallic fuels recycling, concerning advanced reactor concept, which was proposed and tested in LMR type reactors.

Conditions for electrochemical non-irradiated uranium fuel reprocessing in fused chloride bath in laboratorial scale were established. Experimental procedures and parameters for dehydration treatment of LiCl-KCl eutectic mixture and for electrochemical study of U^{3+}/U system in LiCl-KCl were developed and optimized.

In the voltammetric studies many working electrodes were tested. As auxiliary electrodes, graphite and stainless steels crucibles were verified, with no significant impurities inclusions in the system. Ag/AgCl in Al_2O_3 with 1 w% in AgCl were used as reference electrode.

The experimental set up developed for electrolyte treatment as well as for the study of the system U^{3+}/U in LiCl-KCl showed to be adequate and efficient.

Thermogravimetric Techniques, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectrometry and cyclic voltammetry showed an efficient dehydration method by using HCl gas and than argon flux for 12 h.

Scanning Electron Microscopy, with Energy Dispersive X-Ray Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry and DC Arc Emission Spectrometry detected the presence of uranium in the cadmium phase. X-ray Diffraction and also Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry and DC Arc Emission Spectrometry were used for uranium detection in the salt phase.

The obtained results for the system U^{3+}/U in LiCl-KCl showed the viability of the electrochemical reprocessing process based on the IFR advanced fuel cycle.

ESTUDO TECNOLÓGICO DO REPROCESSAMENTO ELETROQUÍMICO DE COMBUSTÍVEIS DE URÂNIO EM MEIO DE CLORETOS FUNDIDOS

Damaris Fernandes

RESUMO

Este estudo se aplica à reciclagem de combustíveis nucleares metálicos, inserida no conceito de reator avançado, proposta e testada em reatores do tipo LMR.

Foram estabelecidas as condições necessárias para o reprocessamento eletroquímico de combustíveis de urânio não irradiados em meio de cloretos fundidos, em escala laboratorial. Foram desenvolvidos e otimizados parâmetros e procedimentos experimentais para o tratamento de desidratação da mistura eutética LiCl-KCl e para o estudo eletroquímico do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl.

Nos estudos voltamétricos destes sistemas foram testados diversos eletrodos de trabalho. Como eletrodos auxiliares foram avaliados cadinhos de grafita e aço inoxidável 316L, que não introduziu quantidades significativas de contaminantes, e como eletrodo de referência utilizou-se Ag/AgCl na concentração de 1% em massa de AgCl.

As montagens experimentais desenvolvidas para o tratamento de desidratação da mistura eutética LiCl-KCl e para o estudo eletroquímico do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl mostraram-se adequadas e eficientes para os fins desejados.

Os resultados obtidos pelas análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura com análise por energia dispersiva de raios-x e voltametria cíclica mostraram que um tratamento de desidratação eficiente deve ser conduzido sob fluxo de HCl, seguido de arraste de argônio por um tempo de 12 horas.

A presença do urânio dissolvido na piscina de cádmio foi confirmada pelas análises de microscopia eletrônica de varredura com análise por energia dispersiva de raios-x e pelas análises de espectrometria de emissão óptica. Na fase do sal a presença do urânio foi confirmada através de três técnicas: Difração de Raios-X e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma e Espectrometria de Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua.

Os resultados obtidos para o sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl mostraram a viabilidade do reprocessamento eletroquímico baseado no ciclo do combustível avançado IFR.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO	01
1.1	Objetivos	06
CAPÍTULO 2	REPROCESSAMENTO ELETROQUÍMICO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR	07
2.1	Eletrólito Suporte	12
CAPÍTULO 3	TÉCNICAS ANALÍTICAS	18
3.1	Voltametria Cíclica	18
3.2	Análise Térmica Simultânea	21
3.2.1	TG – Termogravimetria	21
3.2.2	DTA – Análise Térmica Diferencial	21
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	22
3.4	Difração de Raios-X	24
3.5	Espectrometria de Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua (DCArc-OES) e com Plasma (ICP-OES)	25
CAPÍTULO 4	DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E DISCUSSÕES	27
4.1	Sistema de Atmosfera Inerte	27
4.2	Sistema de Purificação de Gases	29
4.2.1	Sistema de Purificação de Argônio e de Alívio de Pressão	29
4.2.2	Sistema de Purificação de Cloreto de Hidrogênio	31
4.3	Sistema de Tratamento de Gases Efluentes, de Exaustão e Proteção da Bomba de Vácuo	32
4.4	Células de Desidratação do Eletrólito	33
4.4.1	Célula 1 de Desidratação do Eletrólito	33
4.4.2	Célula 2 de Desidratação do Eletrólito	35
4.4.3	Célula 3 de Desidratação do Eletrólito	37

4.5	Célula Eletrolítica	40
4.6	Sistema de Aquecimento da Célula Eletrolítica	42
4.7	Cadinho	44
4.8	Suportes para Fixação dos Eletrodos	45
4.9	Eletrodos	46
4.10	Estruturação da Montagem Experimental	48
4.10.1	Sistema de Desidratação do Eletrólito	48
4.10.2	Sistema Eletroquímico	49
CAPÍTULO 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL		52
5.1	Desidratação da Mistura Eutética LiCl-KCl	52
5.2	Estudo Eletroquímico da Mistura Eutética LiCl-KCl	53
5.3	Estudo do Sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl	54
CAPÍTULO 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES		56
6.1	Análises Térmicas do Eletrólito Suporte	56
6.1.1	Análises Térmicas do LiCl	56
6.1.2	Análises Térmicas do KCl	57
6.1.3	Análises Térmicas da Mistura Eutética Hidratada	58
6.1.4	Análises Térmicas da Mistura Eutética Desidratada	59
6.1.5	Seleção do Tratamento de Desidratação do Eletrólito	64
6.2	Estudo Voltamétrico do sistema LiCl-KCl	66
6.2.1	Estudo Voltamétrico do Eletrólito Suporte empregando o arranjo A	67
6.2.2	Estudo Voltamétrico do Eletrólito Suporte empregando o arranjo B	69
6.2.3	Estudo Voltamétrico do Eletrólito suporte empregando o arranjo C	71
6.2.4	Estudo Voltamétrico do Eletrólito suporte empregando o arranjo D	73
6.2.5	Estudo Voltamétrico do Eletrólito suporte empregando o arranjo E	75
6.2.6	Estudo Voltamétrico do Eletrólito suporte empregando o arranjo F	76
6.3	Estudo do Sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl	77
CAPÍTULO 7 CONCLUSÕES		86
CAPÍTULO 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema do ciclo do combustível tipo metálico em reatores rápidos regeneradores refrigerados a metal líquido – LMR. Conceito de Reator Integrado.	04
Figura 2.1	Esquema simplificado do sistema para o reprocessamento do combustível metálico.	10
Figura 2.2.1	Diagrama de fases do sistema LiCl-KCl.	13
Figura 3.1.1	Variação do potencial aplicado em função do tempo.	19
Figura 3.1.2	Voltamograma cíclico típico.	20
Figura 4.1.1	Desenho esquemático do sistema de atmosfera inerte.	28
Figura 4.2.1.1	Desenho esquemático do sistema de purificação de Ar.	30
Figura 4.2.1.2	Desenho esquemático do sistema de alívio de pressão.	30
Figura 4.2.2.1	Desenho esquemático do sistema de purificação do HCl.	31
Figura 4.3.1	Desenho esquemático do sistema de tratamento de gases efluentes.	32
Figura 4.4.1.1	Desenho esquemático da célula 1 de desidratação do eletrólito.	34
Figura 4.4.2.1	Desenho esquemático da célula 2 de desidratação do eletrólito.	35
Figura 4.4.3.1	Desenho esquemático da célula 3 de desidratação do eletrólito.	37
Figura 4.4.3.2	Vista da célula de desidratação 3 do eletrólito.	38
Figura 4.4.3.3	Vista da célula 3 de desidratação do eletrólito e do sistema de aquecimento.	38
Figura 4.5.1	Desenho esquemático da célula eletrolítica.	40

Figura 4.5.2	Vista da célula eletrolítica.	41
Figura 4.5.3	Vista do forno tubular.	41
Figura 4.6.1	Desenho esquemático do tubo refratário.	42
Figura 4.7.1	Vista de um cadinho confeccionado em aço inoxidável AISI 316L.	44
Figura 4.8.1	Desenho esquemático dos suportes para fixação do eletrodo.	45
Figura 4.8.2	Desenho esquemático da haste condutora.	45
Figura 4.9.1	Desenho esquemático do eletrodo de referência Ag/AgCl.	48
Figura 4.10.1.1	Desenho esquemático do sistema de desidratação do eletrólito.	49
Figura 4.10.2.1	Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios eletroquímicos.	50
Figura 4.10.2.2	Vista do aparato experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos.	51
Figura 6.1.1.1	Curvas TG e DTA do LiCl.	57
Figura 6.1.2.1	Curvas TG e DTA do KCl.	58
Figura 6.1.3.1	Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl hidratada.	59
Figura 6.1.4.1	Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl após tratamento de desidratação sem injeção de HCl.	60
Figura 6.1.4.2	Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl após tratamento de desidratação com arraste final de argônio por 3 horas.	61
Figura 6.1.4.3	Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl após tratamento de desidratação sob vácuo moderado.	62
Figura 6.1.4.4	Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl após tratamento de desidratação com arraste final de argônio por 12 horas.	63

Figura 6.2.1.1	Voltamogramas a 500°C, com eletrodo de trabalho de molibdênio (área = 0,48 cm ²) em LiCl-KCl e velocidades de varredura catódica de 5, 20 e 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,45V→+0,80V→0V. Sensibilidade 1A.	67
Figura 6.2.1.2	Diagrama de fases para o sistema K-Mo.	68
Figura 6.2.1.3	Diagrama de fases para o sistema Li-Mo.	69
Figura 6.2.2.1	Voltamograma a 500°C, com eletrodo de trabalho de platina (área = 0,24 cm ²) em LiCl-KCl e velocidade de varredura catódica de 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,5V→+0,3V→0V. Sensibilidade 1A.	70
Figura 6.2.3.2	Diagrama de fases para o sistema Li-Pt.	71
Figura 6.2.3.1	Voltamogramas a 500°C, com eletrodo de trabalho de cobre (área = 0,73 cm ²) em LiCl-KCl e velocidades de varredura catódica de 5, 20 e 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,30V→+0,15V→0V. Sensibilidade 1A.	72
Figura 6.2.3.2	Diagrama de fases para o sistema Cu-Pt.	73
Figura 6.2.4.1	Voltamogramas a 500°C, com eletrodo de trabalho de aço inoxidável AISI 316 (área = 0,48 cm ²) em LiCl-KCl e velocidades de varredura catódica de 20, 50 e 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,15V→+0,10V→0V. Sensibilidade 1 A.	74
Figura 6.2.5.1	Voltamogramas a 500°C, com eletrodo de trabalho de molibdênio (área = 0,48 cm ²) em LiCl-KCl e velocidades de varredura catódica de 5, 20 e 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,25V→+0,90V→0V. Sensibilidade 1A.	75
Figura 6.2.6.1	Voltamogramas a 500°C, com eletrodo de trabalho de aço inoxidável AISI 316 (área = 0,48 cm ²) em LiCl-KCl e velocidades de varredura catódica de 5, 20 e 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,20V→+0,35V→0V. Sensibilidade 1A.	77

Figura 6.3.1	Voltamogramas a 500°C do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl ; eletrodo de referência Ag/AgCl (1wt%AgCl); eletrodo de trabalho aço inoxidável AISI 316L (área = 0,48 cm ²) e velocidades de varredura catódica de 5, 10 e 20mV/s. Ciclo: 0V→-2,50V→0V. Sensibilidade 1A.	78
Figura 6.3.2	Difratograma da amostra retirada da fase do cádmio do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl.	79
Figura 6.3.3	Difratograma da amostra retirada da fase do sal do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl.	80
Figura 6.3.4	Análise de microscopia eletrônica de varredura em uma área menor possível da superfície da amostra retirada na fase do cádmio do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl. Aumento de 878 vezes.	81
Figura 6.3.5	Análise por energia dispersiva de raios-x em uma área menor possível da superfície da amostra retirada na fase do cádmio do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl.	82
Figura 6.3.6	Análise de microscopia eletrônica de varredura em uma área da superfície da amostra retirada na fase do cádmio do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl. Aumento de 219 vezes.	82
Figura 6.3.7	Análise por energia dispersiva de raios-x em uma área mais abrangente da superfície da amostra retirada na fase do cádmio do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl.	83
Figura 6.3.8	Análise de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra retirada na fase do sal do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl. Aumento de 449 vezes.	84
Figura 6.3.9	Análise por energia dispersiva de raios-x em uma área da superfície da amostra retirada na fase do sal do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Consumo de urânio para a geração de 1GW/ano de eletricidade em LWR, com e sem reprocessamento, e em LMR. Fonte: Nuclear Fuel Cycle Evaluation Program., IAEA, Vienna, 1980.	02
Tabela 2.1	Energia de Formação de Cloretos, incluindo os cloretos dos produtos de fissão mais típicos. (kcal/mol de cloreto a 775 K).	11
Tabela 2.2.1	Comparação entre os pontos de fusão do LiCl-KCl e outros sais.	12
Tabela 2.2.2	Comparação entre as propriedades físicas da água e da mistura eutética LiCl-KCl.	14
Tabela 3	Dimensões e Energias de Hidratação dos íons positivos de metais alcalinos.	15
Tabela 4.9.1	Características dos eletrodos de trabalho.	46
Tabela 4.9.2	Escala de potenciais padrão de redução (V) em relação ao par Ag^+/Ag (fração molar $x = 0,01$).	47
Tabela 6.2.1	Descrição dos arranjos empregados no estudo voltamétrico do eletrólito suporte.	66
Tabela 6.3.1	Resultados das análises das amostras retiradas do banho U^{3+}/U em LiCl-KCl, obtidos por ICP-OES e DCArc-OES.	85

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O ciclo do combustível nuclear tipo óxido, no qual operam os Reatores a Água Leve – LWR, está bem estabelecido tecnologicamente e vem sendo utilizado, em grande escala, por vários países. Muita experiência foi acumulada com esta tecnologia, resultando em uma grande confiança operacional deste ciclo [1].

Entretanto, o sistema de LWR em operação hoje não é regenerador, por isso não otimiza a utilização das reservas disponíveis de matéria prima nuclear. Este fato limita a utilização deste sistema até o esgotamento das reservas uraníferas, que deve ocorrer, segundo estimativas, em um futuro próximo. Por outro lado, tem-se em sistemas de Reatores Rápidos Regeneradores Refrigerados por Metal Líquido – LMR a otimização da utilização das reservas de urânio, com estimativas de produção de energia de várias centenas de anos. Um maior ou menor aproveitamento destas reservas depende da opção ou não pela reciclagem dos materiais físséis e férteis no ciclo do combustível.

Uma análise comparativa do aproveitamento das reservas uraníferas em LWR, sem e com reprocessamento do combustível, e em LMR é mostrada na Tabela 1.1 [2].

Tabela 1.1: Consumo de urânio para a geração de 1GWe/ano de eletricidade em LWR, com e sem reprocessamento, e em LMR. Fonte: Nuclear Fuel Cycle Evaluation Program, IAEA, Vienna, 1980.

Tipo de reator e estratégia	Consumo de urânio natural	Perdas	Reciclável
LWR sem reprocessamento	205 t	168 t U-empobrecido 35 t U-combustível 1,2 t produtos de fissão 0,3 t plutônio	0
LWR com reprocessamento	120 t	107 t U-empobrecido 1,2 t produtos de fissão	12 t U-combustível 0,1 t plutônio
LMR	1,5 t U-natural ou U-empobrecido	1,0 t produtos de fissão	0,3 t plutônio

Para a geração de 1 GWe/ano de eletricidade são necessários, para um LWR sem reciclagem, 205 toneladas de urânio natural, onde 99,5% serão rejeitos, pois as 168 toneladas de urânio empobrecido não poderão ser reutilizadas neste tipo de reator. Observa-se que há uma redução no consumo de urânio em 40% com o reprocessamento do combustível baseado num processo químico de extração por solventes, denominado Purex [3,4]. Entretanto, verifica-se ainda uma perda de 107 toneladas de urânio empobrecido, que serão rejeitos em sistemas de reatores tipo LWR.

A situação muda drasticamente quando se utiliza o sistema de reatores tipo LMR, que consome, para a mesma quantidade de energia gerada, apenas 1,5 toneladas de urânio natural. Além disso, o urânio natural pode ser substituído pelo urânio empobrecido proveniente de sistemas LWR, que está disponível em grandes quantidades. O ganho na regeneração de aproximadamente 300kg de plutônio por GWe/ano pode ser acumulado para alimentar outras usinas LMR. Somente os produtos de fissão são rejeitos. Melhora-se, portanto a eficiência do combustível em um fator de aproximadamente 100 [2].

Em reatores LMR [5], que possuem um alto grau de segurança passiva devido ao uso de combustível metálico, uma liga composta por urânio, 10% em peso de zircônio e aproximadamente 15% em peso de plutônio com revestimento de aço inoxidável [6], possibilita-se a reciclagem do combustível queimado por reprocessamento eletroquímico em banho de sais fundidos. Neste ciclo, os radionuclídeos transurânicos de meia vida longa são reincorporados ao combustível reciclado e queimados novamente no reator rápido, já que não há necessidade de um combustível com um alto grau de descontaminação. Assim, os reatores LMR funcionam como queimadores de actinídeos, reduzindo-se, portanto, o risco biológico de um milhão para algumas centenas de anos [7].

O melhor aproveitamento das reservas de urânio e a queima de actinídeos não são as únicas vantagens de sistemas de reatores LMR. Na operação plena do sistema LMR tem-se uma simplificação global do ciclo do combustível, eliminando-se algumas etapas como: enriquecimento isotópico, conversão de UF_4 a UF_6 , fabricação das pastilhas de UO_2 e reconversão de nitrato de urânio em óxido de urânio [8]. Outra característica importante é que, neste sistema, pode-se atingir maiores valores de queima do combustível ($\sim 100 MWdia/kg$) em relação aos Reatores a Água Leve – LWR ($\sim 40 MWdia/kg$), o que influi diretamente nos custos do ciclo do combustível como um todo [1].

Todas estas vantagens resultam em uma maior aceitação pública da energia nuclear e torna competitiva a geração de eletricidade em sistemas LMR. As tecnologias do ciclo do combustível metálico e do reprocessamento pirometalúrgico foram testadas e comprovadas no Argonne National Laboratory – ANL, dentro do programa, iniciado em 1984, do Integral Fast Reactor – IFR – Reator Rápido Integral [8].

O LMR é um reator tipo piscina, refrigerado com sódio líquido. As operações do ciclo do combustível tipo metálico em reatores rápidos regeneradores refrigerados a metal líquido - Conceito Reator Integrado estão ilustradas na Figura 1.

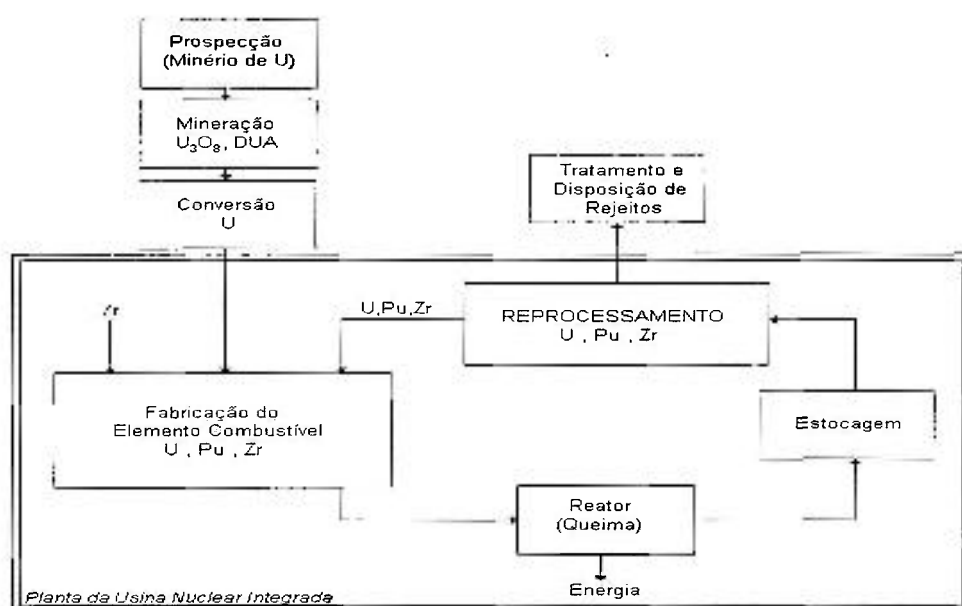


Figura 1: Esquema do ciclo do combustível tipo metálico em reatores rápidos regeneradores refrigerados a metal líquido - LMR. Conceito de Reator Integrado [9].

Neste tipo de reator, onde as instalações do ciclo do combustível são integradas ao sítio do reator, os novos elementos combustíveis são processados e refabricados no próprio local da instalação, eliminando a necessidade de armazenamento dos elementos gastos por tempo indeterminado e o transporte de materiais radioativos por grandes distâncias, diminuindo drasticamente o problema do gerenciamento de rejeitos de alta atividade.

Uma das etapas do ciclo do combustível do IFR é o reprocessamento do combustível metálico queimado, que utiliza um sistema compacto e de baixo custo para a recuperação de urânio metálico.

O reprocessamento pirometalúrgico tornou-se viável somente com a constatação de que o eletrorefino, útil em outras aplicações, poderia ser adaptado ao reprocessamento do combustível metálico [10].

O reprocessamento eletroquímico de urânio em meio de cloretos fundidos tem vantagens potenciais sobre as tecnologias mais tradicionais, como o processo PUREX, que apresenta um alto custo de instalação e operação e gera um grande volume de rejeitos radioativos.

O processo eletroquímico para a recuperação de urânio na forma metálica, emprega como ânodo uma piscina de cádmio metálico, como cátodo um eletrodo de aço inoxidável AISI 316L e o eletrólito é uma mistura eutética (41mol%LiCl + 59mol%KCl), a uma temperatura de trabalho de 500°C [11].

Para este processo ocorrer de maneira satisfatória, observou-se que, como eletrólito, os cloretos de metais alcalinos oferecem ótimas propriedades. Portanto o eletrólito empregado no processo de recuperação do urânio é a mistura eutética LiCl-KCl, tendo em vista uma baixa temperatura de fusão em comparação a outras misturas geralmente empregadas como eletrólitos[12].

A temperatura de fusão de 352°C da mistura eutética LiCl-KCl, permite a condução da etapa eletroquímica em cadinho de aço inoxidável AISI 316L, mantendo a integridade necessária à segurança do manuseio de materiais radioativos, evitando-se o emprego de materiais cerâmicos frágeis.

Como desvantagem, há a dificuldade de remoção da umidade do sal, principalmente devido ao LiCl, que é altamente higroscópico [13]. O tratamento é realizado através de trabalhosos e demorados processos de desidratação [14-19], visando a purificação do eletrólito para que no processo de recuperação do urânio não ocorram reações competitivas com a etapa eletroquímica[20]. Este fato interfere diretamente na tecnologia do processo.

1.1 OBJETIVOS

Devido ao caráter fortemente tecnológico do processo de reciclagem de combustíveis metálicos irradiados em cloretos fundidos, faz-se necessário um cuidadoso estudo tecnológico em bancada laboratorial do processo descrito, inserido no conceito de reator rápido avançado com combustível metálico.

Assim, o objetivo principal deste trabalho é estabelecer as condições tecnológicas necessárias para o reprocessamento eletroquímico de combustíveis de urânio não irradiado em meio de cloretos fundidos, através da otimização de parâmetros e desenvolvimento de procedimentos experimentais necessários para os processos de desidratação da mistura eutética LiCl-KCl e para o estudo eletroquímico do sistema LiCl-KCl e do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl, empregando a técnica da Voltametria Cíclica.

Este estudo visa dar suporte tecnológico a um futuro planejamento e construção da etapa eletroquímica de uma planta piloto para a reciclagem de urânio em cloretos fundidos.

CAPÍTULO 2

2 REPROCESSAMENTO ELETROQUÍMICO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

No período de 1964 - 1969, uma forma rudimentar de reprocessamento pirometalúrgico e fabricação por injeção em molde do combustível metálico foi demonstrado na Fuel Cycle Facility - FCF, Unidade do Ciclo de Combustível, no complexo das unidades de testes do Experimental Breeder Reactor II, Reator Regenerador Experimental II, no Argonne National Laboratory – ANL [21].

Porém este reprocessamento era inadequado e as perdas eram de elevado percentual, pois o material de revestimento não era processado, ocorrendo somente a recuperação do urânio. O plutônio era deixado para um processo futuro não demonstrado e, mesmo a recuperação do urânio era incompleta, pois os produtos de fissão de metais nobres não eram separados significativamente do urânio [22].

O sucesso do reprocessamento do combustível metálico deveu-se à demonstração no próprio ANL, dentro do programa do Integral Fast Reactor - IFR, Reator Rápido Integral, do que veio a ser conhecido como processo pirometalúrgico. Um processo que poderia ser instalado em uma unidade muito compacta, e operada remotamente para fechar o ciclo do combustível do reator regenerador refrigerado a metal líquido abastecido com elemento combustível metálico [23].

No início de 1984 o Programa do IFR foi iniciado com o objetivo de explorar as propriedades inerentes aos materiais do reator com a finalidade de incorporar tecnologias diferentes das tecnologias nucleares convencionais: combustível metálico, reprocessamento pirometalúrgico baseado no eletrorefino em meio de sais fundidos, novas formas de rejeitos, etc., a fim de atingir características requeridas aos reatores da próxima geração e para se adequar à grande demanda de energia esperada no futuro[24].

