

BR 9229 142
INIS - BR - 2926 .

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Desenvolvimento do processo de produção de pós de UO_2 , a partir de
nitrato de urânio, via atomização**

Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do Grau de Mestre
em Tecnologia Nuclear.

Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti
Humberto Gracher Riella

Orientador: Dr. Humberto Gracher Riella

São Paulo

1991

À minha família e, em
particular, aos meus pais e
À minha esposa

Agradecimentos

- Ao Dr. Humberto Gracher Riella, pela orientação.

- Ao pessoal da oficina mecânica do IPEN (IEO), em particular aos Srs. Gildo Salvatore, Idcir Mantovani, José Carlos Satino, Paulo A. Teixeira, e Gláucio A. dos Santos pelo apoio na execução dos componentes do equipamento.

- Ao pessoal do Projeto Combustível Nuclear - MC do IPEN, em particular aos Srs. Rubens Cima Pezzo e Sérgio Rabello, pelo apoio na confecção de componentes e montagem do equipamento.

- Aos colegas MsC. Ricardo Mendes Leal Neto e MsC. Reginaldo Pereira Gomes pelas discussões e sugestões.

- À Coordenadoria para Processos Especiais do Ministério da Marinha e À Divisão de Tecnologia do Combustível do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CNEN/BH, em particular aos Srs. Fernando Lameiras, Wilmar B. Ferraz, Nicolau de A. Santos, Rogério G. da Silva e À Srta. Ieda S. Silva pelo apoio na execução de testes e análises.

- Ao pessoal do Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN, em particular aos Srs. Celso V. de Moraes e Glauson A. Machado, e À Srta. Eneida da G. Guilherme, pelo apoio na área de microscopia.

- Ao Dr. Reginaldo Mucillo e ao colega Valter Ussui pelas facilidades proporcionadas e auxílio na área de informática, as quais permitiram a compilação deste trabalho.

- Ao Dr. Cláudio Rodrigues, ex-Superintendente, e ao Dr. Spero Penha Morato, atual Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade proporcionada.

- Ao Willian François de Faria Jr. pelas reproduções.

- À Elizabeth, minha esposa, pela colaboração e, principalmente, pelo apoio, incentivo e paciência demonstrados.

- A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que esse trabalho fosse executado e que, injustamente, não tiveram seus nomes citados.

Desenvolvimento do processo de produção de pós de UO_2 , a partir de nitrato de urânio, via atomização

Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti

Resumo

Este trabalho descreve um método de conversão direta de soluções de nitrato de urânio hexahidratado (NUH) em pós de dióxido de urânio (UO_2) de grau cerâmico por desnitração térmica, em um forno que combina um bocal de atomização e um leito agitado por meio de gases.

O principal propósito deste trabalho é demonstrar a viabilidade técnica deste processo alternativo, especialmente se é desejada a recuperação dos rejeitos gerados na produção de pastilhas combustíveis de UO_2 , sem geração de novos rejeitos líquidos. Os pós produzidos neste processo poderiam então ser misturados ao pó de UO_2 reduzido a partir do tricarbonato de amônio e urânio (TCAU).

São descritas as etapas de construção e desenvolvimento da unidade de desnitração e as características dos pós produzidos.

Foram executadas experiências de produção de pós variando-se a pressão do gás de atomização e as temperaturas da região superior do forno. A área de superfície específica, a distribuição dos tamanhos das partículas, a distribuição dos tamanhos dos poros, a densidade, o teor de impurezas, o urânio total e a relação O/U dos pós de UO_2 foram utilizados como parâmetros de caracterização. Também foram estudadas as fases presentes e a morfologia das partículas. Para a caracterização das pastilhas sinterizadas, obtidas a partir desses pós, foram determinadas as densidades hidrostáticas e analisadas as respectivas microestruturas.

A técnica é promissora, uma vez que foram produzidas pastilhas combustíveis de UO_2 , usando-se pós gerados pelo processo desenvolvido, com densidades hidrostáticas acima de 94% da densidade teórica do material. A possibilidade de produção de pós de óxidos mistos, com elevado grau de homogeneidade também é relevante, sendo sugerida como trabalho futuro.