O IFR utiliza um reator tipo piscina, refrigerado a metal líquido, que utiliza combustível metálico (U-Pu-Zr) e integra as fases do ciclo do combustível na própria central nuclear, diminuindo assim os riscos radioativos inerentes aos rejeitos[25].

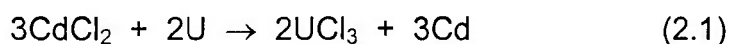
Uma das etapas do ciclo do combustível do IFR, apresentado na Figura 1, é o reprocessamento do combustível metálico queimado, onde os elementos transurânicos de meia vida longa são incorporados ao combustível reciclado[26], diminuindo-se o risco biológico e o volume de rejeitos produzidos, pois o conceito IFR não exige um combustível reprocessado com alto grau de descontaminação.

O processo de recuperação de urânio por reprocessamento eletroquímico em sais fundidos tem vantagens potenciais sobre as abordagens mais tradicionais, como o processo PUREX, que extrai o urânio e o plutônio com o solvente orgânico fosfato de tri-n-butila (TBP) da solução aquosa nítrica com os produtos de fissão. O processo PUREX apresenta um alto custo de instalação e operação e possui um grande inventário químico, gerando um grande volume de rejeitos radioativos, enquanto que o processo de recuperação de urânio através de um sistema eletroquímico é compacto e de baixo custo, além de reduzir o volume de rejeitos.

No processo de eletrorefino realizado no conceito IFR, os elementos combustíveis irradiados, depois de desmantelados, são cortados e colocados em uma cesta para dissolução dentro da célula eletrolítica a 500°C.

Dicloreto de cádmio (CdCl_2) é então adicionado para oxidar os metais alcalinos, alcalinos terrosos e a maioria das terras raras para seus cloretos, que se dissolvem no eletrólito[8].

O urânio para a eletrólise é gerado in-situ pela dissolução do urânio metálico no cádmio líquido [27], e na fase do sal, com a adição de CdCl_2 , segundo a reação 2.1 [20]:



O urânio, plutônio, zircônio e alguns produtos de fissão solúveis distribuem-se entre o eletrólito e o banho de cádmio [28,29]. Os produtos de fissão dos metais nobres também ficam dissolvidos no cádmio [30,31]. O iodo por sua vez, dissolve-se no eletrólito (KCl-LiCl).

Com a passagem de um fluxo de corrente devido à aplicação de um potencial apropriado, pode-se oxidar urânio e plutônio do banho de cádmio para o eletrólito [32]. Ao mesmo tempo U^{3+} é reduzido, do eletrólito, na superfície de um cátodo sólido de aço inoxidável, na forma de dendritas. O plutônio é reduzido, conjuntamente com o urânio, num segundo cátodo de cádmio líquido contido em um cadinho cerâmico suspenso na fase do eletrólito, onde se dissolvem.

Pequenas quantidades de zircônio e os transurânicos também são eletrotransportados, sendo que os últimos seguem o plutônio. O material de encamisamento não é dissolvido, sendo então separado mecanicamente [30,33].

O sistema simplificado para o reprocessamento do combustível metálico é esquematizado na Figura 2.2.

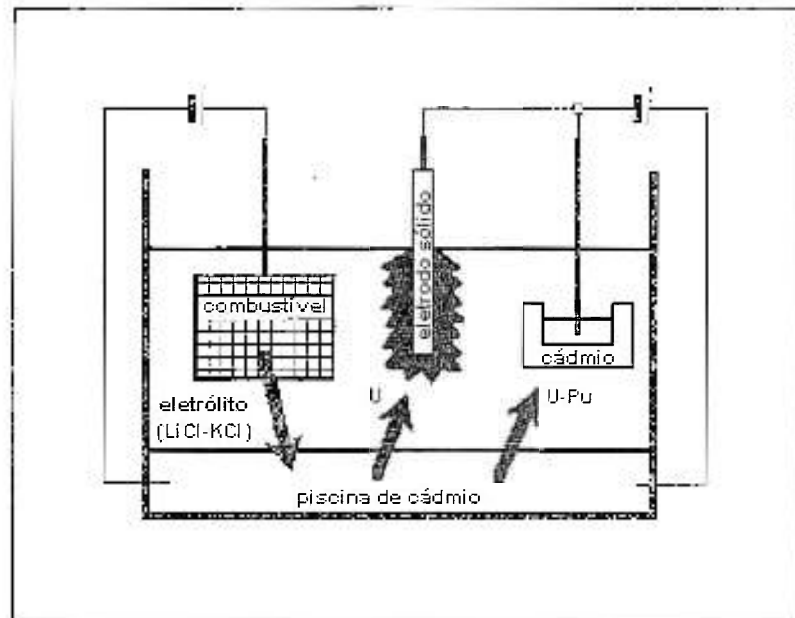


Figura 2.1: Esquema simplificado do sistema para o reprocessamento do combustível metálico [33].

A química do processo de eletrorefino é baseada na relativa facilidade de oxidação dos elementos que compõem o combustível metálico. Isto pode ser verificado a partir dos valores de energia livre de formação dos cloretos destes elementos, como mostra a Tabela 2.1 [8].

Os metais alcalinos e alcalinos terrosos são prontamente oxidados para o sal e outros elementos menos oxidáveis, como os metais nobres, permanecem na forma metálica. Os actínídeos, dependendo do grau de oxidação do sistema, distribuem-se tanto na fase do sal como na fase do cádmio. Os resultados experimentais realizados no IFR indicaram que as terras raras não são depositadas com o urânio; o urânio é essencialmente livre do plutônio e de outros actínídeos[10].

Tabela 2.1 Energia de Formação de Cloretos, incluindo os cloretos dos produtos de fissão mais típicos. (kcal/mol de cloreto a 775 K) [10].

CsCl	-87,8	AmCl ₃	-64*
KCl	-86,7	CmCl ₃	-64*
SrCl ₂	-84,7	PuCl ₃	-62,4
LiCl	-82,5	NpCl ₃	-58*
NaCl	-81,1	UCl ₃	-55,2
LaCl ₃	-70,2	ZrCl ₄	-46,6
PrCl ₃	-69,0	CdCl ₂	-32,3
CeCl ₃	-68,6	FeCl ₂	-29,2
NdCl ₃	-67,9	MoCl ₂	-16,8
YCl ₃	-65,1	TcCl ₃	-11,0

* estimado

No processo do IFR, o urânio pode ser dissolvido das cestas de dissolução anódica para o banho da mistura de cloretos. Alternativamente, o urânio pode ser dissolvido diretamente das cestas de dissolução na piscina de cádmio, configurando a dissolução metalúrgica no banho de cádmio.

O processo da dissolução metalúrgica, empregado neste trabalho, requer um tempo maior, comparando-se com o da dissolução anódica, para eletrotransportar o urânio dissolvido no ânodo de cádmio para o eletrólito e finalmente para o cátodo. Outra desvantagem da dissolução metalúrgica é que quando o combustível é dissolvido a partir do encamisamento de aço inoxidável, o níquel presente em sua composição pode dissolver-se no banho de cádmio. Como o níquel é mais solúvel que o urânio, sua presença reduz a solubilidade do urânio no cádmio. Este fato diminui a concentração de urânio na piscina de cádmio.

Um mandril cilíndrico de aço inoxidável foi testado com sucesso como cátodo sólido. Durante a formação do depósito, a haste do cátodo é submetida a uma rotação e, raspadores localizados na fase do eletrólito limitam o diâmetro total e o comprimento do depósito. Dendritas que crescem além destes limites, são quebradas pelos raspadores e caem na piscina de cádmio, onde se dissolvem, para serem novamente reprocessadas. O material de encamisamento, que não é dissolvido é facilmente removido [5].

Resumindo, o reprocessamento eletroquímico de combustíveis de urânio, baseado no conceito do IFR, emprega como ânodo, uma piscina de cádmio metálico e como cátodo, um eletrodo de aço inoxidável AISI 316L e como eletrólito, uma mistura eutética de cloretos fundidos (LiCl + KCl), a uma temperatura de trabalho de 500°C.

2.1 ELETRÓLITO SUPORTE

Para o reprocessamento eletroquímico de combustíveis de urânio ocorrer de maneira satisfatória, observou-se que, como eletrólito, os cloretos de metais alcalinos oferecem ótimas propriedades, como excelente estabilidade térmica, ampla faixa de potencial entre os limites de decomposição anódica e catódica, boa estabilidade química, alta condutividade e fluidez, grande disponibilidade comercial em componentes com alto grau de pureza, reduzida reatividade química, além de poderem ser usados com uma grande variedade de solutos[12].

O eletrólito empregado no processo de recuperação do urânio é a mistura eutética LiCl-KCl, que além de possuir todas as vantagens inerentes aos sais fundidos, possui temperatura de fusão baixa em comparação a outras misturas geralmente empregadas como eletrólitos. Na Tabela 2.2.1 apresenta-se a comparação entre os pontos de fusão do LiCl-KCl e outros sais.

Tabela 2.2.1 - Comparação entre os pontos de fusão do LiCl-KCl e outros sais [35].

SAL	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)
LiCl + KCl	352
LiF + NaF + KF	459
NaCl + KCl	658

A temperatura de fusão de 352°C da mistura eutética LiCl-KCl, conforme diagrama de fases para o sistema LiCl-KCl [34], apresentado na Figura 2.2.1, permite a condução da etapa eletroquímica em cadinho de aço inoxidável AISI 316L, mantendo a integridade necessária à segurança do manuseio de materiais radioativos e a realização da etapa de desidratação do eletrólito em vidro Pyrex, que tem um custo bem inferior que o Quartzos.

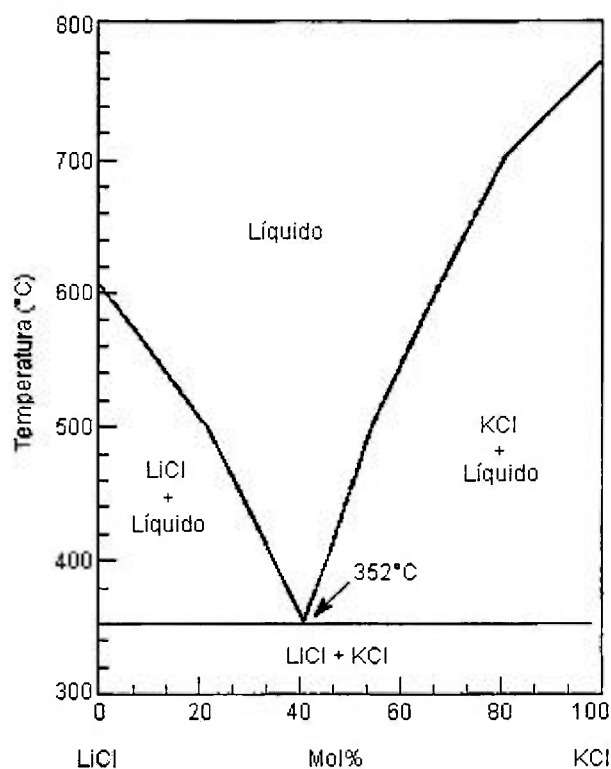


Figura 2.2.1 - Diagrama de Fases do Sistema LiCl-KCl [61].

A maioria dos sais fundidos, a temperaturas próximas do seu ponto de fusão, possui características semelhantes às da água a 25°C. Propriedades físicas como: viscosidade, densidade e tensão superficial apresentam a mesma ordem de grandeza que as da água [35]. A principal diferença entre os sais fundidos e a água é a elevada condutividade elétrica específica dos sais, que é 10^8 vezes maior que a da água. Apresenta-se na Tabela 2.2.2 a comparação entre algumas propriedades da água a 25°C e da mistura eutética LiCl-KCl a 450°C [36].

Tabela 2.2.2 – Comparação entre as propriedades físicas da água e da mistura eutética LiCl+KCl.

Propriedades Físicas	LiCl-KCl (450°C)	Água (25°C)
Densidade (g.cm ⁻³)	1,648	0,997
Condutividade ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1,572	$4 \cdot 10^{-8}$
Viscosidade (cP)	2,44	8,95
Tensão superficial (mN.m ⁻¹)	135,8	72

O eletrólito deve sofrer um rigoroso tratamento para a sua desidratação, tendo em vista a dificuldade de remoção da água de cristalização do LiCl, que é altamente higroscópico e que mesmo em temperaturas elevadas, aproximadamente 1000°C, retém água em sua estrutura [13].

Essa capacidade do LiCl reter água em sua estrutura deve-se ao fato de que quatro moléculas de água dispõem-se tetraedricamente em torno de um íon lítio, $\text{Li}^+(\text{OH}_2)_4$, enquanto que seis moléculas de água dispõem-se octaedricamente em torno de íons mais pesados, tal como o íon de sódio, $\text{Na}^+(\text{OH}_2)_6$.

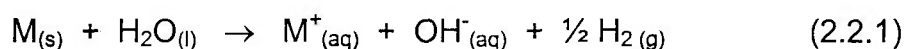
Os íons são ainda hidratados por uma segunda camada de moléculas de água, que é atraída apenas por forças de interação fracas, tipo íon-dipolo. A intensidade destas forças de atração é inversamente proporcional à distância, isto é, ao tamanho do íon metálico. Por isso, a hidratação secundária decresce do Li para o Cs, pois quanto maior é o valor da razão carga/raio maior é o poder de polarização do íon, maior é a sua energia de hidratação, que é uma medida da atração mútua do íon positivo pelas moléculas de água.

Para cada íon positivo, a energia de hidratação fornece uma medida da energia total de ligação entre o íon positivo e todas as moléculas de água que são influenciadas pela sua carga. As dimensões e as energias de hidratação dos íons positivos de metais alcalinos estão expressas na Tabela 3, onde se verifica que essas energias decrescem com o aumento do raio iônico.

Tabela 3: Dimensões e Energias de Hidratação dos íons positivos de metais alcalinos. Os números de hidratação são obtidos medindo a transferência da água numa célula de condutividade [37].

	Raio iônico (Å)	Mobilidade iônica em diluição Infinita	Raio aproximado do íon hidratado (Å)	Número de hidratação aproximado	ΔH Hidratação (kJ mol ⁻¹)
Li ⁺	0,60	33,5	3,40	25,3	-519
Na ⁺	0,95	43,5	2,76	16,6	-406
K ⁺	1,33	64,5	2,32	10,5	-322
Rb ⁺	1,48	67,5	2,28	10,0	-293
Cs ⁺	1,69	68,0	2,28	9,90	-264

A água reage com todos os metais alcalinos para formar o íon do metal alcalino: M⁺, e as bases inorgânicas comuns mais fortes que se conhecem: o íon OH⁻ e gás H₂. Esta reação, 2.2.1, é altamente exotérmica:



Embora o ΔH da reação decresça do lítio ao céσιο — isto é, a reação é energeticamente mais favorável para o lítio do que para os membros mais pesados — a velocidade da reação é mais lenta com o lítio e mais rápida com o Cs.

Quando a água reage com Na, K, Rb e Cs, libera-se o calor tão rapidamente que a temperatura se torna suficientemente elevada para iniciar a combustão do gás H_2 com o O_2 do ar, reação essa que também é exotérmica, provocando a vaporização de uma parte da água líquida, enquanto que o lítio, ao reagir com a água, o H_2 formado não se queima, porque a velocidade da reação é relativamente lenta, de modo que o calor liberado pode ser dissipado antes que a temperatura atinja o valor requerido para a ignição.

Conforme já descrito anteriormente, a energia de hidratação aumenta a medida que aumenta a carga e diminui o tamanho dos íons. Por consequência as ligações químicas tendem a se fortalecer, portanto a reação com a água torna-se mais violenta do Li ao Cs.

A solubilidade em água e a força básica aumentam do NaOH ao CsOH com o aumento da dimensão do cátion. O hidróxido de lítio, portanto, tem propriedades diferentes. A solubilidade em água é menor que a do NaOH e é uma base mais fraca, porque o íon Li^+ tende a manter os íons OH^- unidos a ele [38-40].

Os processos para a desidratação do LiCl-KCl em geral são trabalhosos, demorados, pois somente o aquecimento lento sob vácuo não é suficiente para eliminar a água presente no sistema.

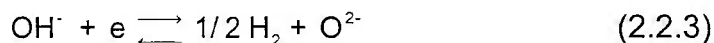
Apesar dos inúmeros processos desenvolvidos e propostos [14-19], os mais utilizados são realizados fundindo-se quantias apropriadas dos sais puros constituintes, sob vácuo, e submetê-los a repetidos tratamentos com cloreto de hidrogênio ou gás cloro, seguido de purificação com gás inerte seco, usualmente o argônio, para remover os produtos decorrentes da hidrólise do sal.

Traços de HCl ou Cl_2 remanescentes e algumas impurezas, como metais pesados, são removidos com uma pré-eletrólise [41].

A eletroquímica dos sais fundidos mostra que para a obtenção de metais puros, o eletrólito deve estar perfeitamente anidro, pois a presença de umidade no eletrólito provoca a ocorrência da hidrólise do sal próximo ao ponto de fusão [42-44]. O íon hidroxila, não volátil, produzido, como mostra a equação 2.2.2, precipita íons metálicos, ataca vidros e é facilmente reduzido por metais alcalinos, o que diminui a extensão de potenciais do solvente e reduz a eficiência do processo.



Se o equilíbrio da reação acima não for deslocado para a esquerda ocorrerá a formação do íon O^{2-} , conforme mostra a equação (2.2.3):



A reação acima é competitiva com a maioria das reações do eletrodo de interesse, interferindo negativamente no processo eletroquímico, pois o íon O^{2-} liberado reage com os íons de urânio, que se precipitam na forma de oxicloretos, diminuindo o rendimento do processo eletrolítico [20]. O exposto acima mostra a importância da etapa de desidratação do eletrólito no processo global do reprocessamento eletroquímico de combustíveis de urânio.

O estudo eletroquímico para o reprocessamento de combustíveis de urânio é realizado empregando eletrodos de trabalho reativos ou inertes, adotando a voltametria cíclica como método eletroanalítico para o acompanhamento dos mecanismos de reação do eletrodo.

CAPÍTULO 3

3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Utilizando a técnica da voltametria cíclica é possível determinar o espaço voltamétrico do eletrólito em determinada temperatura, a presença de contaminantes no banho, a eficiência do tratamento de desidratação do eletrólito, bem como dados que permitem o cálculo do potencial de deposição da espécie eletroativa de interesse em determinado eletrodo.

A voltametria cíclica é um método eletroquímico que controla o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (cátodo) em relação a um eletrodo de referência e tem como resposta uma corrente [35,41,45-48].

A técnica consiste em variar linearmente o potencial inicial E_i do eletrodo de trabalho com o tempo até um valor máximo pré-determinado, $E_{máx}$, no qual ocorrem reações de eletrodo, oxidação ou redução das espécies eletroativas presentes no banho. Em seguida, a varredura é invertida até atingir um valor mínimo ($E_{mín} < E_i$), onde ocorrem outras reações de eletrodo e, em seguida, o potencial retorna ao potencial inicial, completando um ciclo.

A variação do potencial com o tempo tem a forma de uma onda triangular isósceles, como demonstrado na Figura 3.1.1.

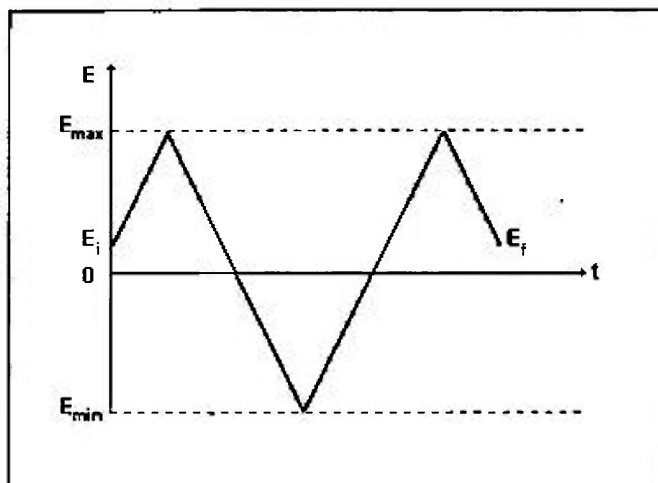


Figura 3.1.1: Variação do potencial aplicado em função do tempo [35].

Os parâmetros importantes são o potencial inicial (E_i), a direção de varredura inicial, a velocidade de varredura (v), o potencial máximo (E_{max}), o potencial mínimo (E_{min}) e o potencial final (E_f). Estes parâmetros são estabelecidos de acordo com o sistema em estudo. A direção de varredura inicial, catódica ou anódica, e a velocidade de varredura são determinadas segundo as necessidades experimentais e os potenciais E_i e E_f podem coincidir.

A voltametria cíclica é considerada uma técnica particularmente adequada ao estudo de processos desconhecidos, pois fornece informações sobre o comportamento eletroquímico do sistema através das curvas corrente-potencial (voltamogramas cíclicos). Deve, entretanto, estar associada a outras técnicas e/ou dados, como por exemplo, os extraídos dos diagramas de fases, para corroborar as conclusões acerca dos fenômenos ocorridos no sistema.

Denomina-se voltamograma cíclico ao registro da corrente em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, em um sistema constituído por três eletrodos: de trabalho, de referência e auxiliar. Na Figura 3.1.2 apresenta-se um voltamograma cíclico típico, com os parâmetros mensuráveis possíveis.

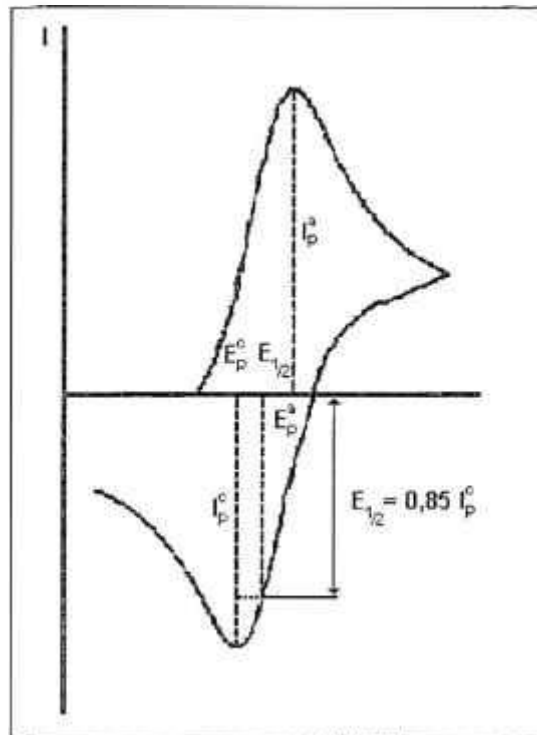


Figura 3.1.2: Voltamograma cíclico típico [35].

Mantendo-se constantes certas variáveis como: temperatura, concentração do soluto, área do eletrodo, velocidade de varredura, etc. em uma célula eletroquímica e promovendo-se alterações em variáveis como a velocidade e sentido de varredura e os potenciais iniciais e finais, é possível identificar os processos de oxidação e redução das espécies eletroativas presentes no banho, a faixa de potenciais em que o eletrólito é estável, as correntes de pico anódica (i_p^a) e catódica (i_p^c), os potenciais de pico anódico (E_p^a) e catódico (E_p^c), o potencial de meia onda ($E_{1/2}$), etc.

3.2 ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA

A análise térmica é uma ferramenta muito importante na caracterização de materiais, determinação de parâmetros de processo e pesquisa de novos materiais [49-51]. A grande maioria das reações e transformações que ocorrem nos mais diversos materiais envolvem, senão variações de massa, sempre efeitos térmicos associados, ambos podendo ser medidos e quantificados pelo equipamento de análise térmica.

As técnicas classificadas como análise térmica simultânea são capazes de determinar variações de massa (TG) e energia (DTA) em função da temperatura e/ou tempo, durante um programa de aquecimento pré-estabelecido ao qual são submetidos amostra e referência. As aplicações vão desde o estudo de reações de oxidação, decomposição, transição de fases até cálculos de cinética e termodinâmica de reação.

3.2.1 TG - TERMOGRAVIMETRIA

Na termogravimetria, a soma das massas da amostra e referência é medida em função do tempo ou temperatura, através de uma balança analítica de sensibilidade de 25 μg . Considerando que o material de referência escolhido é essencialmente inerte nas condições de medida, a balança registra as variações de massa da amostra.

3.2.2 DTA - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre amostra e referência é medida, quando ambas estão submetidas a um programa de aquecimento pré-estabelecido. Para tanto, amostra e referência são inseridas respectivamente em dois cadinhos, em cujas bases estão posicionados dois termopares de platina-ródio; o sinal registrado consiste na diferença de forças eletromotrizes (fem) entre os dois termopares, em μV . A sensibilidade de medida é de 10 nV.

No caso de uma reação exotérmica, a amostra se aquece, sofrendo uma variação positiva de temperatura em relação à referência, em função do calor liberado pela reação, posto que o fluxo de calor advindo do forno é constante. Da mesma forma, numa reação endotérmica, a amostra terá uma queda de temperatura em relação à referência.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons [51,52]. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pôde ser atingida, atualmente da ordem de 3.0 nm, e à grande profundidade de foco, cerca de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tri-dimensional. Informações topológicas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, da ordem de 50 eV. Pode-se ainda obter informações químicas em áreas da ordem de microns.

O MEV consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, da câmara para amostra, sistema de vácuo e controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens do MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronizadamente sobre um rastro geometricamente similar.

A imagem observada em um MEV é dada pela variação de contraste que ocorre quando o feixe se move de ponto a ponto sobre a superfície da amostra. O contraste é definido como $\Delta S/S$, onde ΔS é a variação de sinal entre dois pontos da imagem e S é o sinal médio. Podem ocorrer variações do sinal detectado em diferentes pontos devido à variação do número de elétrons emitidos da superfície, ou devido à variação do número de elétrons atingindo o detector.

Os tipos de contraste observados devido a emissão de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados podem ser divididos nos seguintes tipos: topográficos, de número atômico, de orientação (canalização de elétrons), de domínio magnético, de voltagem e de corrente induzida. Serão pormenorizados os dois primeiros tipos de contraste, visto que os demais não fazem parte do escopo desta dissertação. Maiores informações podem ser obtidas nas referências 51 e 52.

O contraste topográfico pode ser obtido de superfícies contendo relevo, utilizando-se tanto elétrons retroespalhados como elétrons secundários, uma vez que a geração desses tipos de elétrons é fortemente dependente do ângulo de coleta dos elétrons emitidos. Variações localizadas do ângulo de inclinação da superfície causa variações na intensidade dos elétrons coletados. Além disso, a geometria da superfície pode impedir alguns elétrons de atingir o coletor, sendo esse efeito mais acentuado para elétrons retroespalhados.

O contraste de número atômico ocorre por que a quantidade de emissão correspondente a elétrons de alta energia (acima de aproximadamente 100eV) aumenta linearmente e rapidamente com o número atômico até $Z=45$ e depois mais lentamente para os elementos mais pesados. Deste modo, é possível utilizar imagens de elétrons retroespalhados para detectar diferenças de composição caso essas resultem em diferentes números atômicos. Contraste de número atômico permite, sob condições ideais, distinguir elementos de números atômicos adjacentes até $Z=20$.

A técnica de Análise por Energia Dispersiva de Raios-X baseia-se em impingir um feixe de elétrons na superfície de uma amostra, originando, via fenômenos de interações elétron-matéria, sinais de raios-X característicos. Os raios-X dão informações em termos de teores de elementos presentes, pontualmente ou ao longo de uma área, com a sensibilidade de $0,1 \mu\text{m}^2$.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise de materiais empregando a técnica de difração de raios X possibilita a identificação qualitativa e quantitativa da presença de elementos ou fases numa amostra, através da detecção da radiação ($K\text{-}\alpha$ e $K\text{-}\beta$) emitida pela mesma, quando excitada por um feixe gerado por um tubo de raios X [51, 53-55].

Raios-X são gerados quando, num tubo sob vácuo, bombardeia-se um anodo metálico com elétrons de alta energia. Anodos de diferentes materiais geram raios-X com diferentes características. O anodo deve ser escolhido em função do tipo de material a ser analisado.

O fenômeno da difração de raios-X observado em sólidos cristalinos (metais e cerâmicas) resulta do processo de espalhamento, em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos sem alterar o comprimento de onda.

A técnica permite determinar os compostos presentes em uma amostra em função dos perfis de difração registrados. O difratograma é obtido a partir da varredura do sinal difratado pela amostra em uma faixa de ângulos de incidência. Os picos são formados em determinados ângulos, pois um feixe difratado é produzido pelo espalhamento somente quando é satisfeita a lei de Bragg, equação 3.4.1.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

$$(3.4.1)$$

onde:

n é um múltiplo inteiro do comprimento de onda, λ , do feixe incidente de raios X;

θ = ângulo de incidência;

d = espaçamento entre planos cristalinos.

O padrão de difração resultante de um cristal, compreendendo tanto as posições como as intensidades dos efeitos de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas para sua imediata identificação, mas também para completa descrição de sua estrutura. A análise das posições dos efeitos da difração conduz imediatamente ao conhecimento do tamanho, forma e orientação da célula unitária. Para localizar a posição de átomos individuais na célula, as intensidades precisam ser medidas e analisadas.

O conjunto de ângulos é característico dos diversos compostos conhecidos e a identificação é feita pela comparação com fichas contendo difratogramas padrões. Outras aplicações baseiam-se no cálculo de parâmetros de rede através da posição dos picos, tamanho de cristalino via alargamento de picos e análises quantitativas a partir da comparação de intensidades.

3.5 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM ARCO DE CORRENTE CONTÍNUA (DCArc-OES) E COM PLASMA (ICP-OES)

Os processos básicos na espectroscopia envolvem os elétrons externos dos átomos [56,57]. Os fenômenos energéticos estão associados às mudanças de estado energético das diversas espécies e, uma vez que cada uma dessas possuem estados energéticos característicos, dependentes da configuração eletrônica, a espectroscopia é aplicada para a sua identificação (determinação qualitativa). Através da interação da radiação eletromagnética com a matéria obtém-se informação quantitativa, uma vez que a magnitude da interação é diretamente proporcional à população dos elementos presentes.

Sob condições apropriadas, se a um átomo livre presente na forma gasosa e no estado fundamental for aplicada energia, esta será absorvida e ocasionará uma transição eletrônica: o elétron mais externo é transferido temporariamente a um orbital menos estável. Constitui-se assim o estado excitado do átomo. A tendência dos elétrons é de voltarem ao estado fundamental e ao fazerem, devolvem a energia na forma de radiação eletromagnética, gerando o espectro de emissão, onde os comprimentos de onda são característicos de cada elemento e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação.

Várias fontes são usadas para excitar um elemento de maneira a emitir o espectro: arco CC de corrente contínua, plasma induzido, arco de corrente alternada, centelha de alta voltagem e plasma de arco CC. Neste trabalho, as análises foram realizadas utilizando as duas primeiras fontes de excitação.

A Espectrometria de Emissão Óptica com Arco De Corrente Contínua baseia-se na emissão de radiação eletromagnética, possibilitando a análise qualitativa, semi-quantitativa e quantitativa da maioria dos elementos químicos. Neste caso, são utilizadas micro-quantidades de amostra sólida (mg de pós) e a sensibilidade analítica permite a determinação de elementos na faixa de $10\mu\text{g/g}$ a $1\%(p/p)$.

A Espectrometria de Emissão Óptica com plasma induzido baseia-se na emissão de radiação eletromagnética, possibilitando a análise quantitativa da maioria dos elementos químicos. Convencionalmente, a amostra deve ser previamente solubilizada, e a sensibilidade analítica permite a determinação de elementos na faixa de $50\mu\text{g/L}$ a $20\%(p/p)$.

CAPÍTULO 4

4 DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão descritos os desenvolvimentos tecnológicos realizados, parte dos objetivos do estudo da reciclagem eletroquímica de combustíveis de urânio em meio de cloretos fundidos.

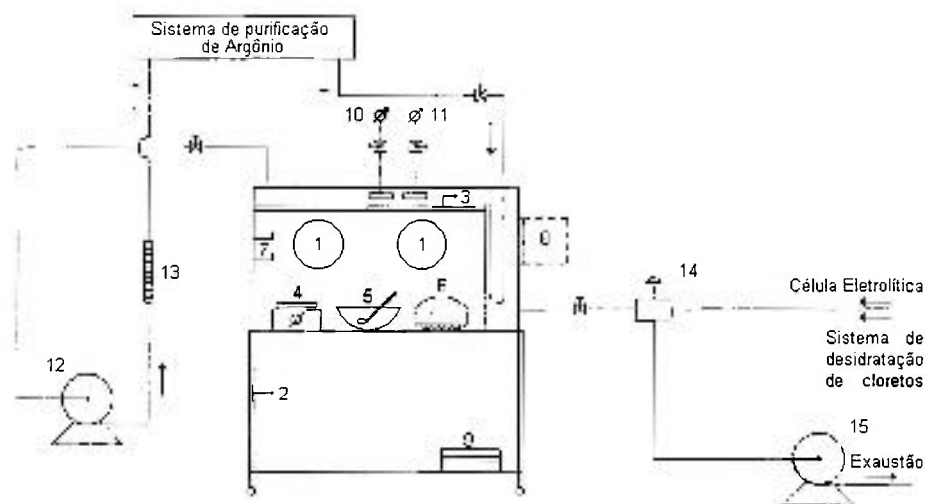
4.1 SISTEMA DE ATMOSFERA INERTE

O Sistema de atmosfera inerte foi instalado visando o armazenamento e a manipulação do urânio metálico e do eletrólito suporte. O urânio metálico é pirofórico e o eletrólito suporte, a mistura eutética LiCl-KCl, é extremamente higroscópica.

Para este fim, foi confeccionada uma caixa de luvas em aço inoxidável e acrílico de alta resistência, que, dispõe de diversas adaptações para torná-la operacional para pressão positiva, visto que o objetivo neste estudo é impedir a entrada da atmosfera ambiente no sistema. Foram necessárias várias alterações posteriores a sua construção, que envolveram a troca da vedação, substituição do sistema de termoplásticos por uma antecâmara, instalação de lâmpadas incandescentes de 500 W, visando o aumento da temperatura interna, uso de sílica gel e finalmente uso de pentóxido de fósforo, como secante.

Vários testes foram realizados e níveis suficientemente baixos de umidade, de aproximadamente 5%, foram alcançados, utilizando-se pentóxido de fósforo após vários ciclos de arraste de argônio intercalado com a aplicação de vácuo.

A caixa de luvas é provida de conexão com a rede elétrica, de três aberturas para luvas de Neoprene ambidestras, uma antecâmara para entrada e saída de materiais, de saídas laterais para argônio e vácuo, e entrada para argônio. No teto foram instalados um filtro de particulados e um manômetro. No interior da caixa de luvas foram instaladas prateleiras na parede de aço inoxidável, suportes para garras, suporte para o dessecador e foram introduzidos equipamentos auxiliares como, balança eletrônica modelo BP 15 com precisão de 0,01 g e peso máximo de 15 Kg, almofariz, pistilo, tesoura, etc. Na Figura 4.1.1 é mostrado um desenho esquemático do Sistema de Atmosfera Inerte desenvolvido e sua interligação com os demais sistemas. Este sistema se mostrou satisfatório para os fins desejados.



LEGENDA:

1 – Luvas de Neoprene.

2 – Suporte da Caixa de luvas.

3 – Suporte Interno para eletrodos.

4 – Balança Analítica.

5 – Almofariz.

6 – Dessecador.

7 – Prateleiras.

8 – Sistema de entrada/saída por termoplásticos.

9 – Soldador de termoplásticos.

10 – Manômetro acoplado a filtro.

11 – Vacuômetro acoplado a filtro.

12 – Compressor para circulação de argônio.

13 – Rotatômetro.

14 – Distribuidor de fluxo/caixa de luvas.

15 – Bomba de vácuo/exaustão.

Figura 4.1.1: Desenho esquemático do Sistema de Atmosfera Inerte.

4.2 SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GASES

4.2.1 Sistema de purificação de argônio e de alívio de pressão

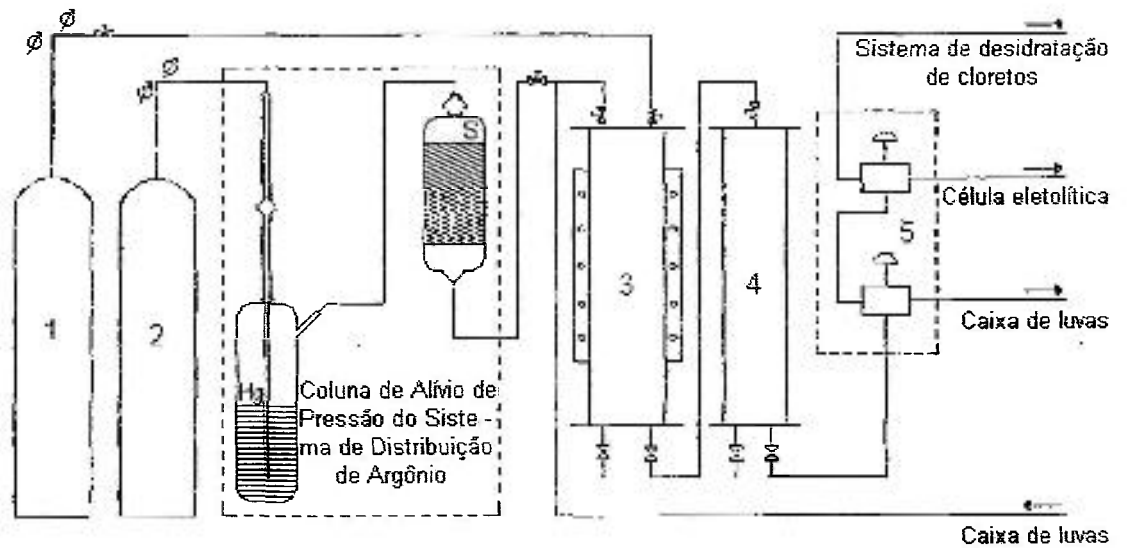
O sistema de purificação de argônio é constituído por duas colunas com diâmetro de 50 mm e comprimento de 370 mm, uma retentora de H₂O e outra retentora de O₂.

A coluna retentora de H₂O é preenchida com peneira molecular, Bayer Baylith WE 894, que é regenerada periodicamente através do aquecimento a 200°C por 3 horas com arraste de argônio. A coluna retentora de O₂ é preenchida por catalisador BASF R3-11, a base de CuO, que é ativado em duas etapas:

- aquecimento até 140°C com arraste de argônio seguido de,
- aquecimento lento até 230°C com arraste de hidrogênio.

O aquecimento das duas colunas é realizado por uma cinta de aquecimento, Eletro-Thermo, acoplada a um controlador de temperatura PJP/PJC da ECIL® e a um termopar tipo K.

Visando a segurança do laboratório, foi inserida neste sistema uma coluna de alívio de pressão provida de um filtro constituído por lã de vidro, enxofre e carvão ativado. Testes foram realizados para a determinação da altura da coluna de Hg e para a verificação da eficiência do filtro. Na Figura 4.2.1.1 é mostrado um desenho esquemático do Sistema de Purificação de Argônio desenvolvido, apresentando sua interligação com os demais sistemas que integram o aparato experimental utilizado para a realização deste estudo.



LEGENDA:

- 1. Cilindro de hidrogênio.
- 2. Cilindro de argônio.

- 3. Coluna retentora de O₂.
- 4. Coluna retentora de H₂O.
- 5. Painel para distribuição de fluxo.

Figura 4.2.1.1: Desenho esquemático do Sistema de Purificação de Argônio.

Na Figura 4.2.1.2 é apresentado em detalhe o sistema de alívio de pressão.

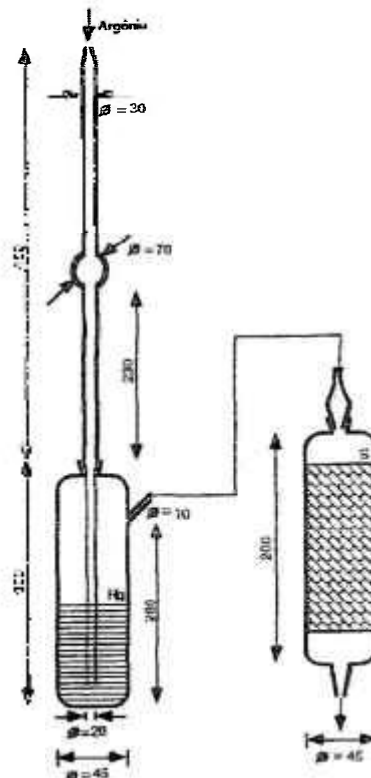


Figura 4.2.1.2: Desenho esquemático do Sistema de alívio de pressão (dimensões em mm).

4.2.2 Sistema de purificação do cloreto de hidrogênio

O sistema de purificação do cloreto de hidrogênio desenvolvido é crítico para o processo como um todo. É constituído por um cilindro de cloreto de hidrogênio, 99% de pureza, ligado a um cilindro de argônio, 99,999 % de pureza, por um chicote flexível de cobre, para possibilitar o arraste (purga) de Ar após a passagem do HCl, visando proteger a válvula de alta pressão, confeccionada em monel, contra corrosão. Um pulmão de 10 metros de mangueira resistente ao HCl e dois frascos lavadores foram instalados para proteger o sistema contra refluxos na linha.

Para a retenção de traços de hidrocarbonetos foi utilizado um filtro tipo coluna de enchimento, preenchido com carvão ativado, com diâmetro de 50 mm e comprimento de 300 mm. Para a secagem do HCl, foi empregado um frasco lavador com H_2SO_4 . Na Figura 4.2.2.1 está demonstrado esquematicamente o sistema de purificação do cloreto de hidrogênio.

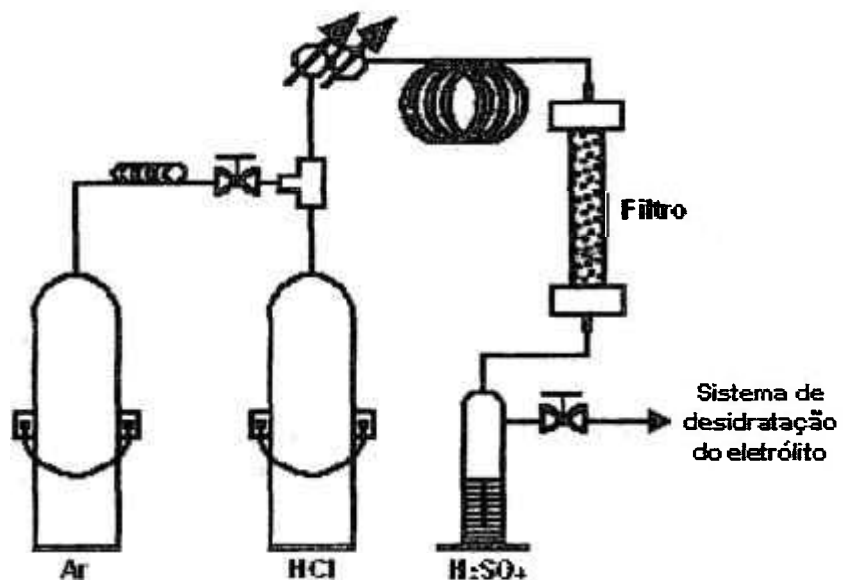


Figura 4.2.2.1: Desenho esquemático do Sistema de purificação do cloreto de hidrogênio.

4.3 SISTEMA DE TRATAMENTO DE GASES EFLUENTES, DE EXAUSTÃO E PROTEÇÃO DA BOMBA DE VÁCUO

Os gases provenientes da célula eletrolítica e da célula de desidratação do eletrólito passam por um sistema de tratamento, para evitar que materiais agressivos, como os cloretos, danifiquem tanto o exaustor como as bombas de vácuo.

No sistema de tratamento, os gases efluentes passam primeiro por um frasco lavador de segurança, visando evitar, no caso de refluxo do NaOH, contaminação do banho contido na célula eletrolítica ou no sistema de desidratação do eletrólito. Em seguida os gases passam em uma armadilha fria de nitrogênio líquido, composta por um frasco lavador inserido em um *Dewar*, a fim de condensá-los e em um frasco lavador contendo NaOH a concentração de 1 mol.L⁻¹ para neutralizar a ação de traços de cloretos residuais nas linhas.

Na Figura 4.3.1 está esquematizado o sistema de tratamento dos gases efluentes.

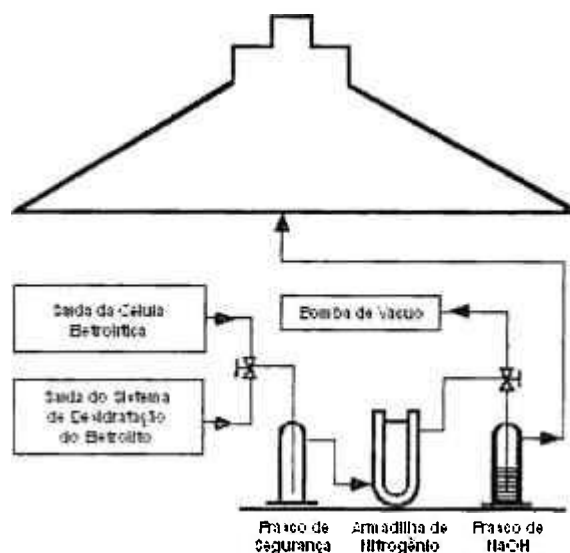


Figura 4.3.1: Desenho esquemático do Sistema de tratamento dos gases efluentes.

4.4 CÉLULAS DE DESIDRATAÇÃO DO ELETRÓLITO

Para este desenvolvimento foram realizados testes em três diferentes células de desidratação do eletrólito, devido a diversos problemas experimentais, causados principalmente pela utilização do HCl a 450°C. O mais relevante foi a vedação da célula.

4.4.1 Célula 1 de Desidratação do Eletrólito

A primeira célula de desidratação desenvolvida foi confeccionada em vidro Pyrex com capacidade para desidratar aproximadamente 250 g de sais por experimento. Esta célula é constituída por três partes, unidas a princípio por juntas de amianto, e posteriormente substituídas por juntas de óxido de grafita ($C_8O_2(OH)_2$), mais resistentes e flexíveis, visando proporcionar maior estanqueidade ao sistema.

A mistura eutética foi inserida na parte superior da célula, onde é realizado o tratamento de desidratação com a passagem dos gases, argônio e cloreto de hidrogênio, nas temperaturas apropriadas. Após este processo, o sal foi coletado em um cadinho de sacrifício, depois de ser filtrado a vácuo através de um filtro de Monel sinterizado, que favorece a passagem dos gases e impede o vazamento da mistura eutética fundida antes do término do tratamento de desidratação, além de filtra-la no final do processo.

A entrada de gases/vácuo é realizada através de uma abertura na base da parte inferior da célula e a saída dos gases no topo da parte superior, que foi confeccionado com uma inclinação de 40°, para evitar a condensação da água, eliminada no decorrer do processo de desidratação.

O aquecimento desta célula foi realizado com o auxílio de uma cinta de aquecimento, Eletro-Thermo, acoplada a um controlador de temperatura PJP/PJC da ECIL[®] e a um termopar tipo K.

Os principais problemas encontrados neste experimento foram a condensação de água no topo da coluna de desidratação e a falta de estanqueidade do sistema, pois a vedação não resistindo ao ataque do HCl e à temperatura de 450°C, permitiu o vazamento do eletrólito fundido. A experiência adquirida através dos ensaios realizados nesta célula possibilitou aumentar a capacidade de desidratação do eletrólito de 250 g para aproximadamente 1000 g de sais por experimento. Na Figura 4.4.1.1 está representado o desenho esquemático da célula 1 de desidratação do eletrólito.

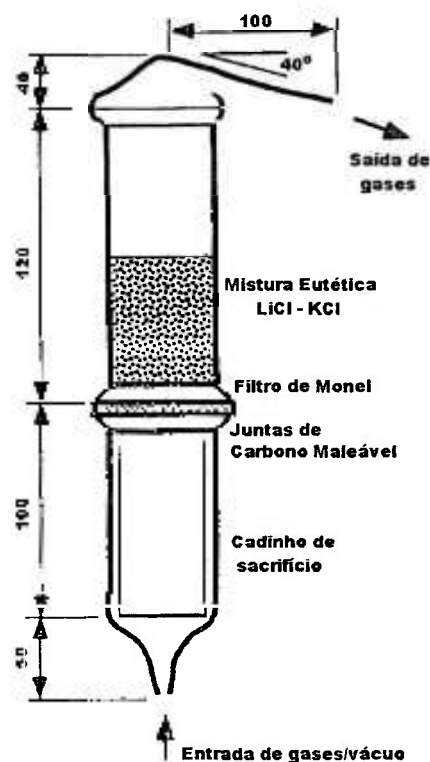


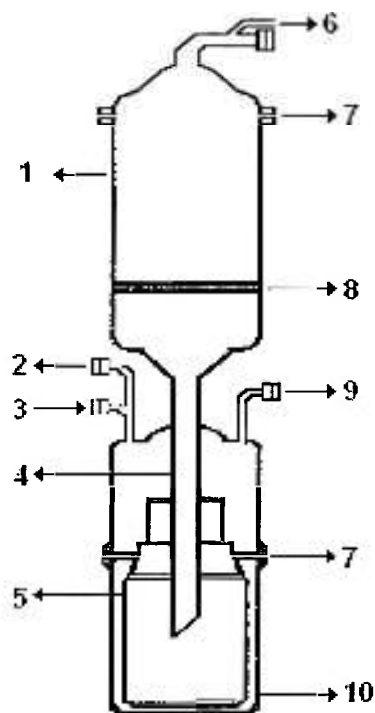
Figura 4.4.1.1: Desenho esquemático da Célula 1 de Desidratação do Eletrólito, dimensões em milímetros.

A partir da experiência adquirida nestes ensaios preliminares, optou-se por um outro desenho de célula, apresentado a seguir.

4.4.2 Célula 2 de Desidratação do Eletrólito

A célula 2 de desidratação do eletrólito, mostrada na Figura 4.4.2.1, foi desenvolvida em vidro Pyrex e tem capacidade para desidratar aproximadamente 1000 g de sais.

Na Figura 4.4.2.1 é mostrada a célula 2 de desidratação do eletrólito.



LEGENDA:

1. Vaso superior de contenção com flange.
2. Linha de vácuo.
3. Linha HCl/Ar.
4. Haste do funil.
5. Frasco de sacrifício.
6. Saída de gases efluentes.
7. Flanges.
8. Filtro de Alumina tipo G4.
9. Válvula de segurança.
10. Vaso inferior de contenção com flange.

Figura 4.4.2.1: Desenho esquemático da Célula 2 de Desidratação do Eletrólito.

O princípio de funcionamento é similar ao da primeira célula, embora seu desenho seja bem diferente. O sal é inserido no vaso de contenção superior, onde é realizado o tratamento de desidratação, depois é filtrado a vácuo através de um filtro de alumina tipo G4 e coletado em um frasco de sacrifício, com capacidade para um litro, inserido no vaso de contenção inferior provido de válvulas para entrada de gases e vácuo e uma válvula de segurança. As inovações introduzidas neste sistema foram: a mudança da inclinação no bocal de saída de gases de 40° para 90°; alteração do sistema de aquecimento do conjunto e do sistema de vedação e a substituição do filtro de Monel sinterizado por um de alumina tipo G4.

Foram realizados diversos testes do filtro desta célula, utilizando-se água em substituição ao sal, visto que a água e o sal fundido têm propriedades físicas similares, que resultaram na adequação do mesmo.