. Development of the process for production of UO₂ powder by atomization of uranyl nitrate

Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti

Abstract

A method of direct conversion of uranyl nitrate hexahidrate (UNH) solution to ceramic grade uranium dioxide powders by thermal denitration in a furnace that combines atomization nozzle and a gas stirred bed is described. The main puorpose of this work is to show that this alternative process is technically viable, specially if the recovery of the scrap generated in the nuclear fuel pellet production is required, without further generation of new liquid wastes. The resulting powder could then be used in a mixture with AUC-reduced UO₂ powder. The steps for the development of the denitration unit as well as the characteristics of the final powders are described.

Powder production experiments have been carried out for different atomization gas pressures and furnace upper section temperatures. Determination of impurity content, specific surface area, particle size and pore size distribution, density, U content, and O/U rate of uranium dioxide powders have been done; phase identification and morphology studies have also been performed. Sintered pellets have been studied by hydrostatic density determination and microstructure analyses.

The main results show that UO₂ fuel pellets with densities higher than 94% TD can be produced by that method. The possibility of producing mixed oxide powder with high degree of homogeneity is emphasized and suggested for further studies.

SUMÁRIO

	nº. pág.
Introdução	1
Capítulo I- Ciclos dos combustíveis nucleares	3
I.1 Generalidades sobre os combustíveis nucleares	3
I.2 Ciclo do urânio	6
I.2.1 Prospeção e mineração do urânio	6
I.2.2 Beneficiamento do minério	9
I.2.3 Purificação	9
I.2.3.1 Purificação via úmida	11
I.2.3.2 Purificação via seca	11
I.2.4 Conversão	12
I.2.5 Enriquecimento isotópico	16
I.2.6 Reconversão a UO ₂	20
I.2.7 Fabricação do combustível	22
I.2.8 Operação do reator	23
I.2.9 Reprocessamento	25
I.3 Ciclo do plutônio	28
I.3.1 Generalidades sobre o Pu	28
I.3.2 Processo de obtenção do Pu	28
I.3.3 Utilização do Pu em reatores	29
I.4 Ciclo do tório	29
I.4.1 Generalidades sobre o Th	29
I.4.2 Processos de obtenção do Th	31
I.4.3 Utilização do Th em reatores	33
I.4.4 Reprocessamento de combustíveis à base de tório	34
Capítulo II- Processos de produção de pós para fabricação de combustíveis nucleares	36
II.1 Generalidades sobre a produção de pós de UO ₂	36
II.2 Propriedades dos pós de UO ₂ para fabricação de combustíveis nucleares	37
II.3 Processos de obtenção de UO ₂	41
II.4 Processos de reconversão a partir do UFe	42
II.4.1 Processos de reconversão via úmida	42
II.4.1.1 Reconversão via DUA	44

II.4.1.2	Reconversão via TCAU	47
II.4.2	Processos de reconversão via seca	50
II.4.2.1	Processos via seca em leito agitado ou fluidizado	51
II.4.2.2	Processo via seca em reator de chama	53
II.4.2.3	Processo via seca em fornos rotativos	55
II.5	Processos de reconversão a partir de soluções	57
II.5.1	Processos de precipitação/coprecipitação	60
II.5.1.1	Precipitação de óxidos simples	60
II.5.1.2	Processos de coprecipitação	61
II.5.2	Processos de desnitrificação/codesnitrificação	62
II.5.2.1	Processos de desnitrificação/codesnitrificação térmica	63
II.5.2.2	Desnitrificação/codesnitrificação sob vácuo	69
II.5.2.3	Desnitrificação/codesnitrificação com microondas	69
II.5.3	Processos de fabricação de microesferas	71
Capítulo III-	Desenvolvimento do trabalho experimental	73
III.1	Objetivos	73
III.2	Critérios adotados no desenvolvimento do trabalho	77
III.2.1	Fases do trabalho	77
III.2.2	Análise dos sistemas de leito fluidizado e de atomização	78
III.2.3	Decomposição térmica do nitrato de urânio hexahidratado	88
III.2.4	Propriedades do UO ₂ como parâmetros para o desenvolvimento do processo	90
III.2.5	Redução do UO ₃ a UO ₂	94
III.3	Procedimento experimental	95
III.3.1	Construção do equipamento	95
III.3.2	Controle das principais variáveis do processo	108
III.4	Métodos de caracterização físico-química	113
III.4.1	Área de superfície específica	113
III.4.2	Distribuição de tamanhos de partículas	113
III.4.3	Determinação da densidade solta e da densidade batida	114
III.4.4	Determinação da escoabilidade	114
III.4.5	Peneiramento do pó	115
III.4.6	Teste de compactabilidade	116