A mudança da inclinação do bocal de saída de gases para 90°, aliada ao aumento da área de aquecimento proporcionado pela utilização da manta aquecedora (Eletro-Thermo) no vaso de contenção superior, solucionaram o problema de condensação da água no topo da célula.

Para resolver o problema da falta de estanqueidade entre as flanges, foram testadas juntas de carbono maleável, de manta cerâmica, de borracha a base de amianto, de Teflon, graxas, pasta de Teflon, etc. Entretanto o problema não foi solucionado, pois a temperatura de trabalho (450°C), limita o uso da maioria dos materiais próprios para vedação.

Para evitar a solidificação do sal na haste do funil, posicionado na base do vaso de contenção superior, foi promovido o aquecimento do vaso de contenção inferior em um forno tubular, que apesar de eficiente, dificultou a operação do aparato experimental.

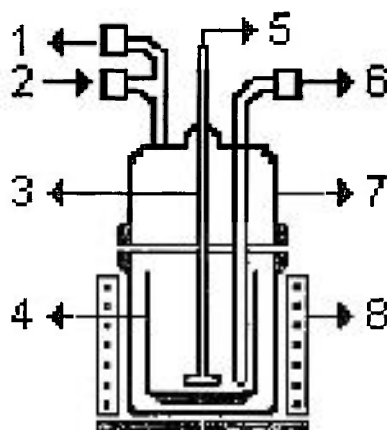
Após os testes, a água foi substituída pela mistura eutética LiCl-KCl e foi realizado um experimento, que resultou na quebra do vaso superior de contenção durante a solidificação do eletrólito após o tratamento de desidratação. Este efeito pode ser explicado devido aos coeficientes de expansão térmica do sal, da alumina e do vidro serem diferentes. Apesar do tratamento de desidratação do eletrólito ter sido interrompido, o processo tornou-se válido por ter atingido um estágio que permitiu a obtenção de dados que foram utilizados como parâmetros em tratamentos posteriores. Assim, optou-se por um novo desenho de célula, descrito a seguir.

4.4.3 Célula 3 de Desidratação do Eletrólito

A célula 3 de desidratação do eletrólito é resultado de inúmeras alterações no projeto original da célula 2. Entre elas destacam-se a eliminação do vaso superior de contenção, o aumento da espessura das flanges, que possibilitou a colocação de anéis de vedação e a confecção de uma coleira de aquecimento.

Para facilitar a operação do aparato experimental o forno tubular foi substituído por uma coleira aquecedora, Eletro-Thermo, isolada termicamente por um envoltório de aço inoxidável AISI 304, preenchido com manta cerâmica e tijolos refratários. O controle dessa coleira foi realizado por um controlador de temperatura PJP/PJC da ECIL[®] acoplado a um termopar tipo K.

A Figura 4.4.3.1 mostra o desenho esquemático da célula 3 de desidratação do eletrólito desenvolvida. Na Figura 4.4.3.2 é apresentada uma vista da célula 3 de desidratação do eletrólito. Na Figura 4.4.3.3 apresenta-se uma vista da célula de desidratação do eletrólito e do sistema de aquecimento do conjunto.



- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| 1. Vácuo | 5. Entrada de Ar/HCl. |
| 2. Válvula de segurança | 6. Vácuo. |
| 3. Borbulhador de Ar/HCl. | 7. Vaso de contenção |
| 4. Cadinho de sacrifício. | 8. Coleira de aquecimento. |

Figura 4.4.3.1: Desenho esquemático da célula 3 de desidratação do eletrólito.



Figura 4.4.3.2: Vista da célula de desidratação 3 do eletrólito.



Figura 4.4.3.3: Vista da célula 3 de desidratação do eletrólito e do sistema de aquecimento.

Os resultados das análises realizadas, a fim de verificar a qualidade do eletrólito, mostraram que a eliminação do vaso de contenção superior da célula não comprometeu a eficiência do processo de desidratação. A tampa do vaso de contenção é provida de um bocal onde é inserido uma rolha com dois orifícios visando a introdução de um poço para termopar e um borbulhador de gases.

Nos primeiros experimentos realizados nesta célula, o problema da falta de estanqueidade persistia, pois foram testados anéis de vedação de borracha, de vyton e de silicone e nenhum desses materiais resistiu ao ataque do HCl e à temperatura de 450°C. Entretanto foi verificado que até aproximadamente 300°C, com o anel de vedação preservado, o sistema se mantinha estanque, se o vácuo aplicado fosse reduzido de 10^{-4} mbar para 10^{-1} mbar, portanto substituiu-se a bomba de alto vácuo modelo E2M5 para uma bomba FANEN.

Tendo em vista as considerações anteriores, em temperaturas superiores, a vazão dos gases Ar/HCl foi aumentada, para evitar a entrada da atmosfera ambiente no sistema. Conseqüentemente, na etapa final do procedimento de desidratação do eletrólito, o arraste de Ar por 2 horas seguido da manutenção de vácuo por 3 horas visando a remoção do excesso de HCl, originalmente programado, foi substituído por borbulhamento de Ar por 12 horas.

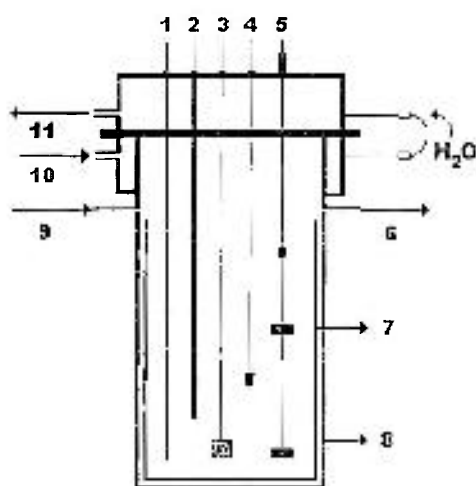
As modificações na célula, aliada à aplicação de vácuo de menor intensidade e as alterações no procedimento de desidratação do eletrólito, tornaram operacional a aparelhagem, que permitiu, por experimento, o tratamento de 720g da mistura eutética LiCl-KCl, resultando em aproximadamente 620g de sal desidratado.

4.5 CÉLULA ELETROLÍTICA

Entre os materiais que apresentam melhor resistência à corrosão em meio de cloretos fundidos [58], pode-se destacar o aço inoxidável AISI 316L. Portanto, para o estudo tecnológico do reprocessamento eletroquímico de combustíveis de urânio em meio de cloretos fundidos, foi desenvolvida uma célula eletrolítica confeccionada em aço inoxidável AISI 316L, com sua parte superior e tampa refrigeradas a água, inserida em forno tubular, acoplada a um controlador de potência e a um sistema de agitação, que compreende a utilização de dois motores de passo e um controlador microprocessador de velocidade.

A tampa da célula eletrolítica possui orifícios para a saída de gases efluentes, para a fixação do termopar tipo K, do agitador, dos eletrodos empregados e para o cesto de alimentação. No corpo da célula eletrolítica há entrada para argônio e vácuo.

Para minimizar os riscos de acidente e facilitar o manuseio do aparato experimental, a tampa da célula eletrolítica foi fixada em um suporte de ferro que envolve o sistema. Essa medida provocou alterações no projeto original do forno tubular, que teve sua base removida e substituída por um macaco hidráulico, que permitiu a movimentação da célula eletrolítica, tanto no sentido vertical quanto no horizontal. Na Figura 4.5.1 é mostrado um desenho esquemático da célula eletrolítica. Na Figura 4.5.2 apresenta-se uma vista da célula eletrolítica.



LEGENDA:

1. Poço para termopar tipo K.
2. Eletrodo de referência.
3. Cesto de alimentação.
4. Eletrodo de trabalho.
5. Agitador.
6. Vácuo.
7. Cadinho
8. Câmara de contenção.
9. Argônio.
10. Entrada de água de refrigeração.
11. Saída de água de refrigeração.

Figura 4.5.1: Desenho esquemático da célula eletrolítica.

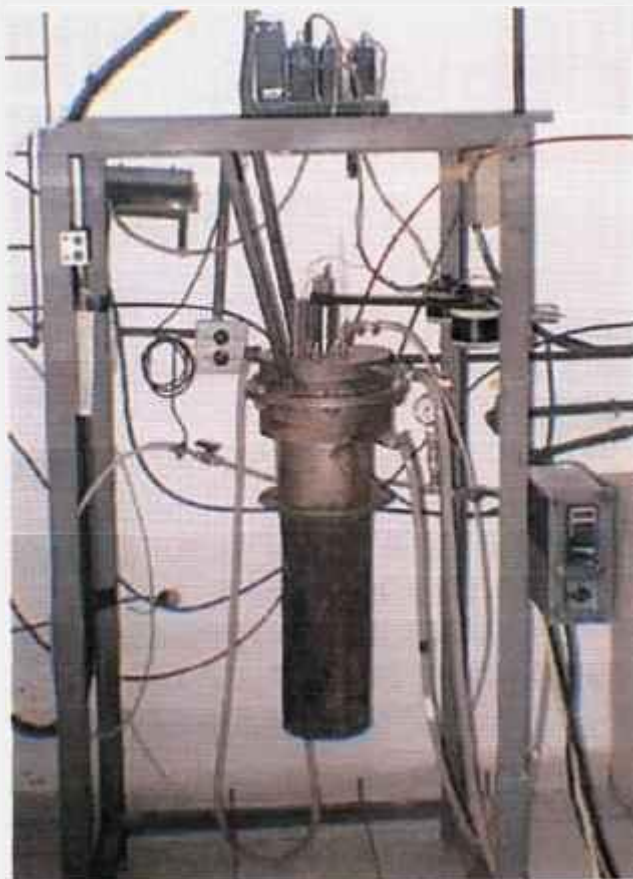


Figura 4.5.2: Vista da célula eletrolítica.

Na Figura 4.5.3 apresenta-se uma vista do forno tubular e do macaco hidráulico.



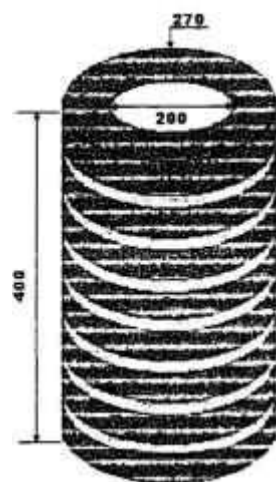
Figura 4.5.3: Vista do forno tubular.

4.6 SISTEMA DE AQUECIMENTO DA CÉLULA ELETROLÍTICA

O aquecimento da célula eletrolítica, nos primeiros experimentos foi realizado em um forno resistivo tipo poço sem tampa, fabricado pela ETIL, com altura interna de 400 mm e externa de 650 mm, com diâmetro interno de 180 mm e externo de 360 mm, chapeado com aço 1020, tratado com produto fosfatizante e pintado com tinta antioxidante, isolado termicamente por grossa camada de fibra cerâmica.

O aquecimento era realizado através de resistências espiraladas de fio Kanthal classe A1. A temperatura máxima atingida era de 900°C e seu controle era realizado por um controlador/indicador de temperaturas com sistema PD acoplado ao forno. Entretanto as resistências deste forno foram danificadas devido à corrosão, e outro forno foi desenvolvido visando a proteção da resistência contra o ataque do HCl residual e dos cloretos provenientes da volatilização dos sais.

Para promover a proteção da resistência desenvolveu-se um novo forno, que foi confeccionado pela CETEBRA, constituído de um tubo refratário de alta alumina, com parede externa rosqueada, para ser utilizado como suporte para uma resistência de 12 mm de diâmetro. Na Figura 4.6.1 é mostrado um desenho esquemático do tubo refratário.



Especificações:

Diâmetro interno = 200 mm

Diâmetro externo = 270 mm

Altura = 400 mm

Passo = 32 mm

Altura do filete = 14 mm

Fundo do canal = 13 mm

Figura 4.6.1: Desenho esquemático do tubo refratário, medidas em mm.

Para definir o comprimento do fio da resistência, Kanthal A-1, foi adotada a seguinte configuração:

- diâmetro interno do forno = 20 cm
- altura do forno = 40 cm
- temperatura máxima exigida do forno = 1200°C
- temperatura de operação = 1000°C

Volume do forno para se determinar a potência:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h = \pi \cdot 10 \cdot 40 = 1256,64 \text{ cm}^3 \cong 1,26 \text{ dm}^3$$

Portanto, a potência recomendada para um forno com um volume de 1,26 dm³, funcionando a 1000°C é de aproximadamente 2,0 KW.

Comprimento do fio da resistência:

raio da secção do fio de resistência → $r = 0,75 \text{ mm}$

área da secção do fio de resistência → $A = \pi \cdot (0,75)^2 = 1,77 \text{ mm}^2$

ρ = resistência elétrica específica do fio Kanthal A –1 a 20°C = $1,45 \text{ } \Omega\text{mm}^2\text{m}^{-1}$

resistência elétrica disponível no laboratório → $R = \frac{V}{I} = \frac{220}{15} = 14,67 \Omega$

fator de resistência do fio em temperatura de trabalho → $C_t = 1,04$

comprimento do fio da resistência → $= \frac{R \cdot C_t \cdot A}{\rho} = \frac{14,67 \cdot 1,04 \cdot 1,77}{1,45} = 18,62 \text{ m}$

A resistência foi enrolada em um torno, com o auxílio de um tubo de aço com 10 cm de diâmetro, e depois foi acomodada nos sulcos do tubo de alumina e então isolada por fibra cerâmica embebida em sílica coloidal Nalco® Ag 5240. Após 12 horas, com a sílica coloidal seca, o conjunto foi inserido em um envoltório em aço inoxidável 304, preenchido com fibra cerâmica, para promover o isolamento térmico. O controle da temperatura desse forno é realizado por um controlador de temperatura PJP/PJC da ECIL® acoplado a um termopar tipo K.

Este forno, assim desenvolvido, mostrou-se adequado para os experimentos posteriores.

4.7 CADINHO

Para o estudo proposto em meio de cloretos fundidos, foram utilizados cadinhos confeccionados em grafita 98,9% de pureza, tipo MR-4150 da Molinox, em aço inoxidável AISI 304 e em aço inoxidável AISI 316L. Os cadinhos foram confeccionados pelas oficinas do IPEN, com diâmetro interno de 100 mm, parede com espessura de aproximadamente 8 mm, altura de 360 mm e dois furos na borda superior, para facilitar o manuseio.

Foram realizados diversos testes para verificar se o material utilizado na confecção dos cadinhos e nos demais dispositivos que integram o aparato experimental atende às exigências das condições de trabalho e não interagem com o eletrólito, gerando contaminantes ou reagindo com as espécies eletroativas. O cadinho manteve-se apoiado sobre um suporte de grafita no interior da célula eletrolítica, para facilitar a sua remoção ao término do processo. Na Figura 4.7.1 apresenta-se a vista de um cadinho confeccionado em aço inoxidável AISI 316L.



Figura 4.7.1: Vista de um cadinho confeccionado em aço inoxidável AISI 316L.

4.8 SUPORTES PARA FIXAÇÃO DOS ELETRODOS

Neste desenvolvimento foram empregados eletrodos de trabalho e de referência na forma de fios. Para fixá-los foi desenvolvido um suporte em aço inoxidável AISI 316L, confeccionado nas oficinas do IPEN.

O suporte possui em uma das extremidades um orifício, no qual o eletrodo na forma de fio é inserido e fixado lateralmente por um parafuso. Na outra extremidade, o suporte possui uma rosca para que ali seja conectada uma haste para condução elétrica para a parte externa da célula eletrolítica. Na Figura 4.8.1 é apresentado o esquema do suporte de eletrodo.

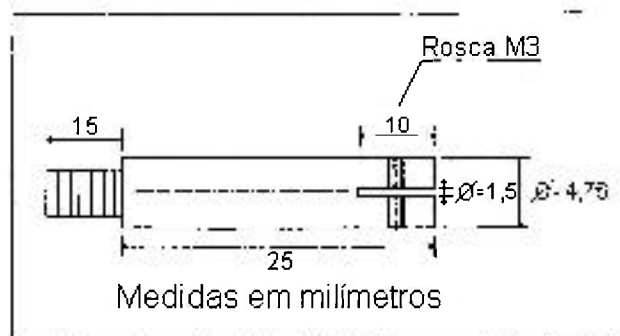


Figura 4.8.1: Desenho esquemático do suporte para fixação de eletrodo.

Na Figura 4.8.2 é mostrado o esquema gráfico da haste condutora onde os suportes para a fixação dos eletrodos são fixados.



Figura 4.8.2: Desenho esquemático da haste condutora.

4.9 ELETRODOS

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foram utilizados três eletrodos: eletrodo auxiliar, eletrodo de trabalho e eletrodo de referência.

A - Eletrodo auxiliar

Como eletrodo auxiliar foi utilizado o próprio cadinho. Para remover partículas finamente dispersas, o cadinho de grafita foi lavado, em banho de ultrassom, com álcool etílico anidro e o cadinho de aço inoxidável AISI 316 L com uma solução de HCl.

B - Eletrodos de trabalho

Neste estudo foram realizados testes com eletrodos de trabalho confeccionados em molibdênio, cobre, platina e aço inoxidável AISI 316L, para avaliar a interação dos mesmos com o eletrólito suporte.

Na Tabela 4.9.1 pode-se observar as características dos eletrodos de trabalho utilizados para a realização deste estudo.

Tabela 4.9.1 Características dos eletrodos de trabalho.

Material	Ø (cm)	Área (cm ²)	Pureza (%)	Fornecedor
Molibdênio	0,100	0,48	99,9	Aldrich
Platina	0,050	0,24	99,9	Degussa
Cobre	0,150	0,73	99,9	F - Maia
Aço inoxidável AISI 316 L	0,100	0,48		Eletrodos de solda

Os eletrodos foram lixados manualmente com lixa de granulometria 600 e limpos com acetona antes de serem introduzidos na célula eletrolítica.

C - Eletrodos de referência

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foram empregados platina como eletrodo de pseudo-referência e Ag/AgCl em LiCl-KCl, com concentrações de 0,1 mol % e de 1 % em massa de AgCl, como eletrodo de referência.

O eletrodo de pseudo-referência foi confeccionado, fixando-se a platina, caracterizada na Tabela 4.9.1, no suporte de eletrodo. Para manter o eletrodo em contato somente com o banho, a haste condutora foi isolada eletricamente através de um tubo de vidro posicionado de forma a evitar seu contato com a célula eletrolítica.

O eletrodo de Ag/AgCl foi confeccionado empregando-se como membrana um tubo de alumina, Al_2O_3 99,7% de pureza, com 7,0 mm de diâmetro interno, 1,5 mm de espessura de parede e 800,0 mm de comprimento. Como condutor elétrico foi utilizado fio de cobre de 1,0 mm de diâmetro, F-Maia soldado a um fio de prata 99,9 % de pureza com 1,0 mm de diâmetro, Degussa. Em uma das extremidades, o fio de prata possui a forma de espiral, com 10,0 mm de comprimento, para aumentar a área de contato entre a prata e o eletrólito interno.

O eletrólito interno do eletrodo de referência é composto pelo cloreto de prata em 41 mol% LiCl-59 mol% KCl, empregando-se uma concentração de 1 % em massa de AgCl, visto que com a concentração de 0,1 mol % de AgCl, sugerida pela literatura [59], o eletrodo não se estabilizou.

Na Tabela 4.9.2 apresenta-se a escala de potenciais padrão de redução em relação ao par Ag^+/Ag em LiCl-KCl [63].

Tabela 4.9.2: Escala de potenciais padrão de redução (V) em relação ao par Ag^+/Ag (fração molar $x = 0,01$).

LiCl-KCl - 450 °C									
Cl/Cl ⁻	Cu ²⁺ /Cu ⁺	Cr ³⁺ /Cr ²⁺	Ag ⁺ /Ag	Ni ²⁺ /Ni	Cu ⁺ /Cu	Pb ²⁺ /Pb	Fe ²⁺ /Fe	Cr ²⁺ /Cr	Zn ²⁺ /Zn
+0,853	+0,682	+0,006	0,000	-0,158	-0,214	-0,464	-0,534	-0,788	-0,929

Na Figura 4.9.1 apresenta-se um desenho esquemático, mostrando em detalhe a montagem interna, do eletrodo de referência Ag/AgCl.

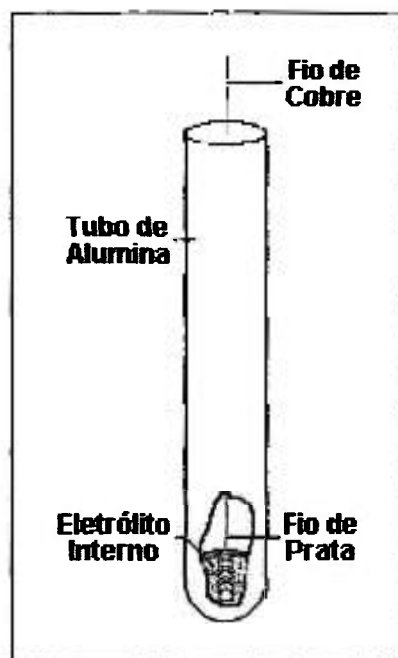


Figura 4.9.1: Desenho esquemático do eletrodo de referência Ag/AgCl.

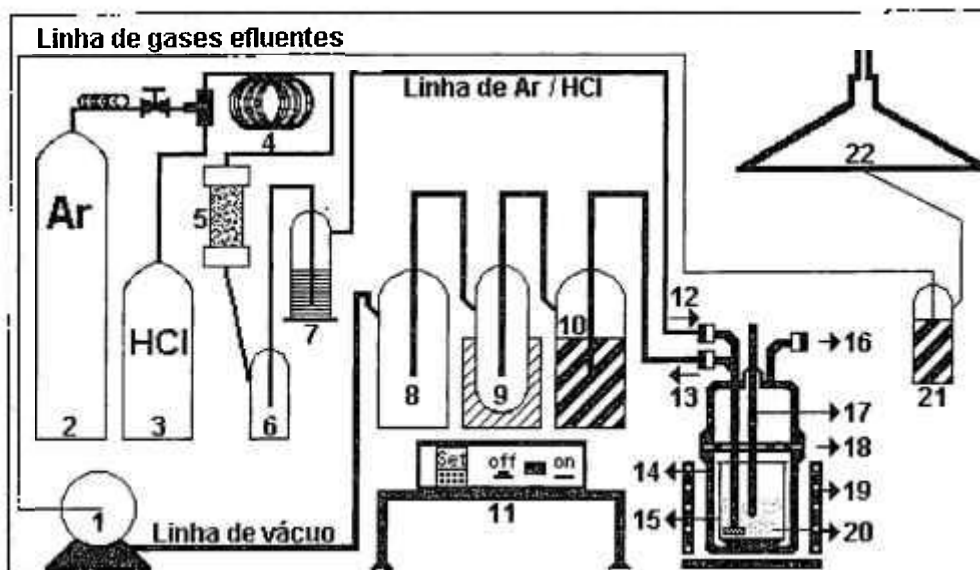
4.10 ESTRUTURAÇÃO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL

Os sistemas mostrados a seguir resumem todo o desenvolvimento tecnológico realizado para o estudo da reciclagem de urânio em sais fundidos, parte dos objetivos deste trabalho.

4.10.1 Sistema de desidratação do eletrólito

Para a execução dos ensaios para o tratamento de desidratação do eletrólito, foi montado um aparato experimental onde a célula de desidratação foi integrada aos sistemas de atmosfera inerte, de purificação do cloreto de hidrogênio, de tratamento de gases efluentes, de exaustão e proteção da bomba de vácuo. Esta montagem resultou de vários experimentos preliminares que levaram ao aperfeiçoamento dos equipamentos e dos procedimentos utilizados.

Na Figura 4.10.1.1 é mostrado um desenho esquemático do sistema de desidratação do eletrólito.



- | | |
|---|---|
| 1. Bomba de vácuo. | 12. Entrada de Ar/HCl. |
| 2. Cilindro de argônio. | 13. Saída para a bomba de vácuo. |
| 3. Cilindro de ácido clorídrico. | 14. Vaso de contenção - Pyrex. |
| 4. Pulmão de segurança. | 15. Cadinho - Pyrex. |
| 5. Carvão ativo. | 16. Válvula de segurança. |
| 6. Frasco lavador de segurança. | 17. Termopar tipo K. |
| 7. Ácido sulfúrico concentrado. | 18. Anel de vedação de borracha. |
| 8. Frasco lavador de segurança. | 19. Manta aquecedora. |
| 9. Armadilha de nitrogênio líquido. | 20. Mistura eutética LiCl-KCl. |
| 10. Hidróxido de sódio, NaOH 1mol.L ⁻¹ . | 21. Hidróxido de sódio, NaOH 1mol.L ⁻¹ . |
| 11. Controlador de temperatura. | 22. Exaustão. |

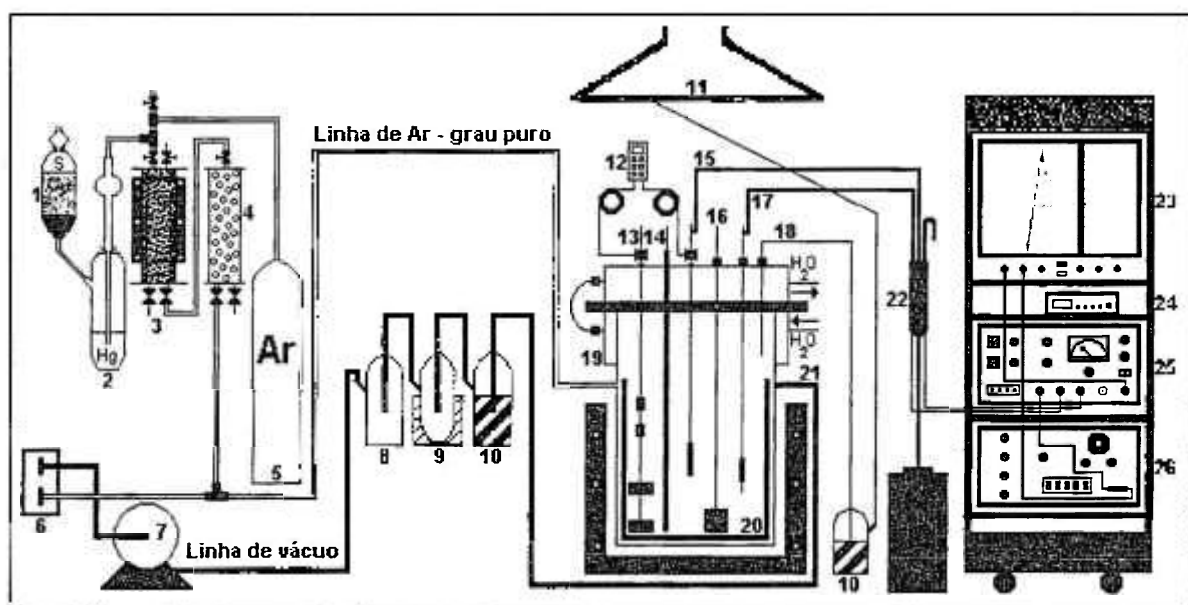
Figura 4.10.1.1: Desenho esquemático do sistema de desidratação do eletrólito.

4.10.2 Sistema Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato EG&G Company modelo 173, acoplado a um programador (gerador de onda) modelo 175 e um registrador XY modelo RE 0074. Ligado em paralelo ao potenciostato, utilizou-se um multímetro Fluke 8050 para um controle mais apurado dos potenciais aplicados.

Para a execução dos ensaios eletroquímicos, foi montado um aparato experimental que integrou a célula eletrolítica ao sistema de purificação de argônio e de alívio de pressão e ao sistema de tratamento de gases efluentes, de exaustão e proteção da bomba de vácuo. Vários testes preliminares comprovaram a eficácia desta montagem experimental.

Na Figura 4.10.2.1 é mostrado o aparato experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos.



- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1. Filtro com enchimento de enxofre. | 14. Poço para termopar tipo K. |
| 2. Coluna contendo mercúrio. | 15. Eletrodo de trabalho. |
| 3. Catalisador BASF R3-11. | 16. Cesto de alimentação. |
| 4. Peneira molecular Bayer Baylith. | 17. Eletrodo de referência. |
| 5. Cilindro de argônio - grau puro. | 18. Saída de gases efluentes. |
| 6. Distribuidor de fluxo - Ar/vácuo. | 19. Corpo da célula eletrolítica. |
| 7. Bomba de vácuo. | 20. Cadinho. |
| 8. Frasco lavador de segurança. | 21. Forno resistivo tipo poço. |
| 9. Armadilha fria – nitrogênio. | 22. Conexão – potenciostato/célula. |
| 10. Frasco lavador – NaOH 1 mol.L ⁻¹ . | 23. Registrador XY modelo RE 0074. |
| 11. Exaustão. | 24. Multímetro Fluke 8050. |
| 12. Programador de agitação. | 25. Potenciostato modelo 173. |
| 13. Agitador aço inoxidável 316 L. | 26. Programador modelo 175. |

Figura 4.10.2.1: Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios eletroquímicos.

Apresenta-se na Figura 4.10.2.2 uma vista do aparato experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos.

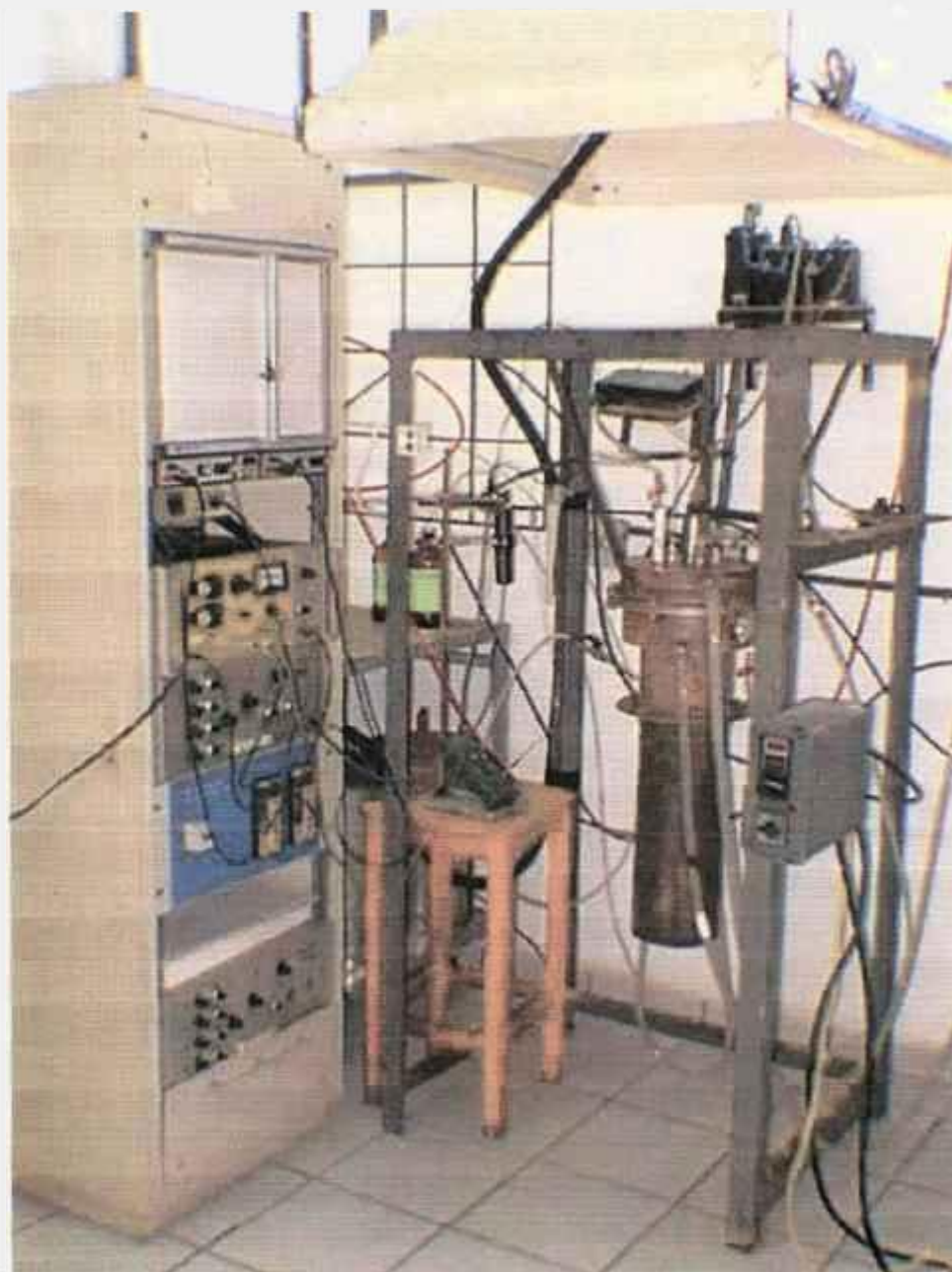


Figura 4.10.2.2: Vista do aparato experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos.

CAPÍTULO 5

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 DESIDRATAÇÃO DA MISTURA EUTÉTICA LICl-KCl

Para a realização do tratamento de desidratação da mistura eutética LiCl-KCl, utilizou-se o processo tecnológico otimizado descrito no capítulo anterior. Inicialmente, os cloretos de lítio p.a e de potássio p.a. foram triturados individualmente, e, após serem pesados e misturados homogeneamente, foram aquecidos dentro do cadinho no vaso de contenção, sob vácuo até 95°C, mantendo-se estas condições por 24 horas.

A seguir, a mistura eutética foi aquecida lentamente a uma taxa de aquecimento de 50°C por hora, sob vácuo até 200°C, seguido de injeção vagarosa de argônio por 4 horas até 350°C. Ao final dessa operação, substituiu-se, por 2 horas, o fluxo de argônio pelo de cloreto de hidrogênio anidro até a fusão do eletrólito (p.f.=352°C), com elevação da temperatura a 450°C.

Na sequência o argônio foi borbulhado por 12 horas com elevação da temperatura a 500°C, visando remover o excesso de HCl. Ao final deste período a mistura eutética desidratada foi resfriada sob atmosfera de argônio. Cada batelada de tratamento resultou em aproximadamente 620g de sal desidratado, que foram acondicionados sob atmosfera inerte.

A qualidade do solvente e a eficiência do processo de desidratação foram verificadas através de Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Espectrometria de Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua (DCArc-OES) e Difração de Raios-X. Devido ao caráter extremamente higroscópico do eletrólito, foi necessária uma técnica in-situ, como a voltametria cíclica para reafirmar os resultados obtido através das demais técnicas.

5.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO DA MISTURA EUTÉTICA LICl-KCl

Os ensaios eletroquímicos, empregando-se a técnica da voltametria cíclica, foram conduzidos acondicionando-se a mistura eutética em uma primeira etapa em cadinho de grafita, visando avaliar em um ambiente não metálico a influência dos produtos de corrosão advindos da interação do aço inoxidável AISI 316L com eventuais traços de HCl residuais provenientes do tratamento de desidratação do eletrólito suporte. Posteriormente os experimentos foram conduzidos em cadinho de aço inoxidável AISI 316L.

A mistura eutética LiCl-KCl inserida no cadinho, foi aquecida lentamente a uma taxa de 50°C por hora, dentro da célula eletrolítica, sob vácuo até a temperatura de 300°C, então substituiu-se o vácuo por fluxo de argônio até a temperatura de 500°C. Com o eletrólito suporte fundido (P.F.=352°C), os eletrodos de referência e de trabalho foram introduzidos no banho e os ensaios eletroquímicos foram realizados.

Para a realização da voltametria cíclica foram empregados três eletrodos em diferentes configurações, a saber: eletrodo de referência (Ag/AgCl em LiCl-KCl e Pt), eletrodo de trabalho (Mo, Pt, Cu e aço inoxidável 316L) e eletrodo auxiliar (grafita e aço inoxidável 316L)

5.3 ESTUDO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA U^{3+}/U EM LICI-KCI

Após os estudos eletroquímicos no eletrólito suporte, mantendo-se a atmosfera de argônio, a temperatura do sistema foi reduzida para 380°C . O cádmio foi adicionado ao banho, dentro da célula eletrolítica, com elevação da temperatura a uma taxa de $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até 500°C .

Com o cádmio fundido (p.f.= 321°C), inseriu-se no banho urânio metálico e dicloreto de cádmio, configurando a dissolução metalúrgica direta no banho de cádmio. Promoveu-se então agitação de 100 rpm na fase do eletrólito e na fase do cádmio.

As etapas para a dissolução do urânio metálico serão pormenorizadas a seguir:

1ª etapa – Determinação da massa da mistura eutética LiCl-KCl contida no cadinho, visto que, após a realização dos ensaios eletroquímicos, há volatilização de parte do sal.

2ª etapa – Cálculo da massa de cádmio que será inserida no banho tendo como base a altura do eletrólito no cadinho; a altura de cádmio é metade da altura do sal [6].

O cádmio pesado e cortado em pequenos pedaços foi tratado com uma solução de HCl, depois mergulhado em água destilada e em acetona. Após estas operações, o cádmio foi inserido dentro da célula eletrolítica a 380°C , sob atmosfera de argônio com elevação da temperatura a $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até 500°C . Este sistema foi mantido até ocorrer a fusão do cádmio.

3ª etapa – Determinação da massa de urânio metálico a ser dissolvido, que deve ser 6%U em massa em relação à massa do eletrólito [6].

A limpeza do urânio metálico foi realizada inserindo-se o material cortado em HNO₃ a 50°C, depois em água destilada, álcool desidratado e finalmente em acetona. O urânio metálico após ser colocado na cesta de dissolução, confeccionada em aço inoxidável AISI 316L, foi introduzido dentro da célula eletrolítica a 500°C, sob atmosfera de argônio e agitação de 100 rpm na fase do cádmio e na fase do eletrólito.

4^o etapa – O UCl₃ na eletrólise é gerado in-situ através da reação do dicloreto de cádmio com o urânio metálico. A massa de CdCl₂ que deve ser adicionada ao banho para consumir o urânio introduzido é calculada segundo a reação:



A taxa de dissolução do urânio metálico na piscina de cádmio, segundo a literatura [30], é de 1,39 g/h. Constatou-se que somente uma quantidade mínima de urânio dissolve-se no cádmio no período de tempo calculado, portanto o sistema foi mantido por vários dias para possibilitar a realização dos estudos eletroquímicos.

Após a realização dos estudos eletroquímicos, foram coletadas amostras do banho, tanto na fase do cádmio como na fase do eletrólito e analisadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua (DCArc-OES), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES), Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

CAPÍTULO 6

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISES TÉRMICAS DO ELETRÓLITO SUPORTE

A eficiência do processo de desidratação do eletrólito foi avaliada, inicialmente, por meio de Análise Termogravimétrica (TG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA), do LiCl, do KCl e da mistura eutética antes e depois do processo de desidratação. As curvas TG e DTA dos sais foram obtidas por meio do módulo de análise térmica simultâneo, Netzch STA 409, no Laboratório de Análise Térmica - IPEN onde empregou-se cadinho de alumina, sob atmosfera de argônio e taxa de aquecimento de 10°C/minuto.

6.1.1 Análises Térmicas do LiCl

A massa de LiCl analisada foi de 79,000 mg. A Curva TG mostra dois eventos de perda de massa, o primeiro que tem início em torno de 150°C, que corresponde à perda de moléculas de água de hidratação e o segundo, a partir de aproximadamente 620°C, deve-se ao início da volatilização, uma vez que ocorreu a fusão do LiCl (P.F. = 608°C), com acentuada perda de massa.

A curva DTA até a fusão do sal apenas confirma, através de seus eventos endotérmicos, os resultados obtidos pela TG. Entre 1100°C e 1200°C ocorreu um evento endotérmico decorrente de uma perturbação no sistema que pode ser atribuída ao equipamento devido ao término do ensaio ou, à última perda de água, já que o cloreto de lítio é capaz de reter água a temperaturas em torno de 1000°C [13]. Esta provável perda de água não é observada na TG porque neste intervalo de temperatura, devido à volatilização, já ocorreu a perda total do sal.

Na Figura 6.1.1.1 estão representadas as curvas TG e DTA do LiCl.

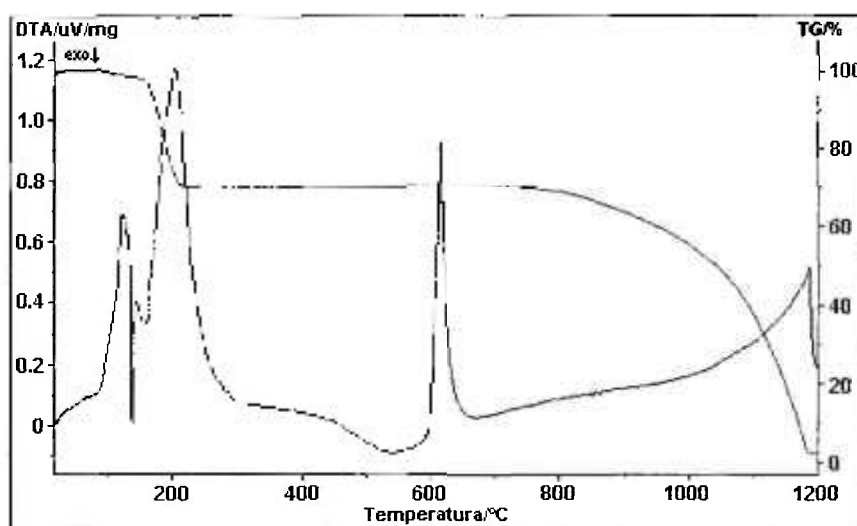


Figura 6.1.1.1: Curvas TG e DTA do LiCl.

6.1.2 Análises Térmicas do KCl

Segundo Duval [60], o KCl perde lentamente moléculas de águas de hidratação até 219°C, sendo considerado desidratado e estável a partir de 500°C. Para estas análises foram utilizados 95,500 mg de sal. A curva TG nos mostra somente um pequeno evento de perda de massa entre 300°C e 400°C além do evento correspondente à fusão do KCl (P.F. = 776°C), o que nos faz concluir que o sal utilizado como amostra na análise se encontrava anidro.

A curva DTA não apresenta eventos endotérmicos além do evento correspondente à fusão do KCl, confirmando portanto as considerações anteriores. Entretanto a curva DTA mostra a ocorrência de um evento exotérmico entre 1100°C e 1200°C, perturbação esta que pode ser atribuída à ocorrência de uma reação entre o sal e a alumina do cadinho ou, como dito anteriormente, ao equipamento devido ao término do ensaio.

Na Figura 6.1.2.1 estão representadas as curvas TG e DTA do KCl.

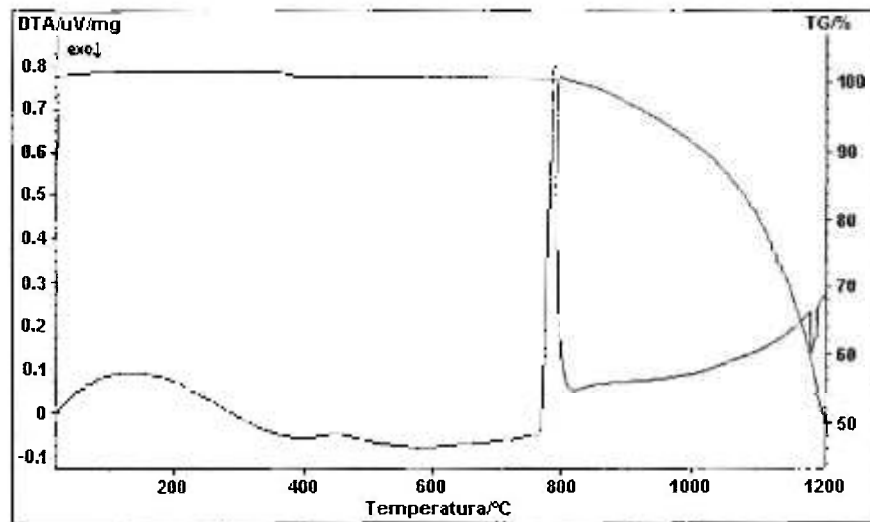


Figura 6.1.2.1: Curvas TG e DTA do KCl.

6.1.3 Análises Térmicas da Mistura Eutética Hidratada

A massa da mistura eutética analisada foi igual a 98,600 mg. A curva TG apresenta três eventos de perda de massa; os dois primeiros em aproximadamente 120°C e 165°C correspondem à perda de água de hidratação e o terceiro, a partir de 680°C, deve-se ao início da volatilização, demonstrada através de uma acentuada perda de massa, tendo em vista que nesta temperatura a mistura eutética já se encontra fundida (P.F.=352°C).

A curva DTA mostra três eventos endotérmicos; os dois primeiros confirmam os resultados obtidos pela TG enquanto que o terceiro corresponde à fusão do eletrólito.

Na Figura 6.1.3.1 estão representadas as curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl hidratada.

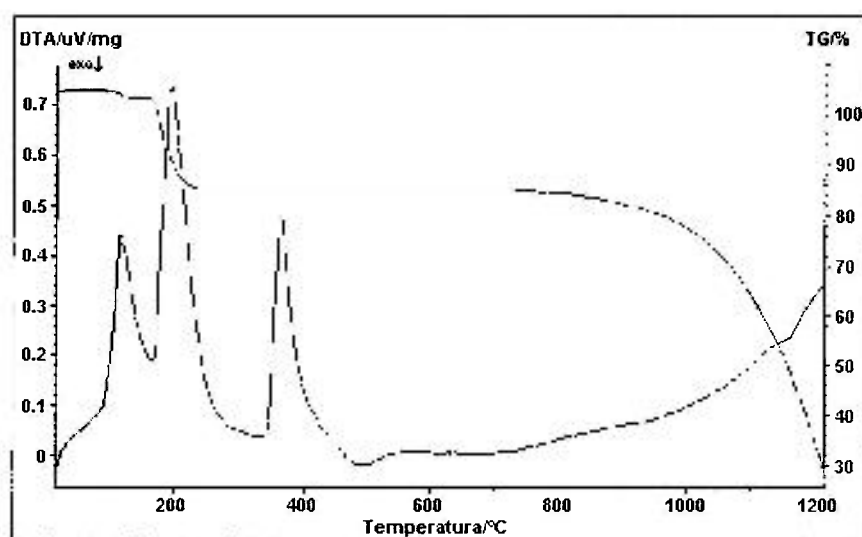


Figura 6.1.3.1: Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl hidratada.

6.1.4 Análises Térmicas da Mistura Eutética Desidratada

Para selecionar o tratamento de desidratação da mistura eutética LiCl-KCl adequado foram realizados vários experimentos e foram escolhidas amostras provenientes de quatro experimentos mais representativos, descritos a seguir.

Todos os experimentos foram conduzidos utilizando-se a célula 3 de desidratação, apresentada no capítulo 4, seguindo as etapas descritas no capítulo 5, entretanto variou-se a intensidade de vácuo, o tempo de borbulhamento de argônio e a injeção ou não de HCl.

Experimento A

No experimento A, os cloretos de lítio p.a e de potássio p.a. foram triturados individualmente, e, após serem pesados e misturados homogêaneamente, foram aquecidos dentro do cadinho no vaso de contenção, sob alto vácuo (10^{-4} mbar) até 95°C , mantendo-se estas condições por 24 horas.

A seguir, a mistura eutética foi aquecida lentamente a uma taxa de aquecimento de 50°C por hora, sob alto vácuo, até 200°C , seguido de injeção vagarosa de argônio até 450°C . Na seqüência intercalou-se injeção de argônio e vácuo até a temperatura ambiente. Neste experimento, realizou-se o tratamento de desidratação do eletrólito sem injeção de HCl.

Na Figura 6.1.4.1 estão representadas as curvas TG e DTA para uma massa de 25,10 mg da mistura eutética LiCl-KCl desidratada sem a injeção de HCl.

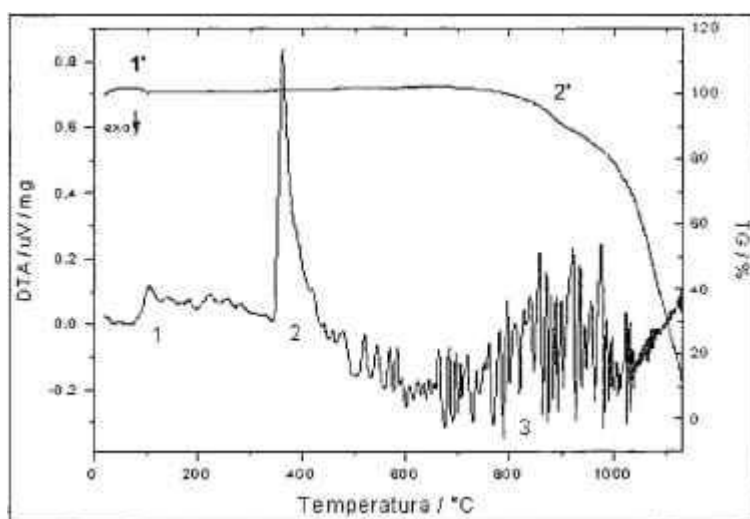


Figura 6.1.4.1: Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl após o tratamento de desidratação sem injeção de HCl.

Experimento B

Neste experimento, os cloretos de lítio p.a e de potássio p.a. foram triturados individualmente, e, após serem pesados e misturados homogeneamente, foram aquecidos dentro do cadinho no vaso de contenção, sob alto vácuo até 95°C, mantendo-se estas condições por 24 horas.

A seguir, a mistura eutética foi aquecida lentamente a uma taxa de aquecimento de 50°C por hora, sob alto vácuo até 200°C, seguido de injeção vagarosa de argônio por 4 horas até 350°C. Ao final dessa operação, substituiu-se, por 2 horas, o fluxo de argônio pelo de cloreto de hidrogênio anidro até a fusão do eletrólito (p.f.=352°C), com elevação da temperatura a 450°C.

Na sequência o argônio foi borbulhado por 3 horas com elevação da temperatura a 500°C, seguido de vácuo até a temperatura ambiente, visando remover o excesso de HCl. Neste experimento, realizou-se a desidratação do eletrólito com a manutenção de alto vácuo durante o tratamento e com borbulhamento final de argônio por 3 horas.

Na Figura 6.1.4.2 estão representadas as curvas TG e DTA para uma massa de 35,30 mg da mistura eutética LiCl-KCl após a realização do tratamento de desidratação com arraste final de argônio por 3 horas.

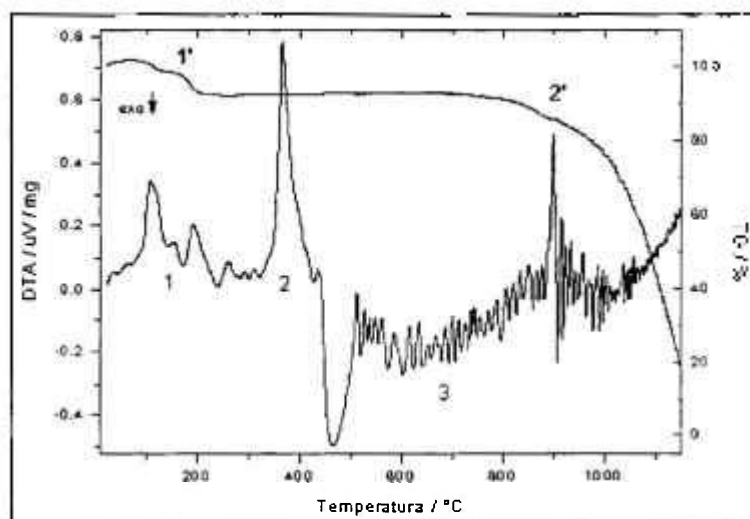


Figura 6.1.4.2: Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl após o tratamento de desidratação com o arraste final de argônio por 3 horas.