III.4.7	Difratometria de raios-X	116
III.4.8	Densidade aparente e densidade real dos pós-porosimetria de Hg	116
III.4.9	Densidade geométrica das pastilhas e verde	118
III.4.10	Microscopia eletrônica de varredura	118
III.4.11	Teste de sinterização	119
III.4.12	Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas	119
III.4.13	Determinação do tamanho de grão e do tamanho de poros das pastilhas sinterizadas	119
III.4.14	Determinação da permeabilidade das placas porosas	120
III.4.15	Determinação da razão estequiométrica e do urânio total nos pós de UO ₂	121
III.4.16	Determinação do nitrogênio residual	121
III.4.17	Teor de impurezas	121
III.4.18	Determinação do teor de urânio na água de lavagem de gases	121
III.4.19	Determinação da concentração de HNO ₃ na água de lavagem de gases	122
III.4.20	Termogravimetria	122
III.4.21	Umidade dos pós de UO ₂	122
III.4.22	Composição química de inclusões nas pastilhas	123
Capítulo IV-	Resultados e discussões	124
IV.1	Caracterização da matéria-prima	124
IV.2	Caracterização das placas porosas	124
IV.3	Resultados dos produtos da desnitração	126
IV.3.1	Desnitração e redução em equipamentos distintos	128
IV.3.2	Desnitração e redução no mesmo equipamento	138
Capítulo V-	Conclusões	153
	Sugestões para Trabalhos Futuros	155
	Referências Bibliográficas	156

Índice de figuras

Figura	Pág.
1- Fissão de um isótopo ^{235}U e moderação dos nêutrons liberados.	3
2- Relações entre as etapas de um ciclo do Combustível Nuclear típico.	4
3- Etapas principais do Ciclo do Urânio.	7
4- Operações envolvidas no beneficiamento do minério.	10
5- Operações fundamentais da purificação via seca.	13
6- Principais alternativas tecnológicas em uso para obtenção do UFs.	15
7- Esquema simplificado de um estágio do processo de enriquecimento isotópico por difusão gasosa.	19
8- Esquema simplificado de uma unidade de enriquecimento isotópico pelo processo de ultracentrifugação.	19
9- Enriquecimento isotópico pelo processo jato centrífugo	21
10- Esquema simplificado do enriquecimento isotópico pelo processo Laser via vapor atômico.	21
11- Esquema simplificado do processo eletromagnético de separação isotópica.	21
12- Etapas principais da fabricação de pastilhas combustíveis de dióxido de urânio, comparando de forma simplificada os processos via DUA e via TCAU.	24
13- Principais atividades envolvidas no reprocessamento de combustíveis gastos, baseadas no processo PUREX.	26
14- Geração e reaproveitamento do plutônio em reatores térmicos e rápidos.	30
15- Extração do tório a partir da monazita (c/ácido).	32
16- Diagrama simplificado do método THOREX de reprocessamento de combustíveis à base de tório.	35
17- A reconversão situada como elo de ligação entre as etapas ciclo do urânio, com reprocessamento.	38
18- Comparação entre os processos via úmida e seca em termos de insumos utilizados e geração de efluentes.	43
19- Comparação esquemático entre os processos via úmida e seca.	45
20- Comparação entre os processos de precipitação do DUA e do TCAU, que podem partir do UFs ou do Nitrato de Urânio Hexahidratado (NUH).	49
21- Processo de conversão via precipitação do TCAU.	54
22- Processo IDR de conversão de UFs a UO_2 por via seca.	57