Experimento C

Neste experimento, os cloretos de lítio p.a e de potássio p.a. foram triturados individualmente, e, após serem pesados e misturados homogeneamente, foram aquecidos dentro do cadinho no vaso de contenção, sob vácuo moderado (10^{-1} mbar) até 95°C , mantendo-se estas condições por 24 horas.

A seguir, a mistura eutética foi aquecida lentamente a uma taxa de aquecimento de 50°C por hora, sob vácuo moderado até 200°C , seguido de injeção vagarosa de argônio por 4 horas até 350°C . Ao final dessa operação, substituiu-se, por 2 horas, o fluxo de argônio pelo de cloreto de hidrogênio anidro até a fusão do eletrólito (p.f.= 352°C), com elevação da temperatura a 450°C .

Na sequência o argônio foi borbulhado por 3 horas com elevação da temperatura a 500°C , seguido de vácuo até a temperatura ambiente, visando a remoção do excesso de HCl. Neste experimento, realizou-se a desidratação do eletrólito com a manutenção de vácuo moderado durante o tratamento e com borbulhamento final de argônio por 3 horas.

Na Figura 6.1.4.3 estão representadas as curvas TG e DTA para uma massa de 25,80 mg da mistura eutética LiCl-KCl após a realização do tratamento de desidratação sob vácuo moderado.

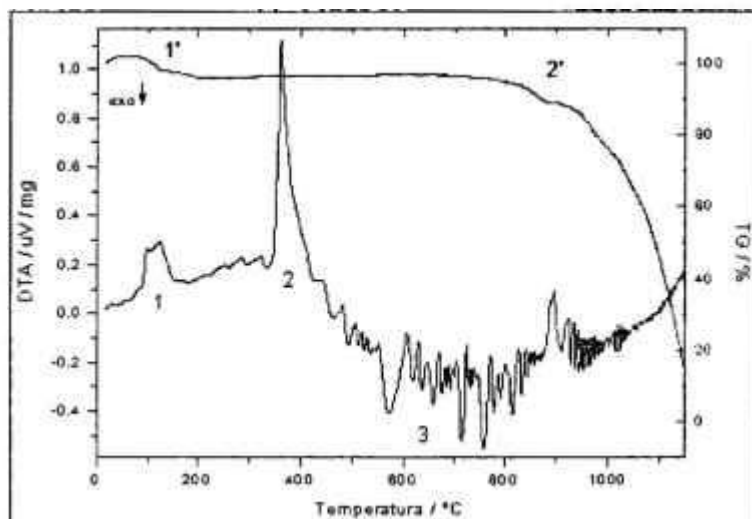


Figura 6.1.4.3: Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl após o tratamento de desidratação sob vácuo moderado.

Experimento D

Neste experimento, os cloretos de lítio p.a e de potássio p.a. foram triturados individualmente, e, após serem pesados e misturados homogeneamente, foram aquecidos dentro do cadinho no vaso de contenção, sob vácuo moderado até 95°C, mantendo-se estas condições por 24 horas.

A seguir, a mistura eutética foi aquecida lentamente a uma taxa de aquecimento de 50°C por hora, sob vácuo até 200°C, seguido de injeção vagarosa de argônio por 4 horas até 350°C. Ao final dessa operação, substituiu-se, por 2 horas, o fluxo de argônio pelo de cloreto de hidrogênio anidro até a fusão do eletrólito (p.f.=352°C), com elevação da temperatura a 450°C.

Na seqüência, o argônio foi borbulhado por 12 horas com elevação da temperatura a 500°C, visando remover o excesso de HCl. Ao final deste período a mistura eutética desidratada foi resfriada sob atmosfera de argônio. Neste experimento, realizou-se a desidratação do eletrólito com a manutenção de vácuo moderado durante o tratamento e com arraste final de argônio por 12 horas.

Na Figura 6.1.4.4 estão representadas as curvas TG e DTA para uma massa de 29,40 mg da mistura eutética LiCl-KCl após a realização do tratamento de desidratação com arraste de argônio por 12 horas na etapa final do processo.

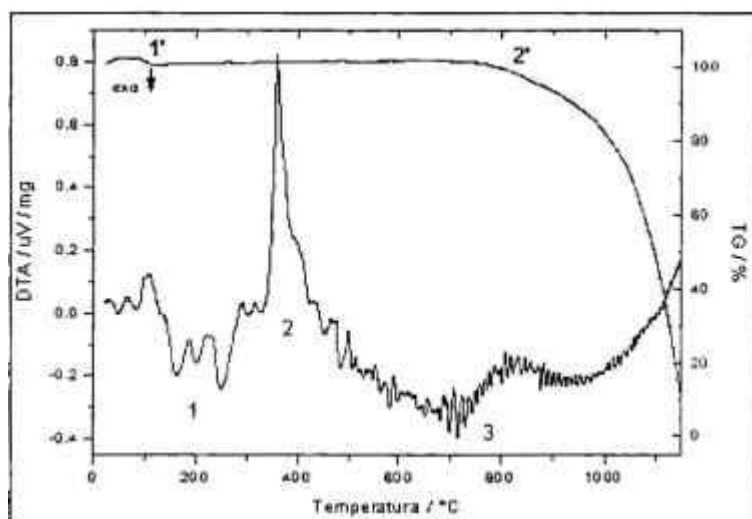


Figura 6.1.4.4: Curvas TG e DTA da mistura eutética LiCl-KCl após o tratamento de desidratação com arraste final de argônio por 12 horas.

6.1.5 Seleção do Tratamento de Desidratação do Eletrólito

Neste capítulo serão analisadas criteriosamente as curvas TG e DTA do capítulo anterior, Figuras 6.1.4.1, 6.1.4.2, 6.1.4.3 e 6.1.4.4, visando estabelecer o processo de desidratação do eletrólito mais eficiente.

As curvas TG referentes aos quatro experimentos apresentados de desidratação do eletrólito, permitem a observação de dois eventos de perda de massa: o evento 1' entre 100°C e 200°C que corresponde à perda de água de hidratação e o evento 2', a partir de 700°C, que se deve ao início da volatilização, demonstrada através de perda acentuada de massa, tendo em vista que nesta temperatura a mistura eutética já se encontra fundida (P.F.=352°C).

As curvas DTA apenas confirmam, através dos seus eventos endotérmicos, os resultados obtidos pelas curvas TG. O evento 1 corresponde à perturbação no sistema devido à perda de água de hidratação, o evento 2 corresponde à fusão do eletrólito, enquanto que o evento 3 corresponde à interações do eletrólito, no caso do experimento A, com a água e nos demais experimentos, com a água e com o HCl residual.

Os experimentos A e D revelaram que na primeira etapa, onde ocorre a eliminação da água de hidratação, foram mais eficientes que os demais experimentos, tendo em vista a presença de um segundo patamar no evento 1' das curvas TG referentes aos experimentos B e C, além da porcentagem elevada de perda de massa registrada.

Em todos os ensaios observou-se através do evento 2' das curvas TG, dois patamares de perda de massa, o primeiro pode ser atribuído à volatilização do LiCl (massa molecular=42,39 g.mol⁻¹) e o segundo à volatilização do KCl (massa molecular=74,55 g.mol⁻¹), já que a diferença de massa molecular entre os sais é acentuada.

As curvas DTA mostraram, através dos eventos endotérmicos 3, a existência de água e de cloreto de hidrogênio residual no sistema após os tratamentos de desidratação B, C e D, e somente de água no tratamento A, pois ocorreram interações significativas do eletrólito com esses compostos, principalmente nos tratamentos A e B e menos intensas nos tratamentos C e D.

As análises térmicas mostraram que o experimento A, realizado sem a injeção de cloreto de hidrogênio, apresentou interações mais intensas da mistura eutética com a água, se comparados com os demais.

O evento exotérmico, presente entre 400°C e 500°C na curva DTA do experimento B, com arraste final de argônio por 3 horas, indica uma reação que pode ser atribuída ao efeito do cloreto de hidrogênio retido na mistura eutética.

Os experimentos C e D, realizados sob o vácuo moderado mostraram-se mais eficientes que os experimentos A e B, realizados sob alto vácuo, levando a crer que, devido à intensidade do vácuo e aos problemas de vedação da célula de desidratação, ocorreu arraste do ar do ambiente para dentro da célula.

As curvas TG e DTA referentes ao experimento D apresentaram os melhores resultados, portanto os tratamentos posteriores de desidratação do eletrólito foram realizados com a manutenção de vácuo moderado (10^{-1} mbar) durante o processo e arraste final de argônio por 12 horas.

Os resultados obtidos pela análise termogravimétrica em conjunto com os obtidos pela análise térmica diferencial foram considerados satisfatórios para determinar a eficiência do processo de desidratação da mistura eutética, tendo em vista que na temperatura de trabalho (500°C) não houve nenhuma perda de massa ou evento endotérmico significativo.

A presença de umidade constatada nas amostras pode ser atribuída à hidratação das mesmas no decorrer da confecção dos ensaios térmicos, visto que o LiCl é extremamente higroscópico, portanto foram realizados estudos eletroquímicos, que são realizados in-situ, para complementarem os resultados obtidos pelas análises termogravimétricas.

6.2 Estudo voltamétrico do sistema LiCl-KCl

Utilizando a técnica da voltametria cíclica é possível determinar o espaço voltamétrico do eletrólito em determinada temperatura, em relação aos diferentes eletrodos de trabalho utilizados. Empregando-se eletrodo de trabalho inerte, como o molibdênio, é possível avaliar o grau de hidratação do eletrólito suporte e a presença de contaminantes. Os ensaios voltamétricos realizados no sistema LiCl-KCl foram realizados a 500°C, empregando-se diversos arranjos.

Apresenta-se na Tabela 6.2.1 a descrição dos arranjos utilizados nos ensaios voltamétricos.

Tabela 6.2.1: Descrição dos arranjos empregados no estudo voltamétrico do eletrólito suporte.

Arranjo	Eletrodo auxiliar	Eletrodo de referência	Eletrodo de trabalho
A	Grafita	Pt	Mo
B	Grafita	Pt	Pt
C	Grafita	Pt	Cu
D	Grafita	Pt	Aço inoxidável 316L
E	Aço inoxidável 316L	Ag/AgCl (1%AgCl em massa)	Mo
F	Aço inoxidável 316L	Ag/AgCl (1%AgCl em massa)	Aço inoxidável 316L

6.2.1 Estudo voltamétrico do eletrólito suporte empregando o arranjo A

Na Figura 6.2.1.1, são apresentados os voltamogramas obtidos na verificação da qualidade do eletrólito suporte LiCl-KCl a 500°C empregando-se o arranjo A, que consiste no emprego de molibdênio como eletrodo de trabalho, platina como eletrodo de referência e o cadinho de grafita como eletrodo auxiliar.

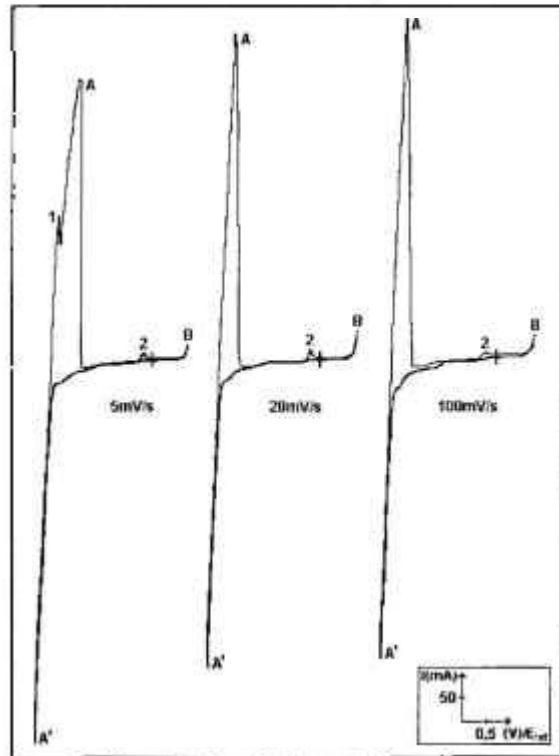


Figura 6.2.1.1: Voltamogramas a 500°C, com eletrodo de trabalho de molibdênio (área = 0,48 cm²) em LiCl- KCl e velocidades de varredura catódica de 5, 20 e 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,45V→+0,80V→0V. Sensibilidade 1A.

A mistura eutética LiCl-KCl está limitada catodicamente pela redução do íon Li⁺ [12]. O espaço eletroquímico encontra-se limitado anodicamente pela oxidação do eletrodo de trabalho a +0,80V e catodicamente pela redução dos íons Li⁺ a -2,45V.

O perfil voltamétrico obtido indica que no sistema eletroquímico não se detectou a presença de moléculas de água proveniente de um solvente hidratado, confirmando a eficácia do processo de desidratação desenvolvido.

Os picos A/A' referem-se ao par Li/Li^+ e o pico B à oxidação do eletrodo de molibdênio. Desta forma, o espaço voltamétrico utilizável sobre o Mo em LiCl-KCl eutético a 500°C é de $\Delta E=1,65\text{V}$.

Os picos 1e 2 sugerem a formação de produtos pouco solúveis sobre a superfície do eletrodo, em consequência de uma interação entre o molibdênio e o eletrólito suporte, porém esta interação não pode ser atribuída à formação de compostos intermetálicos, como mostram os diagramas de fases para o sistema K-Mo e Li-Mo, mostrados respectivamente nas Figuras 6.2.1.2 e 6.2.1.3.

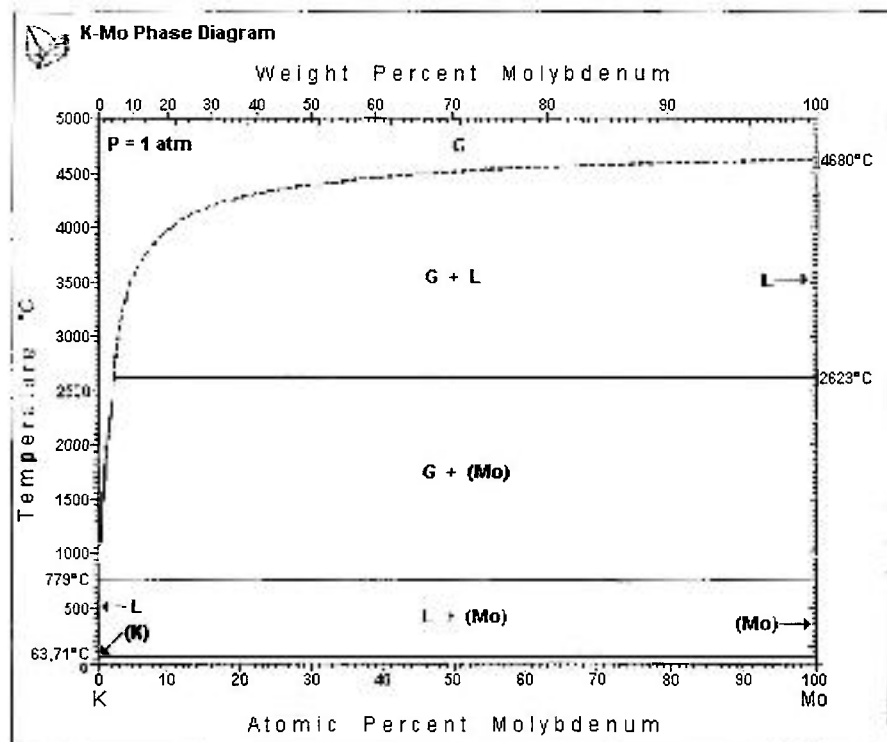


Figura 6.2.1.2: Diagrama de fases para o sistema K-Mo [61].

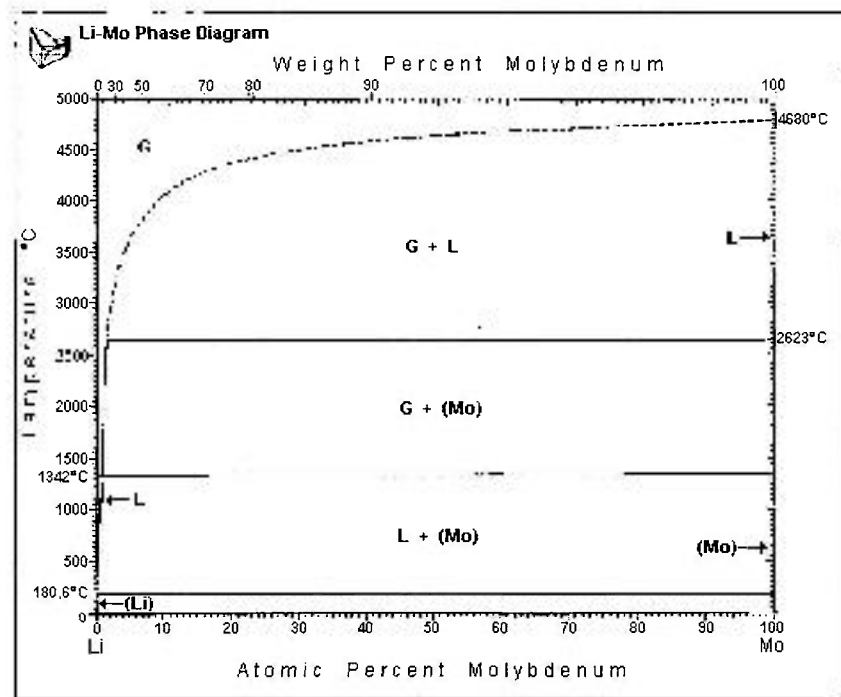


Figura 6.2.1.3: Diagrama de fases para o sistema Li-Mo [61].

Tendo em vista os picos de oxidação presentes no domínio eletroquímico utilizando-se o molibdênio como eletrodo de trabalho, o eletrólito suporte foi estudado a seguir, empregando-se eletrodos de platina, cobre e aço inoxidável AISI 316L.

6.2.2 Estudo voltamétrico do eletrólito suporte empregando o arranjo B

O estudo voltamétrico do eletrólito suporte a 500°C, empregando-se o arranjo B, consiste no emprego de platina como eletrodo de trabalho e de referência e do cadinho de grafita como eletrodo auxiliar.

O espaço voltamétrico encontra-se limitado anodicamente pela oxidação do eletrodo de trabalho a + 0,3V e catodicamente pela redução dos íons Li^+ a - 2,5V. Os picos C/C' referem-se ao par Li/Li^+ e o pico D à oxidação do eletrodo de platina.

Na Figura 6.2.2.1 mostra-se o voltamograma a 500°C para o eletrodo de platina.

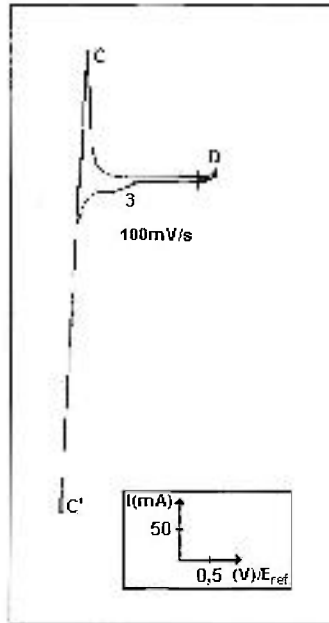


Figura 6.2.2.1: Voltamograma a 500°C, com eletrodo de trabalho de platina (área = 0,24 cm²) em LiCl-KCl e velocidade de varredura catódica de 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,5V→+0,3V→0V. Sensibilidade 1A.

No perfil voltamétrico obtido empregando-se a platina como eletrodo de trabalho, não houve a ocorrência dos picos 1 e 2 existentes nos voltamogramas utilizando-se como eletrodo de trabalho o molibdênio, visto na Figura 6.2.1.1, indicando que os picos 1 e 2 referem-se à interação do eletrodo com o eletrólito e não à oxidação de contaminantes presentes no eletrólito suporte.

No voltamograma da Figura 6.2.2.1, constatou-se o surgimento do pico de redução 3, que pode ser atribuído à formação de compostos intermetálicos decorrentes da interação entre a platina e o lítio. O diagrama de fases para o sistema Li-Pt, mostrado na Figura 6.2.2.2, revela a existência de várias fases possíveis.

O perfil voltamétrico obtido, ressaltando-se a interação existente entre o lítio e a platina, indica que no eletrólito suporte LiCl-KCl não se detectou a presença de outros contaminantes, pois não existem reações de redução, ou, oxidação no domínio eletroquímico.

Na Figura 6.2.2.2 apresenta-se o diagrama de fases para o sistema Li-Pt.

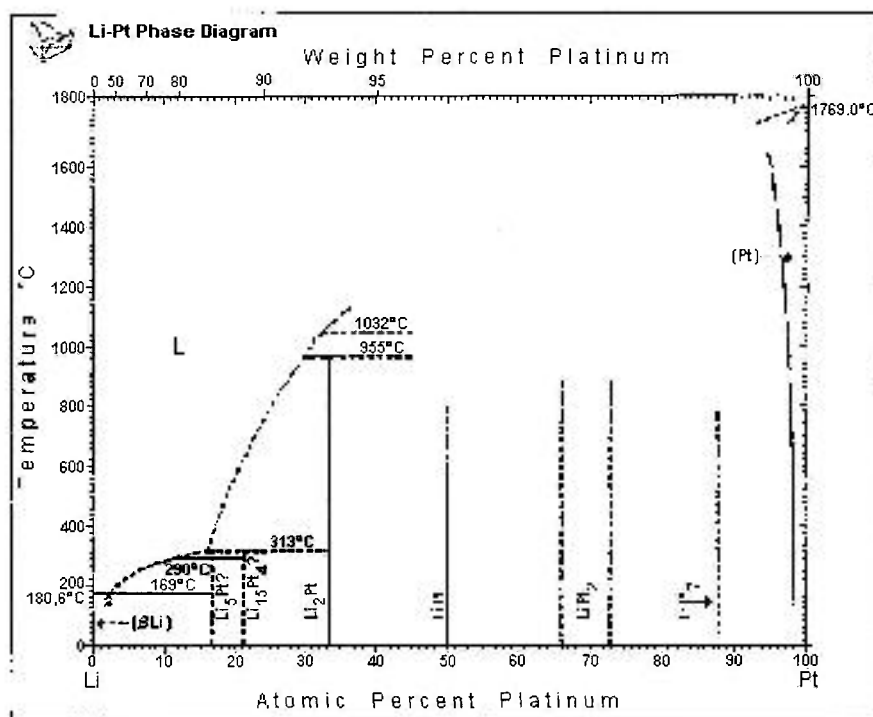


Figura 6.2.3.2 Diagrama de fases para o sistema Li-Pt [61].

6.2.3 Estudo voltamétrico do eletrólito suporte empregando o arranjo C

Os voltamogramas realizados no eletrólito suporte LiCl-KCl a 500°C empregando-se o arranjo C, consiste na utilização de cobre como eletrodo de trabalho, platina como eletrodo de referência e o cadinho de grafita como eletrodo auxiliar, nas velocidades de varredura catódica de 5, 20 e 100mV/s.

A exemplo do voltamograma, amostrado na Figura 6.2.3.1, obtido utilizando-se a platina como eletrodo de trabalho, os voltamogramas mostrados na Figura 6.2.3.1, não apresentam os picos 1 e 2 de oxidação presentes nos voltamogramas utilizando-se como eletrodo de trabalho o molibdênio, mostrados na Figura 6.2.1.1.

Os picos E/E' referem-se ao par Li/Li^+ e o pico F à oxidação do eletrodo de cobre. Desta forma, o espaço voltamétrico encontra-se limitado anodicamente pela oxidação do eletrodo de trabalho a +0,15V e catodicamente pela redução dos íons Li^+ a -2,30V.

Na Figura 6.2.3.1 apresenta-se os voltamogramas a 500°C para o eletrodo de cobre.

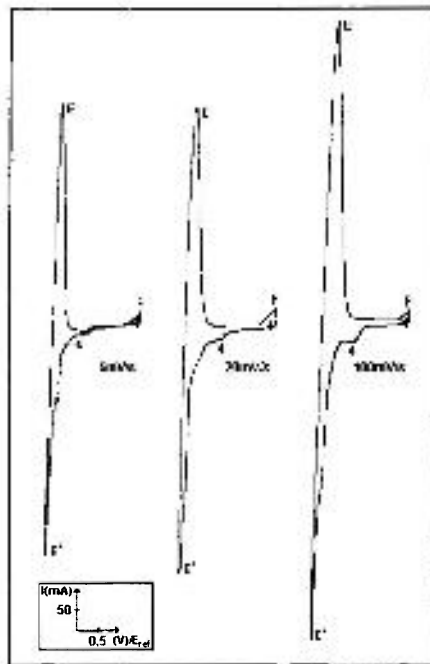


Figura 6.2.3.1: Voltamogramas a 500°C, com eletrodo de trabalho de cobre (área = 0,73 cm²) em LiCl-KCl e velocidades de varredura catódica de 5, 20 e 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,30V→+0,15V→0V. Sensibilidade 1A.

Nos voltamogramas da Figura 6.2.3.1, observa-se a presença do pico de redução 4, que pode ser atribuído à formação de compostos intermetálicos decorrentes da interação entre o cobre e a platina remanescente no banho, após os ensaios eletroquímicos realizados empregando-se a platina como eletrodo de trabalho.

O diagrama de fases para o sistema Cu-Pt, apresentado na Figura 6.2.3.2, revela a existência de várias fases possíveis.

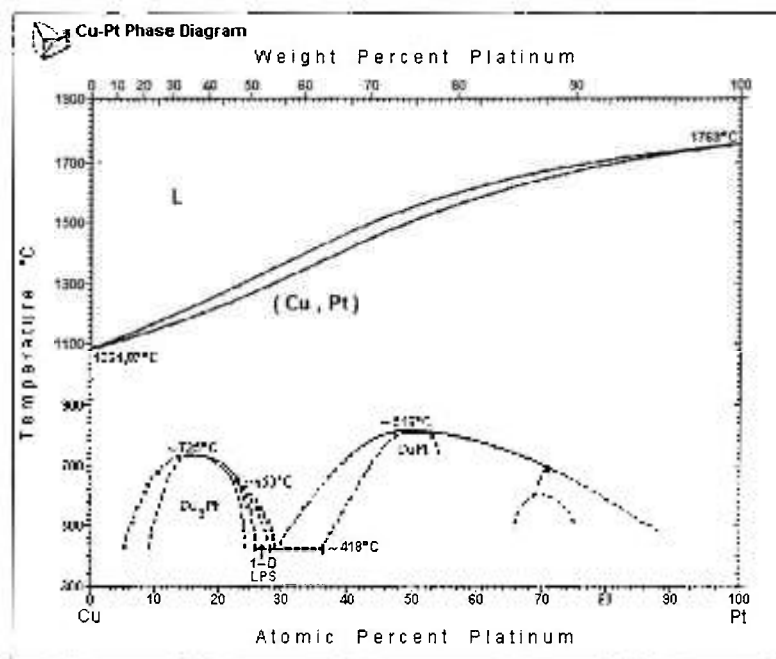


Figura 6.2.3.2 Diagrama de fases para o sistema Cu-Pt [61].

6.2.4 Estudo voltamétrico do eletrólito suporte empregando o arranjo D

Nos voltamogramas realizados no eletrólito suporte LiCl-KCl a 500°C, nas velocidades de varredura catódica de 20, 50 e 100mV/s, empregou-se o arranjo D, que consiste na utilização do aço inoxidável AISI 316L como eletrodo de trabalho, platina como eletrodo de referência e o cadinho de grafita como eletrodo auxiliar.

Os voltamogramas obtidos a 500°C para o eletrodo de aço inoxidável AISI 316L, são mostrados na Figura 6.2.4.1.

Os picos G/G' referem-se ao par Li/Li^+ a $-2,15\text{V}$ e o pico H à oxidação do eletrodo de aço inoxidável AISI 316L a $+0,10\text{V}$. Os picos de redução e de oxidação presentes nos voltamogramas obtidos indicam que no sistema se detectou a presença de contaminantes no domínio eletroquímico.

Estes contaminantes podem ser atribuídos à impurezas introduzidas no banho pela realização dos ensaios anteriores, corrosão da célula eletrolítica e hidratação do eletrólito suporte.

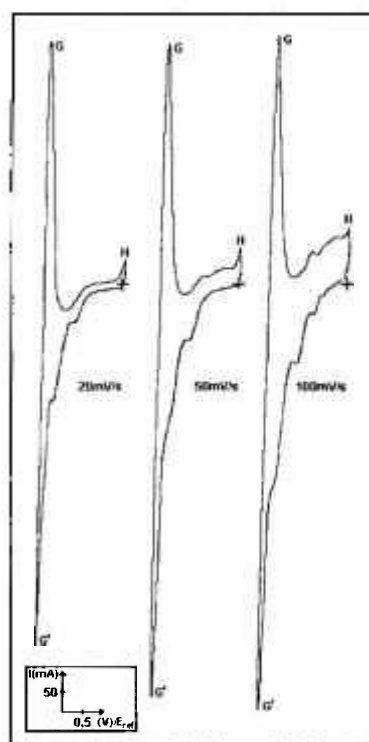


Figura 6.2.4.1: Voltamogramas a 500°C , com eletrodo de trabalho de aço inoxidável AISI 316L (área = $0,48\text{ cm}^2$) em LiCl-KCl e velocidades de varredura catódica de 20, 50 e 100mV/s . Ciclo: $0\text{V} \rightarrow -2,15\text{V} \rightarrow +0,10\text{V} \rightarrow 0\text{V}$. Sensibilidade 1A.

Devido à presença dos contaminantes introduzidos no banho e à perda do sal por volatilização, um outro sistema eletroquímico foi montado e foram realizados, a 500°C , estudos voltamétricos utilizando-se como eletrodo de referência Ag/AgCl (1% AgCl em massa), como eletrodo auxiliar cadinho de aço inoxidável AISI 316L e como eletrodo de trabalho molibdênio e aço inoxidável AISI 316L, pois estes arranjos apresentaram os melhores resultados.

6.2.5 Estudo voltamétrico do eletrólito suporte empregando o arranjo E

Na Figura 6.2.5.1, apresenta-se os voltamogramas para a verificação da qualidade do eletrólito suporte LiCl-KCl a 500°C empregando-se o arranjo E, que consiste no emprego de molibdênio como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (1%AgCl em massa) como eletrodo de referência e o cadinho de aço inoxidável AISI 316L como eletrodo auxiliar.

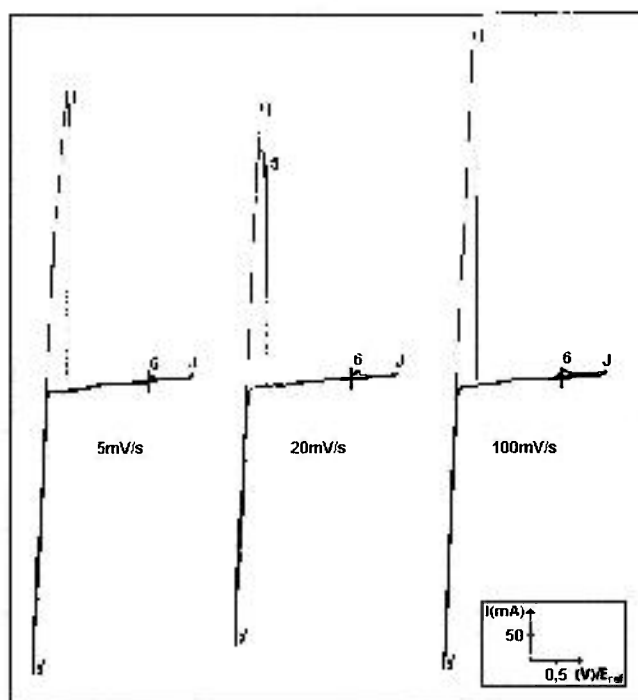


Figura 6.2.5.1: Voltamogramas a 500°C, com eletrodo de trabalho de molibdênio (área = 0,48 cm²) em LiCl-KCl e velocidades de varredura catódica de 5, 20 e 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,25V→+0,90V→0V. Sensibilidade 1A.

Os picos I/I' referem-se ao par Li/Li⁺ e o pico J à oxidação do eletrodo de molibdênio. Desta forma, o espaço eletroquímico encontra-se limitado anodicamente pela oxidação do eletrodo de trabalho a +0,90V e catodicamente pela redução dos íons Li⁺ a -2,25V.

O perfil voltamétrico obtido indica que no sistema eletroquímico não se detectou a presença de moléculas de água proveniente de um solvente hidratado.

De acordo com os voltamogramas e diagramas de fases anteriores, o pico 5 observado sugere a formação de produtos pouco solúveis sobre a superfície do eletrodo, em consequência de uma interação entre o molibdênio e o eletrólito suporte. O pico 6 presente no espaço voltamétrico, pode ser atribuído à uma reação de oxidação do eletrodo de molibdênio. Esta suposição poderia ser confirmada através da caracterização física do eletrodo de molibdênio após a realização dos ensaios voltamétricos, entretanto, a difração de raios-X, que seria a técnica mais indicada para a elucidação deste pico, permite somente a análise de fio com diâmetro superior a 2mm.

6.2.6 Estudo voltamétrico do eletrólito suporte empregando o arranjo F

Empregando-se um eletrodo ativo como o aço inoxidável AISI 316L, é possível avaliar a sua interação com o eletrólito suporte. Este material de eletrodo é empregado na etapa de reprocessamento eletroquímico inserida no conceito de Reator Rápido Integral, objetivo deste estudo.

Nos voltamogramas realizados no eletrólito suporte LiCl-KCl a 500°C, nas velocidades de varredura catódica de 20, 50 e 100mV/s, empregou-se o arranjo F, que consiste na utilização do aço inoxidável AISI 316L como eletrodos de trabalho e auxiliar e Ag/AgCl (1%AgCl em massa) como eletrodo de referência.

Os picos K/K' referem-se ao par Li/Li⁺ e o pico L à oxidação do eletrodo de aço inoxidável AISI 316L, portanto o espaço voltamétrico encontra-se limitado anodicamente pela oxidação do eletrodo de trabalho a +0,35V e catodicamente pela redução dos íons Li⁺ a -2,20V.

O pico 7, visto na Figura 6.2.6.1, pode ser atribuído à oxidação do molibdênio, presente na composição do aço inoxidável AISI 316L: 1%C, 17%Cr, 12%Ni e 2%Mo, (% em massa) [62], visto que ele está coerente com o pico 6 presente nos voltamogramas obtidos empregando-se o eletrodo de molibdênio, mostrado na Figura 6.2.5.1.

Na Figura 6.2.6.1 mostra-se o voltamograma a 500°C para o eletrodo de aço inoxidável AISI 316L.

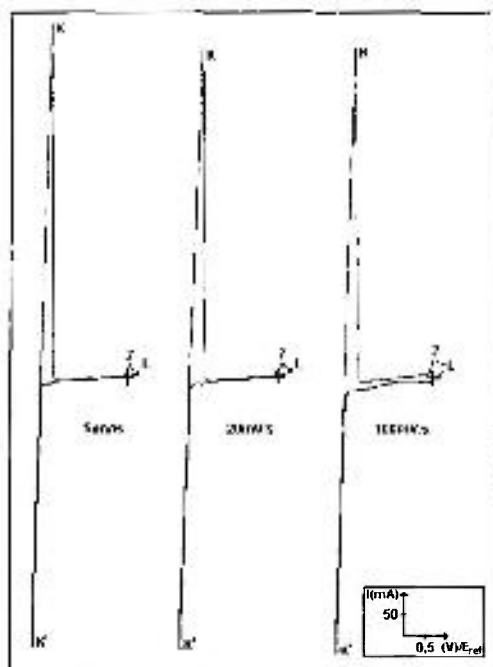


Figura 6.2.6.1: Voltamogramas a 500°C, com eletrodo de trabalho de aço inoxidável AISI 316L (área = 0,48 cm²) em LiCl-KCl e velocidades de varredura catódica de 5, 20 e 100mV/s. Ciclo: 0V→-2,20V→+0,35V→0V. Sensibilidade 1A.

6.3 Estudo do sistema U³⁺/U em LiCl-KCl

Os ensaios voltamétricos realizados no sistema U³⁺/U em LiCl-KCl após a dissolução metalúrgica do urânio, como descrito no capítulo 5, foram realizados a 500°C, empregando-se o aço inoxidável AISI 316L como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (1%AgCl em massa) como eletrodo de referência e a célula eletrolítica de aço inoxidável AISI 316L como eletrodo auxiliar. Conforme descrito no capítulo 1, esta é a configuração empregada no reprocessamento eletroquímico baseado no conceito de reator rápido avançado LMR, objetivo deste trabalho.

Na Figura 6.3.1 são mostrados os voltamogramas do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl.

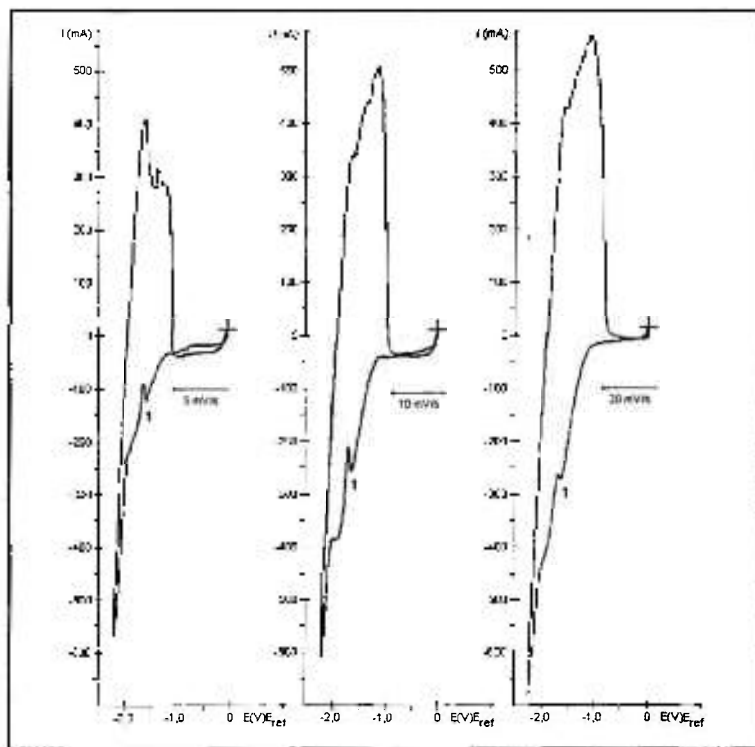


Figura 6.3.1: Voltamogramas a 500°C do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl ; eletrodo de referência Ag/AgCl (1%AgCl, em massa); eletrodo de trabalho aço inoxidável AISI 316L (área = 0,48 cm²) e velocidades de varredura catódica de 5, 10 e 20mV/s. Ciclo: 0V→-2,50V→0V. Sensibilidade 1A.

De acordo com os voltamogramas da Figura 6.3.1, o domínio eletroquímico encontra-se limitado catodicamente pela redução dos íons Li^+ a -2,20V.

O pico 1 pode ser atribuído à redução do íon U^{3+} , pois o potencial obtido de -1,6V está coerente com os valores encontrados na literatura [20,64]. A confirmação desta suposição poderia ser realizada através da caracterização do eletrodo por difração de raios-X, entretanto, como visto anteriormente, esta técnica não é aplicável a fios com diâmetros menores que 2mm. Portanto, para a elucidação deste pico, foram retiradas amostras do banho, na fase do sal e na fase do cádmio, após 40 dias de experimento, e analisadas por Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise por Energia Dispersiva de Raios-X, Espectrometria de Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma. Os resultados obtidos através dessas técnicas serão apresentados a seguir.

A - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras retiradas do banho U^{3+}/U em LiCl-KCl, foram analisadas no Laboratório de Materiais Nucleares do CTMSP – ARAMAR, em um Difratorômetro X'PERT - PW3710, fabricado pela empresa PHILIPS. O programa utilizado, na análise automática, é o PC-APD Analytical Powder Diffraction, desenvolvido pelo próprio fabricante do equipamento.

A análise da amostra retirada na fase do cádmio do banho apresentou somente a presença do cádmio conforme observado no difratograma, mostrado na Figura 6.3.2. Este resultado pode ser atribuído à ausência de contaminantes e a não uniformidade da distribuição do urânio dissolvido no banho, quando solidificado.

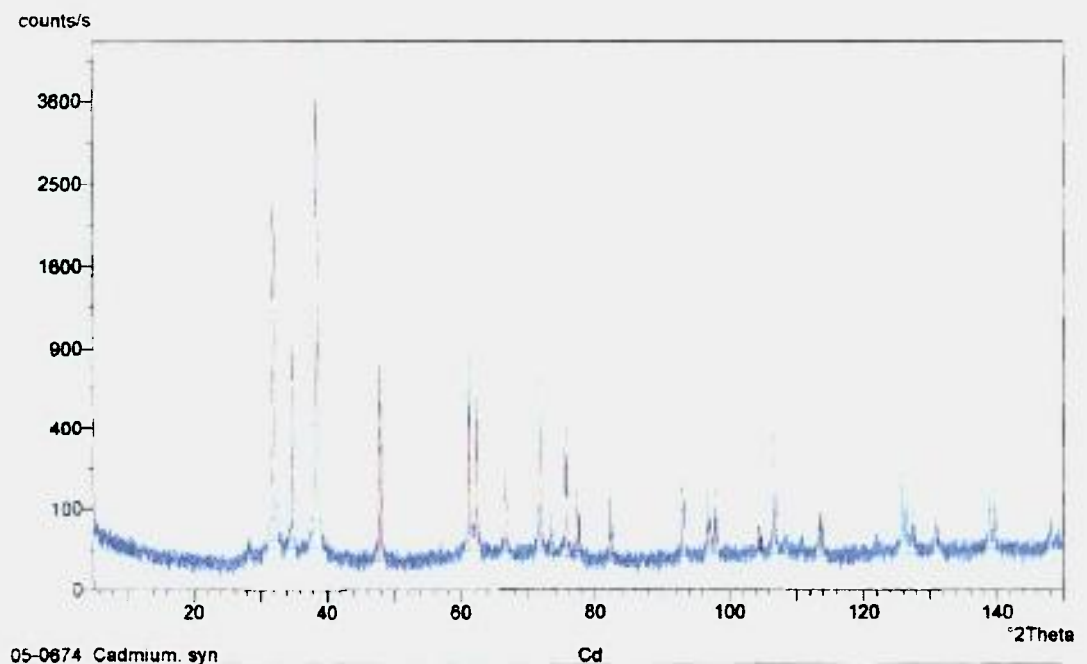


Figura 6.3.2: Difratorograma da amostra retirada na fase do cádmio do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl.

A análise da amostra retirada na fase do sal do banho apresentou a presença de contaminantes e do urânio na forma de óxido, conforme mostrado no difratograma da Figura 6.3.3.

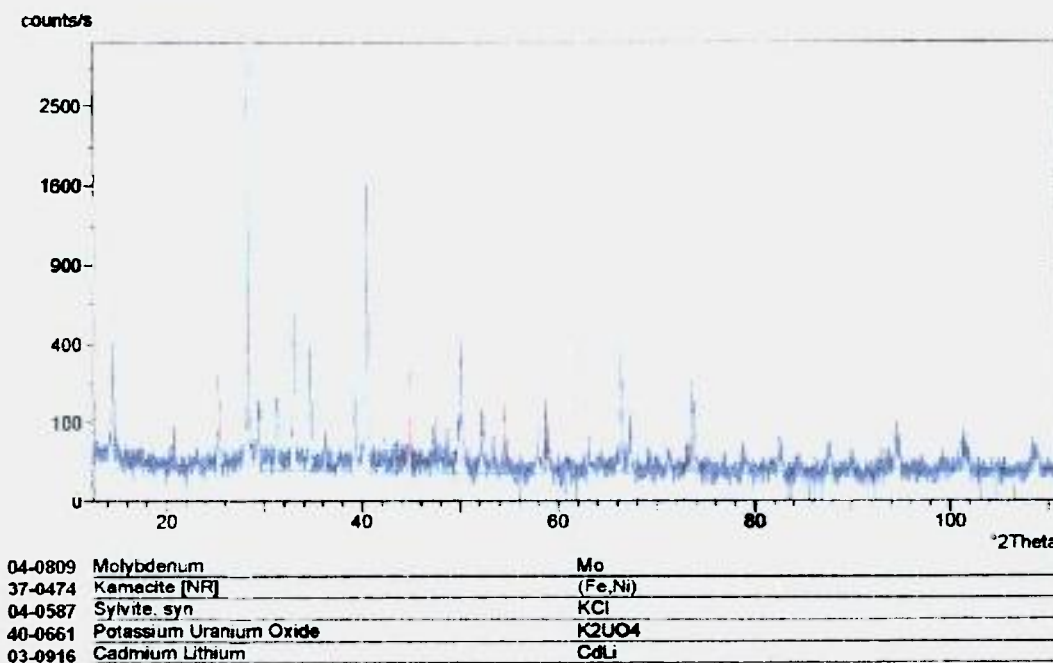


Figura 6.3.3: Difratograma da amostra retirada na fase do sal do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl.

Logo, o fato de existir urânio no sal implica, obrigatoriamente, a existência de urânio na piscina de cádmio metálico, pelo próprio método de introdução de urânio no sistema.

B - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).

As amostras retiradas do banho U^{3+}/U em LiCl-KCl, foram analisadas no Laboratório de Materiais Nucleares do CTMSP – ARAMAR, em um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo XL30, fabricado pela empresa PHILIPS acoplado a um equipamento para análise quantitativa por energia dispersiva de raios-X, EDAX PV9800.

As análises, MEV e EDS, foram realizadas em duas áreas distintas, uma menor e outra mais abrangente da superfície da amostra retirada na fase do cádmio do banho U^{3+}/U em LiCl-KCl. Estas análises comprovaram a presença do urânio dissolvido na piscina de cádmio e apresentaram somente o oxigênio como contaminante, que deve ter sido introduzido no sistema durante o manuseio da amostra. O lítio não foi detectado devido à limitação do equipamento, que só detecta elemento com peso atômico superior ao do boro.

Os resultados referentes às análises de MEV e EDS em uma área menor possível da superfície da amostra estão apresentados respectivamente nas Figuras 6.3.4 e 6.3.5.

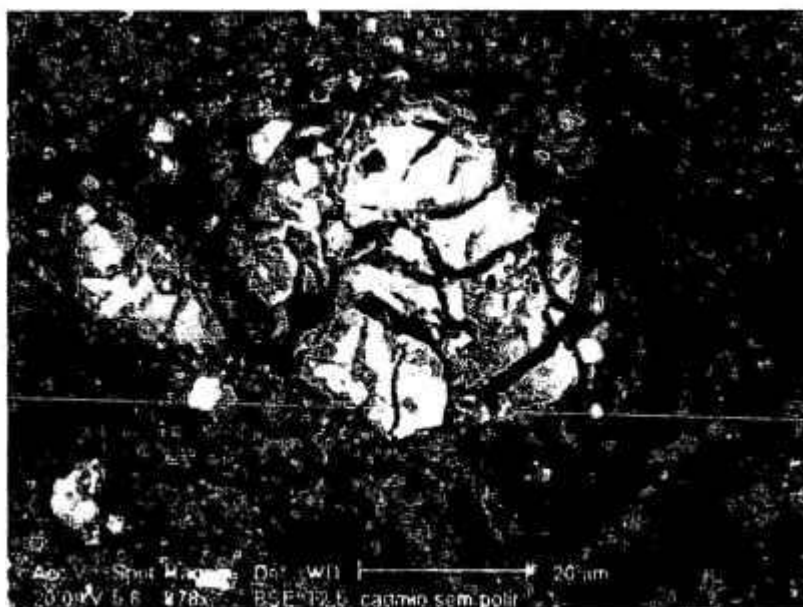


Figura 6.3.4: Análise de microscopia eletrônica de varredura em uma área menor possível da superfície da amostra retirada na fase do cádmio do banho de U^{3+}/U em LiCl-KCl.

Aumento de 878 vezes.

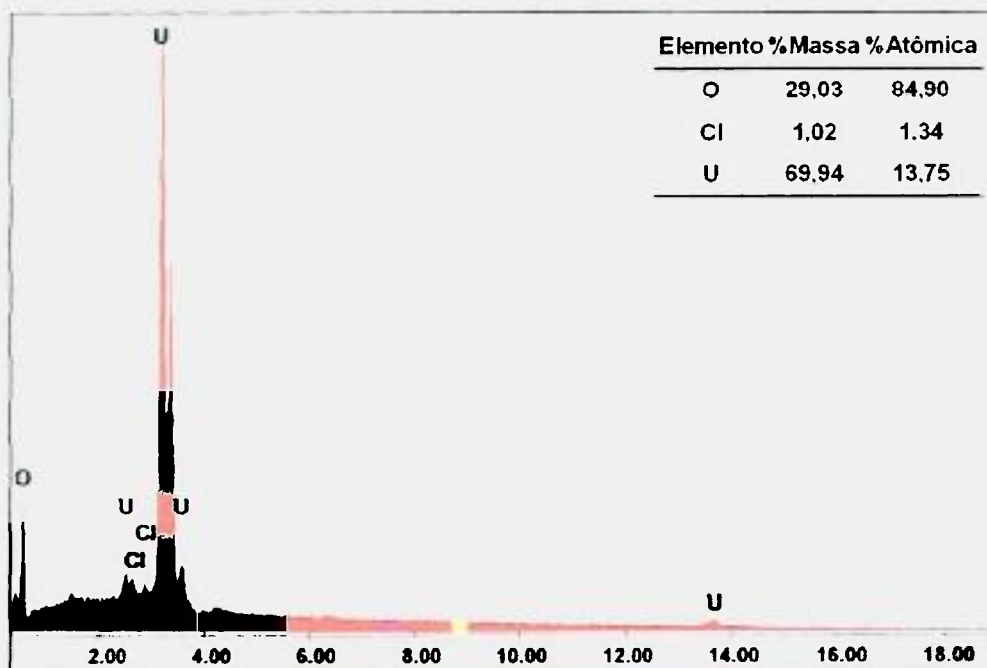


Figura 6.3.5: Análise por energia dispersiva de raios-x em uma área menor possível da superfície da amostra retirada na fase do cádmio do banho de U^{3+}/U em LiCl-KCl.

Os resultados referentes às análises de MEV e EDS em uma área mais abrangente da superfície da amostra estão apresentados respectivamente na Figuras 6.3.6 e 6.3.7.

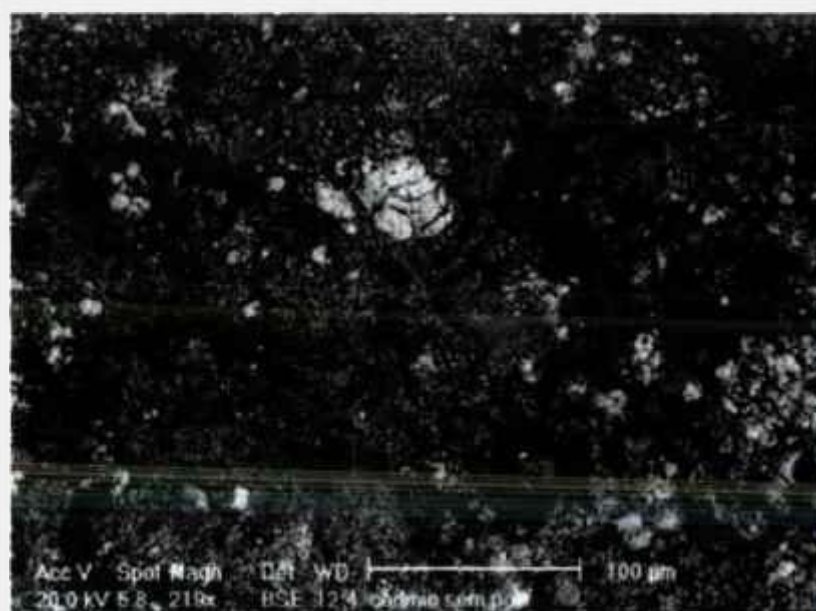


Figura 6.3.6: Análise de microscopia eletrônica de varredura em uma área da superfície da amostra retirada na fase do cádmio do banho de U^{3+}/U em LiCl-KCl.