23- Alternativas para os processos de reconversão a partir de soluções.	59
24- Desnitração em potes e em leito fluidizado.	65
25- Fluxograma básico do processo "FLASHCAL" de produção de pós de óxidos para fabricação de combustíveis nucleares.	68
26- Desenho esquemático de um forno de calcinação dotado de bocais de atomização e tambor rotativo.	68
27- A desnitração do NUH como alternativa à reciclagem dos refugos da produção de pastilhas, evitando a geração de efluentes.	75
28- Desenho esquemático mostrando o contato entre os gases e uma partícula.	79
29- Algumas concepções de secadores por aspersão (atomização).	79
30- Configurações típicas de secadores por aspersão ("spray dryers")	81
31- Desenho esquemático dos diversos comportamentos apresentados pelas partículas em leito fluidizado por meio de gases.	83
32- Acima bocal de dois fluidos ou pneumático, abaixo bocal de um fluido ou hidráulico.	85
33- Bocais de atomização rotativo (acima) e ultrasônico (abaixo).	87
34- Diagrama de equilíbrio O-U.	93
35- Célula cúbica, do tipo fluorita, do UO ₂ .	93
36- Unidade de desnitração.	98
37- A e B Vistas gerais da unidade de desnitração desenvolvida.	99
38- Vista do sistema de filtros, bocal de nebulização e manômetro.	99
39- Vista do sistema de introdução de NUH-reservatório pressurizado, manômetro e rotâmetro.	100
40- Sistema de válvula-gaveta para introdução dos gases e descarga do material.	100
41- Placas utilizadas para distribuição de gases.	104
42- Vista superior das válvulas-gaveta desenvolvidas.	106
43- Vista lateral das válvulas-gaveta desenvolvidas.	106
44- Curvas da perda de massa (em %) da solução de NUH (com conc. de U de 400 g/l) em função da temperatura, obtidas por análises termogravimétricas.	125
45- Curvas da intrusão de mercúrio acumulada x diâmetro dos poros para os filtros de aço inoxidável utilizados no equipamento.	125
46- Fotografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um filtro fabricado no IPEN. Aumento: esquerda 40X, direita 320X.	127

47-	Fotografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um filtro fabricado a partir de amostra fornecida pela firma Krebsoöge. Aumento 55X	127
48-	Distribuição dos tamanhos de partículas para pós de U ₃ O ₈ , obtidos por desnitração, para uma pressão de atomização de 3 kgf/cm ² , a várias temperaturas.	129
49-	Distribuição dos tamanhos de partículas para pós de U ₃ O ₈ , obtidos por desnitração, para uma pressão de atomização de 5 kgf/cm ² , a várias temperaturas	129
50-	Distribuição dos tamanhos de partículas para pós de UO ₂ para 3 kgf/cm ² de pressão.	130
51-	Distribuição dos tamanhos de partículas para pós de UO ₂ para 5 kgf/cm ² de pressão.	130
52-	Areas de superfície especifica para os pós de U ₃ O ₈ , obtidos da desnitração a várias temperaturas e várias pressões de atomização, e para os pós de UO ₂ obtidos dos mesmos, por redução.	131
53-	Densidades soltas para os pós de UO ₂ obtidos da redução do U ₃ O ₈ (atomizado).	131
54-	Comparação entre as distribuições de tamanhos de partículas de pós de U ₃ O ₈ obtidos através da desnitração e da calcinação de pastilhas sinterizadas.	132
55-	Comparação entre distribuições dos tamanhos de partículas para pós de UO ₂ obtidos por meio de vários procedimentos.	132
56-	Distribuição dos tamanhos de poros para o UO ₂ obtido em várias condições de P e T.	134
57-	MEV para pós de UO ₂ resultantes da redução de pós de U ₃ O ₈ obtidos em várias condições de P e T, provenientes da desnitração (procedimento 1).	136
58-	MEV de pós de UO ₂ obtidos da desnitração (pelo procedimento 2) acima e pó ex-TCAU abaixo.	139
59-	Influência da vazão /pressão do N ₂ de atomização na distribuição dos tamanhos de partículas de pós de UO ₂ atomizados e reduzidos diretamente (procedimento 2).	141
60-	Areas de superfície especifica dos pós de UO ₂ a partir de NUH atomizado e reduzido diretamente (procedimento 2) para 30' e 60' de tempo de redução, a 600 °C e a 700 °C *.	141
61-	Influência da vazão de atomização e do tempo de redução na densidade solta dos pós de UO ₂ (procedimento 2) para T = 600 °C. Observa-se tamb ⁴ um resultado obtido para 700 °C.	143
62-	Difratogramas mostrando pós de UO ₂ puro M5 (abaixo) desn. 600 °C e pó de UO ₃ (principalmente) desn. 300 °C.	146

63- Distribuição dos tamanhos de grãos para pastilhas sinterizadas fabricadas de pós da desnitração (01) e ex-TCAU (11)	148
64- Distribuição dos tamanhos de poros para pastilhas sinterizadas fabricadas de pós da desnitração (01) e ex-TCAU (11).	149
65- Microestrutura de pastilhas sinterizadas: A esquerda lote M5, A direita ex-TCAU. Aumento 1000 X.	150
66- Pastilhas fabricadas a partir de pós provenientes da desnitração (M5).	150
67- Esquema simplificado dos processos de fabricação de UO ₂ por desnitração.	154