Aumento de 219 vezes.

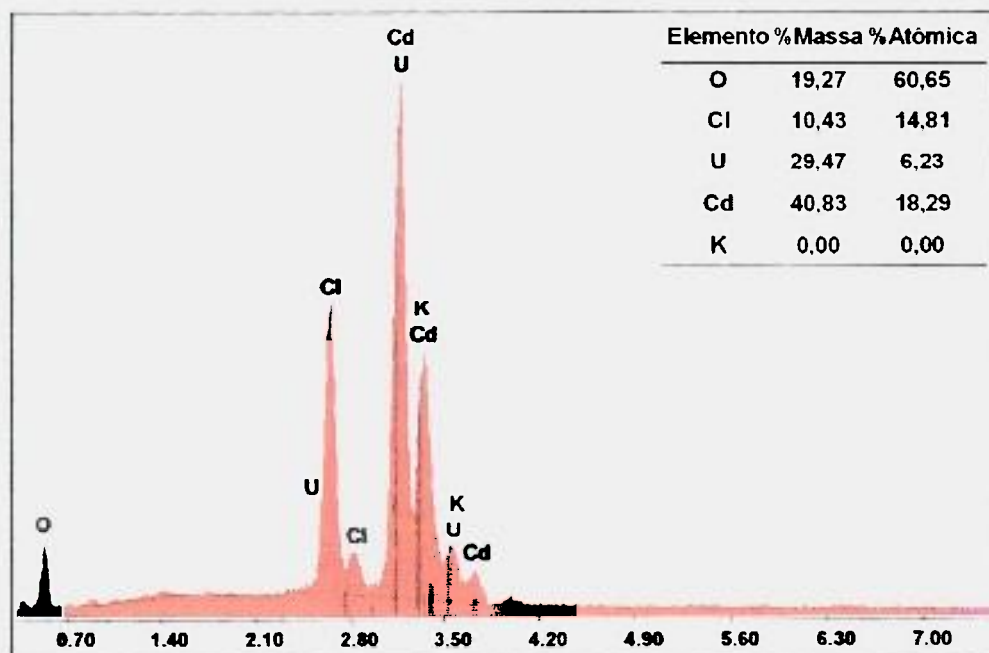


Figura 6.3.7: Análise por energia dispersiva de raios-x em uma área mais abrangente da superfície da amostra retirada na fase do cádmio do banho de U^{3+}/U em LiCl-KCl.

Nota-se claramente nas Figuras 6.3.4 e 6.3.6, as fases de urânio no banho de cádmio, representadas pelas áreas mais claras, que devem estar mais homogêneas quando fundidas e sob agitação.

As análises, MEV e EDS, apresentadas respectivamente na Figuras 6.3.8 e 6.3.9, foram realizadas na superfície da amostra retirada na fase do sal do banho U^{3+}/U em LiCl-KCl. As análises não revelaram a presença de urânio e apresentaram somente o oxigênio como contaminante. O lítio não foi detectado devido à limitação do equipamento, já discutido anteriormente.

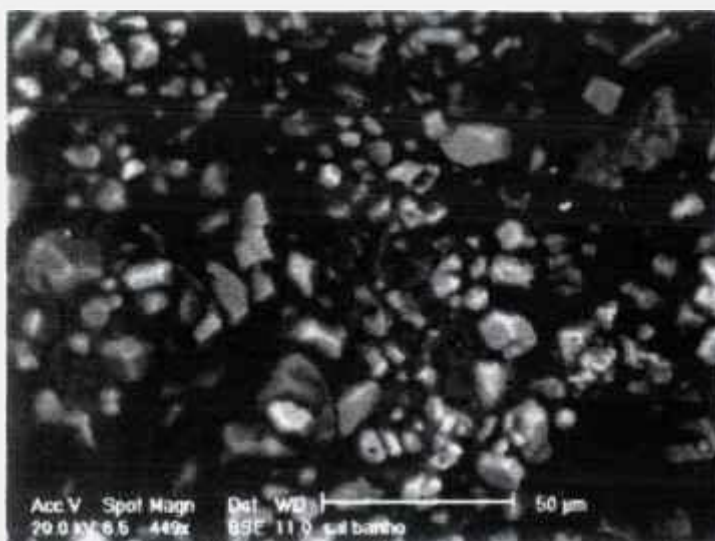


Figura 6.3.8: Análise de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra retirada na fase do sal do banho de U^{3+}/U em LiCl-KCl. Aumento de 449 vezes.

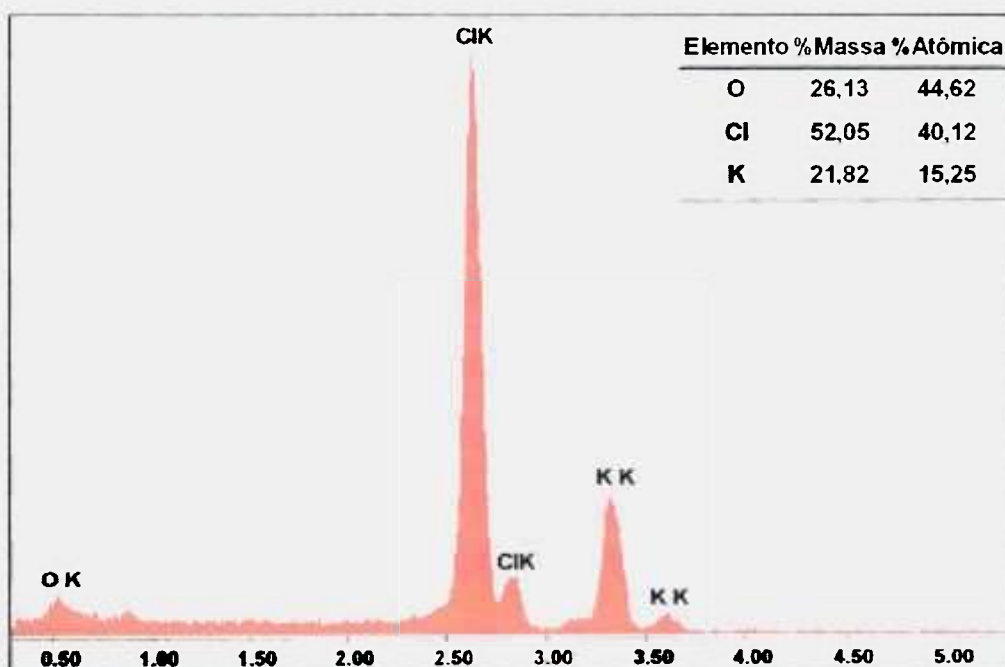


Figura 6.3.9: Análise por energia dispersiva de raios-x em uma área da superfície da amostra retirada na fase do sal do banho de U^{3+}/U em LiCl-KCl.

Devido a não detecção de urânio, procurou-se uma outra técnica, mais acurada para concentrações muito pequenas, para a confirmação de urânio no banho de sal fundido.

C - ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA (ICP-OES) E ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM ARCO DE CORRENTE CONTÍNUA (DCArc-OES)

As amostras retiradas do banho U^{3+}/U em LiCl-KCl, foram analisadas no Laboratório de Materiais Nucleares do CTMSP – ARAMAR, em Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES) e um Espectrômetro de Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua (DCArc-OES), Thermo Jarrel Ashem.

Os resultados, apresentados na Tabela 6.3.1, podem apresentar desvios, visto que as amostras analisadas são altamente higroscópicas, o que dificulta a estabilização do arco e a determinação adequada da massa.

Tabela 6.3.1: Resultados das análises das amostras retiradas do banho U^{3+}/U em LiCl-KCl, obtidos por ICP-OES e DCArc-OES.

Amostra retirada do banho U^{3+}/U em LiCl-KCl	U (%massa)	Elementos Identificados
Na fase do cádmio	0,540	Li, K, Fe, Cd, U
Na fase do sal	0,002	Li, K, Fe, Cd, U

Confirma-se, assim, por duas técnicas: Difração de Raios-X e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES) e Espectrometria de Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua (DCArc-OES), a presença de urânio no sal, demonstrando ser o pico 1, apresentado no voltamograma da Figura 6.3.1, referente à redução do íon U^{3+} . Logo, para a obtenção de eletrodepósito de urânio, deve-se manter o potencial de -1,6 V pelo tempo desejado, segundo a massa de urânio requerida.

Ficaram, assim, estabelecidos os parâmetros mais importantes do processo, objetivo deste estudo.

CAPÍTULO 7

7 CONCLUSÕES

As montagens experimentais desenvolvidas para o tratamento de desidratação da mistura eutética LiCl-KCl e para o estudo eletroquímico do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl, após a realização vários experimentos de aperfeiçoamento e vários procedimentos, mostraram-se adequadas e eficientes para os fins desejados.

O forno desenvolvido para a condução dos ensaios eletroquímicos mostrou-se adequado para os experimentos, tendo em vista que o emprego do tubo de alta alumina protegeu a resistência contra o ataque do HCl residual e dos cloretos provenientes da volatilização dos sais. A utilização do cadinho de aço inoxidável AISI 316L foi avaliada e, tomando-se como parâmetro os resultados obtidos com o emprego do cadinho de grafita, concluiu-se que o aço inoxidável AISI 316L não introduz uma quantidade significativa de contaminantes no eletrólito suporte, pois a presença de ferro foi detectada nas análises de espectrometria de emissão óptica e difração de raios-x e o níquel somente pela técnica de difração de raios-x, enquanto que nos perfis voltamétricos obtidos, não foram observados picos de oxidação ou redução referentes a esses elementos. Este fato sugere que estes elementos estão presentes no eletrólito em concentrações muito pequenas, não competindo com as reações de interesse.

O emprego do eletrodo de referência Ag/AgCl com concentração de 1% em massa de AgCl possibilitou a obtenção de melhores resultados, visto que, na concentração de 0,1 mol % de AgCl, sugerida pela literatura [59], o eletrodo não se estabilizou. Outro eletrodo testado foi o de pseudo-referência de platina, que apresentou interação entre a platina e o lítio presente no banho, demonstrada nos ensaios voltamétricos.

Os resultados obtidos pela análise termogravimétrica em conjunto com os obtidos pela análise térmica diferencial foram considerados satisfatórios para determinar a eficiência do processo de desidratação da mistura eutética, tendo em vista que, na temperatura de trabalho (500°C), não houve nenhuma perda de massa ou evento endotérmico significativo. Além de determinarem a eficiência do processo de desidratação da mistura eutética, foram de suma importância para a realização dos ensaios posteriores, pois mostraram que um tratamento de desidratação eficiente deve ser conduzido sob fluxo de HCl, seguido de arraste de argônio por um tempo maior (12 horas) que o relatado pela literatura (de 20 minutos a 3 horas) [14-19] e, devido aos problemas de vedação existentes no aparato experimental utilizado, deve-se aplicar um vácuo de menor intensidade, 10^{-1} mbar, produzido por uma bomba de menor potência.

Os perfis voltamétricos referentes ao eletrólito suporte indicaram que no sistema eletroquímico não se detectou a presença de moléculas de água proveniente de um solvente hidratado, confirmando a eficiência do processo de desidratação. Quanto à qualidade do solvente, os voltamogramas obtidos utilizando o molibdênio e o aço inoxidável AISI 316L como eletrodo de trabalho, apresentaram um pico de oxidação no domínio eletroquímico, que pode ser atribuído à oxidação do molibdênio presente no eletrodo de trabalho, já que, os voltamogramas obtidos empregando-se os eletrodos de platina e cobre não apresentaram este pico. A qualidade do eletrólito suporte também foi confirmada através das análises, MEV e EDS, realizadas em amostras retiradas da fase do sal do sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl, pois apresentaram somente o oxigênio como contaminante, introduzido no sistema durante o manuseio da amostra.

Para comprovar a presença do urânio dissolvido na piscina de cádmio foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com análise por energia dispersiva de raios-x, que mostraram claramente a fase de urânio no banho de cádmio. Nas análises de espectrometria de emissão óptica, o urânio também foi detectado no banho de cádmio. A presença de urânio na fase do sal não foi determinada através da microscopia eletrônica de varredura com análise por energia dispersiva de raios-x, entretanto foi confirmada através de três técnicas: Difração de Raios-X e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma e Espectrometria de Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua.

Os ensaios voltamétricos realizados no sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl após a dissolução metalúrgica do urânio realizados a $500^{\circ}C$, empregando-se o aço inoxidável AISI 316L como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (1%AgCl em massa) como eletrodo de referência e a célula eletrolítica de aço inoxidável AISI 316L como eletrodo auxiliar, mostraram que esta configuração pode ser empregada no reprocessamento eletroquímico baseado no conceito de reator rápido avançado LMR, um dos objetivos deste trabalho.

Conforme apresentado nos resultados obtidos através das diversas técnicas, o ferro, o níquel e o oxigênio foram os únicos contaminantes detectados no sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl. Os potenciais de redução desses elementos, apresentados na Tabela 4.9.2, estão bem distantes do potencial do pico de redução 1, apresentado no voltamograma da Figura 6.3.1. Confirma-se, assim que este pico deve-se à redução do íon U^{3+} . Logo, para a obtenção de eletrodepósito de urânio, deve-se manter o potencial de $-1,6$ V pelo tempo desejado, segundo a massa de urânio requerida. Os voltamogramas obtidos no sistema U^{3+}/U em LiCl-KCl, indicaram que o domínio eletroquímico encontra-se limitado catodicamente pela redução dos íons Li^{+} e anodicamente pela oxidação do eletrodo de trabalho.

Os experimentos e análises obtidos neste estudo permitiram uma montagem em escala laboratorial do processo de recuperação eletroquímica de urânio não irradiado em meio de cloretos fundidos e a determinação dos principais parâmetros de operação deste processo, objetivo deste estudo.

Sugere-se, para trabalhos futuros, o estudo do processo desenvolvido com um aumento gradual da complexidade da matriz química, como por exemplo, a introdução de zircônio, que compõe a liga do combustível e, posteriormente, a introdução de simuladores não radioativos dos produtos de fissão.

CAPÍTULO 8

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LINARDI, M. Estudo comparativo entre os ciclos do combustível nuclear tipo óxido em LWR e tipo metálico em LMFBR (conceito IFR). *Informação técnica: REARA/IT-017*, 1993.
- [2] KOCH, G. New Concepts of Fast Breeders Reprocessing. *Radiochimica Acta*, v.37, p. 205-212, 1984.
- [3] LONG, J.T. Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing. *American Nuclear Society Publishers*, 2ª edição, 1978.
- [4] RODRIGUES, L. S. Eletrodissolução de Alumínio e Urânio Metálicos em meio Aquoso. Dissertação de Mestrado – *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, São Paulo, 2001.
- [5] CHANG, Y.I. The Integral Fast Reactor. *Nuclear Technology*, v. 88, p. 129-38, 1989.
- [6] BATTLES, J. E.; MILLER, W. E.; LINEBERRY, M. J.; PHIPPS, R.D. IFR Fuel Cycle. *Argonne National Laboratory, ANL/CP – 75537*, 1992.
- [7] BERGLUND, R. C.; QUINN, J. E. PRISM: A Fully Testable, Competitive Advanced Liquid Metal Reactor. *Trans. American Nuclear Society*, v. 61, suppl. 1, 1990.
- [8] ACKERMAN, P. Chemical Basis for Pyrochemical Reprocessing of Nuclear Fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 1, p. 141-145, 1991.

- [9] BATTLES, J. E.; MILLER, W. E.; GAY, E. C. Pyrometallurgical Processing of Integral Fast Reactor Metals Fuels. *Argonne National Laboratory, ANL/CP - 70796*, 1991.
- [10] BURRIS, L.; STEUNENBERG, R. K.; MILLER, W. E. The Application of Electrorefining for Recovery and Purification of Fuel Discharged from the Integral Fast Reactor. *Alche Symposion Series*, v. 83, n. 254, 1986.
- [11] KOYAMA, T.; FUJITA, R.; IIZUKA, M. Pyrometallurgical Reprocessing of Metallic Fuel of Fast Breeder Reactor. *Proceedings of the International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options, Global'93*, Seattle, Washington, EUA, 1993.
- [12] BARD, A. J. *Encyclopedia of Electrochemistry*. cap. 2, p.11-84, 1974.
- [13] PLAMBECK, J. A. Fused Salt Systems. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. v. 10, n. 3, 1993.
- [14] LAITINEN, H. A.; TISCHER, R. P.; ROE, D. K. Exchange Current Measurements in LiCl-KCl Eutetic Melt. *Journal of the Electrochemical Society*, v.06, n. 107, p.546-555, 1960.
- [15] HILL, D. L.; PERANO, J., R; OSTERYONG, A. An Electrochemical Study of Uranium in Fused Chlorides. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 08, n. 107, p. 698-705, 1960.
- [16] RAYNOR, J. B. The Preparation of Fused LiCl-KCl Eutetic and its Use as a Medium for E.M.F. Measurements. *Berichte der Bunsengesellschaft*, Bd 67, n. 04, p. 360-364, 1962.
- [17] GARDNER, H. J.; BROWN, C. T.; JANS, G. J. The Preparation Of Dry Alkali Chlorides for Solutes and Solvents in Conduance Studies. *The Journal of Physical Chemistry*, n. 60, p. 1458-1460, 1956.
- [18] LAITINEN, H. A.; FERGUSON, W. S.; OSTERYOUNG, R. A. Preparation of Pure Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutetic Solvent. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 08, n. 104, p. 516-520, 1957.

- [19] MARICLE, D. L.; HUME, D. N. A New Method for Preparing Hydroxide-Free Alkali Chloride Melts. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 04, n. 107, p. 354-356, 1960.
- [20] POA, D. S.; TOMEZUK, Z.; STEUNENBERG, R. K. Cyclic Voltammetric Study of the Reduction of U(III) to Uranium Metal in Molten $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-UCl}_3$. *CONF 861068—19*, California, 1986.
- [21] GRAHAM, J. The IFR: A Fresh Look at an Old Concept. *Nuclear News*. v. 28, n. 13, 1985.
- [22] KOLODNEY, M. Preparation of the First Electrolytic Plutonium and Uranium from Fused Chlorides. *Electrochemical Science and Technology*. v.129, n. 11, 1982.
- [23] ACKERMAN, P.; GROVE, D.; MILLER, W. E.; NAPERVILLE. Electrorefining Process and Apparatus for Recovery of Uranium and a Mixture of Uranium and Plutonium from Spent Fuels. *United States Patent n. 4.880.506*, 1989.
- [24] BENEDICT, R. W.; KRSUL, J. R.; MARIANI, R. D.; PARK, K.; TESKE, G. M. Small-Scale Irradiated Fuel Electrorefining. *Proceedings of the International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles an Waste Disposal Options*, Global'93, Seattle, Washington, EUA, 1993.
- [25] ACKERMAN, J. P.; JOHNSON, T. R. New High-Level Waste Management Technology for IFR Pyroprocessing Wastes. *Proceedings of the International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles an Waste Disposal Options*, Global'93, Seattle, Washington, EUA, 1993.
- [26] KOYAMA, T.; JOHNSON, T. R.; FISCHER, D. F. Distribution of Actinides in Molten Chloride Salt/Cadmium Metal Systems. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 189, p. 37-44, 1992.

- [27] JOHNSON, I.; FEDER, H. M. Thermodynamics of the Uranium-Cadmium System. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 224, p. 468-473, 1962.
- [28] MARTINOT, L.; DUYNCKAERTS, G. Diffusion of Uranium Species in Several Molten Chlorides. *Inorganic Nuclear Chemical Letters*. v. 13, 1977.
- [29] ADAMS, M. D.; WENZ, D. A.; STEUNENBERG, R. K. Observation of a Uranium (V) Species in Molten Chloride Salt Solutions. *Journal of Physical Chemistry*, v. 67, 1963.
- [30] TOMCZUK, Z.; ACKERMAN, J. P.; WOLSON, R. D.; MILLER, W. E. Uranium Transport to Solid Electrodes in Pyrochemical Reprocessing of Nuclear Fuel. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139, n. 12, p. 3523-3528, 1992.
- [31] GOFF, K. M.; SCHNEIDER, A.; BATTLES, J. E. Cadmium Transport Through Molten Salts in the Reprocessing of Spent Fuel for the Integral Fast Reactor. *Nuclear Technology*. v. 102, 1993.
- [32] FLENGAS, S. N. Electrode Potentials of the Uranium Chlorides in Fused Alkali Chloride Solutions. *Canadian Journal Chemical*. v. 39, 1961.
- [33] TADAFUMI, K.; FUJITA, R.; IIZUKA, M.; SUMIDA, Y. Pyrometallurgical Reprocessing of Fast Reactor Metallic Fuel-Development of a New Electrorefiner With a Ceramic Partition. *Nuclear Technology*, v. 110, p. 357-368, 1995.
- [34] LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; MCMURDIE, H. F. Phase Diagrams for Ceramists. *The American Ceramic Society*, Supplement, 1969.
- [35] SANTOS, C. A. L. Estudo Voltamétrico do Íon Nd^{3+} em Meio de NaCl-KCl (1:1) Fundido. Dissertação de Mestrado - *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*. São Paulo, 1997.
- [36] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Eletroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações. Livraria Almedina Coimbra, 1996.
- [37] QUAGLIANO, V.; VALLARINO, L. M. Química, p. 405, 407, 692, 693, 1973.
- [38] LEE, D. Química Inorgânica - Um Novo Texto Conciso, 1977.

- [39] BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N. *Modern Electrochemistry* 1. A Plenum/Rosetta Edition, 3ª edição, 1977.
- [40] DENARO, A. R. *Fundamentos da Eletroquímica*. Editora Edgar Blüncher, 1974.
- [41] ETT, G. Estudo Eletroquímico da Co-Redução de KBF_4 e K_2TiF_6 em meio de uma Mistura Eutética de LiF-NaF-KF para a obtenção do Diboreto de Titânio (TiB_2). Tese de Doutorado – *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*. São Paulo, 1999.
- [42] RESTIVO, T. A. G. Desenvolvimento de Processo de Eletrólise em Meio de Sais Fundidos para a Produção de Metais de Terras-Raras Leves. A Obtenção do Cério Metálico. Dissertação de Mestrado – *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*. São Paulo, 1994.
- [43] CHAUVIN, G.; CORIOU, H.; JABOT, P.; LAROCHE, A. Production D'Uranium de Haute Purete par Electroraffinage en Bains de Sels Fondus. *Journal of Nuclear Materials*. n. 11, p. 183-192, 1964.
- [44] BOISDE, G.; CHAUVIN, G.; CORIOU, H.; HURE, J. Contribution a la Connaissance du Mecanisme de L'Electroraffinage de L'Uranium en Bains de Sels Fondus. *Electrochimica Acta*. v.05, p. 54-71, 1961.
- [45] VAN BENSCHOTN, J. J.; LEWIS, J. Y.; HEINEMAN, W. R.; ROSTON, D. A.; KISSINGER, P. T. Cyclic Voltammetry Experiment. *J. Chem. Education*. v. 60, n. 9, p. 772-776, 1983.
- [46] MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C. A. C. Aplicação da Voltametria Cíclica à Caracterização de Processos de Electrodo. *Técnica*. v. 47, n. 1, p. 47-59, 1984.
- [47] KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R.; Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Education*. v. 60, n. 9, p. 703-706, 1983.
- [48] MABBOTT, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Education*. v. 60, n. 9, p. 697-702, 1983.
- [49] Netzsch STA 409 EP Computer version - Operation Instructions

- [50] Software - Handbook , Simultaneous Thermal Analysis STA 409/429, DSC 444, DTA 404 - SW/STA/311 - Netzsch
- [51] Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment – Characterization of Materials. Edited by Cahn, R. W. Haasen, P. Kramer, E. J. Cambridge. v. 2, 1992.
- [52] Image Analysis for Philips XL Series Scanning Electron Microscopes, Operating Instructions, 1991.
- [53] PHILIPS ANALYTICAL X-RAY: PC - APD Software Operation Manual, 1994.
- [54] PHILIPS ANALYTICAL X- RAY: X'PERT SYSTEM User Guide, 1992.
- [55] PHILIPS HT GENERATOR PW1830/00/25/26/40, Instruction Manual, 1992.
- [56] OLIVEIRA, R. L. Análises Químicas por Espectrometria de Emissão Óptica. *PROLAB Cursos*.
- [57] COUTINHO, C. A. Introdução a Espectrometria de Plasma. *ABM-COQUIM*, 1988.
- [58] KOGER, J.W. Fundamental of High Temperature Corrosion in Molten Salts. *Metals Handbook - Ninth Edition*. p. 50-55, 1987.
- [59] YANG, L. Some Investigation of the Ag/AgCl in LiCl-KCl Eutetic Reference Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 106, n. 11, p. 986-990, 1959.
- [60] DUVAL, C. Inorganic Thermogravimetric Analysis. *Elsevier Publishing Company*, (1963).
- [61] MASSALSKI, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. *ASM*, 1997
- [62] Metals Handbook. *ASM*, v. 2.
- [63] AURBACH, D. Non Aqueous Electrochemistry. Ed. Marcel Dekker. INC, New York, 1999.
- [64] INMAN, D.; BOCKKRIS, J. O'M. The Reversible Electrode Potential of the System U/UCl₃ in Molten Chloride Solvents. *Canadian Journal Chemical*. v. 39, 1961.