Índice de tabelas

Tabela 1- Características de algumas concepções de reatores nucleares.	17
Tabela 2- Parâmetros cuja variação foi alvo de estudo no desenvolvimento do trabalho experimental.	112
Tabela 3- Comparação entre os teores de algumas impurezas metálicas do TCAU e do NUH utilizados nas experiências.	124
Tabela 4- Comparação entre as permeabilidades dos filtros porosos utilizados no equipamento.	126
Tabela 5- Efeito da pressão de atomização e da temperatura da região superior do forno nas propriedades dos pós.	140
Tabela 6- Efeito da pressão de atomização e da temperatura da região superior do forno nas densidades dos pós, frações em volume de poros, BET e densidade solta.	140
Tabela 7- Resultados das densidades a verde, densidades sinterizadas e fração em volume da porosidade total e dos poros abertos.	145
Tabela 8- Teores das principais impurezas metálicas para pós de UO ₂ dos lotes M5, M6 e ex-TCAU.	151
Tabela 9- Relação O/U e U total para pós de UO ₂ obtidos por desnitração.	151
Tabela 10- Propriedades dos pós de UO ₂ p/ vários processos.	152

Introdução

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP vem realizando um esforço no desenvolvimento do Ciclo do Combustível, especialmente no que diz respeito às atividades voltadas ao domínio tecnológico das etapas de produção de combustíveis para reatores a água leve pressurizada. Nesse contexto, assumem fundamental importância, além da fabricação das pastilhas combustíveis, o processo de reconversão utilizado e os processos de recuperação de rejeitos, oriundos tanto da própria reconversão como das etapas de elaboração das pastilhas.

A recuperação dos rejeitos é imprescindível para o processo, devido a aspectos econômicos. A geração de efluentes líquidos também constitui problema que requer atenção, entre outras razões, pelo seu impacto ambiental e os custos envolvidos nos processos de tratamento.

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um processo alternativo de produção de pós de UO_2 , além dos resultados obtidos. O objetivo é produzir pós de UO_2 de grau cerâmico a partir de soluções de nitrato de urânio hexahidratado, de maneira a permitir a recuperação de rejeitos do processo de produção de pastilhas sem a geração dos efluentes líquidos presentes no método tradicional de recuperação, ou seja, a precipitação.

Para realização deste estudo foi desenvolvido um equipamento com características que combinam um sistema de pulverização de líquidos e um leito agitado por gases. Nesse equipamento são realizadas a decomposição térmica das soluções de nitrato de urânio hexahidratado e a redução a UO_2 . Além da concepção e construção do equipamento, o trabalho envolveu a realização de testes operacionais, com variação dos parâmetros significativos para o processo, e a caracterização físico-química dos produtos.

Uma vez que a desnitração térmica é utilizada em determinadas alternativas tecnológicas no ciclo do urânio, na obtenção de UO_2 cujas propriedades são absolutamente diferentes das necessárias à fabricação de pastilhas combustíveis, e para que haja uma compreensão exata de como o processo desenvolvido se situa no âmbito do ciclo do combustível, é apresentada uma revisão geral das etapas que compõem, ou podem compor, o ciclo dos combustíveis para as principais linhas de desenvolvimento adotadas até o presente no mundo. A etapa de reconversão é alvo de uma revisão mais profunda,

devida às características e objetivos deste trabalho, permitindo que sejam expostas aplicações potenciais da técnica em estudo.

Os aspectos envolvidos no desenvolvimento do equipamento, os quais determinaram a escolha do método de desnitração, como por exemplo a aspersão ou atomização e a agitação do material por meio de um fluxo de gases, também são abordados de maneira genérica, possibilitando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos e a complexidade do problema.

Capítulo I- Ciclos dos Combustíveis Nucleares

I.1 Generalidades sobre os combustíveis nucleares

O material combustível é o constituinte fundamental dos reatores nucleares. Nestes a energia é produzida, nas bases correntes de aplicações comerciais da energia nuclear, pela fissão. A fissão nuclear é o processo pelo qual átomos de certos elementos pesados desintegram-se em dois átomos mais leves, depois de absorverem um nêutron. Os isótopos dos elementos nos quais a fissão ocorre com nêutrons de baixa energia, e com os quais uma reação em cadeia pode ser obtida de forma autosustentada, são denominados fissionáveis. De uma forma geral, isótopos cujos átomos podem ser fissionados com nêutrons de qualquer energia são chamados fissionáveis /1,2,3/. A figura 1 ilustra a maneira como os nêutrons de elevada energia cinética podem ser desacelerados, transformando-se em nêutrons lentos ou térmicos, como são geralmente denominados.

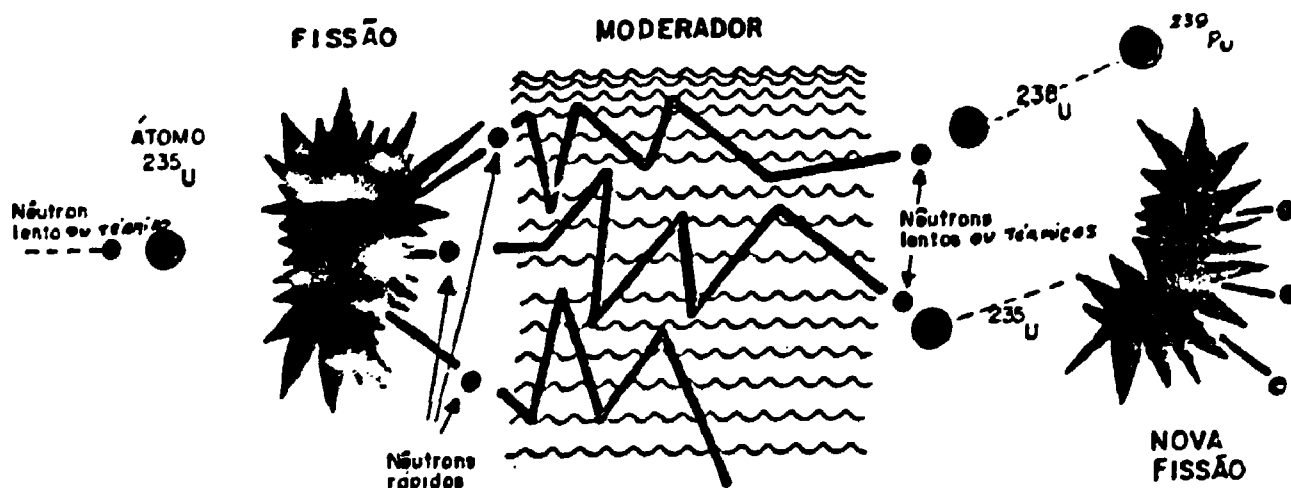


Figura 1: FISSÃO DE UM ISÓTOPO ^{235}U E MODERAÇÃO DOS NÊUTRONS LIBERADOS

Dos principais isótopos fissionáveis: ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu , somente o ^{235}U ocorre naturalmente, em concentrações menores que 1% em massa (0,71%). O restante é composto praticamente do ^{238}U , o qual é fissionável. Os outros isótopos fissionáveis acima citados podem ser obtidos por absorção de nêutrons e subsequente decaimento beta pelos materiais férteis: ^{232}Th , ^{234}U , ^{238}U , e ^{240}Pu . Isótopos férteis são fissionáveis e, embora não sejam fissionáveis, podem contribuir para a reação em cadeia, sem serem capazes, contudo, de sustentá-la por si mesmos /1,2,3/.

Todos os reatores de potência comerciais contêm materiais fisséis e férteis, em relações de concentração variáveis. Cada tipo de reator pode operar baseado em diversos ciclos de combustíveis alternativos /4/.

No presente, a geração de eletricidade, por meio da energia nuclear, é quase que exclusivamente baseada nos reatores térmicos com urânio como combustível básico. De fato, o isótopo ^{238}U é a base direta ou indireta de qualquer ciclo de combustível nuclear e/ou aplicação em reatores, já que é, na prática, o único material fissil de ocorrência natural /5,6,7/.

O ciclo do combustível nuclear é o caminho seguido pelo material combustível em seus vários estados, da extração dos minérios até o descarte final dos rejeitos. Da mesma forma que os ciclos típicos baseados em combustíveis fósseis, o ciclo do combustível nuclear envolve as seguintes etapas:

- exploração e avaliação de reservas;
- mineração ou perfuração para acesso às reservas;
- processamento e refino dos materiais brutos;
- utilização do combustível para produção de energia;
- tratamento e eventual descarte de rejeitos gerados;
- transporte dos materiais entre as várias etapas.

O diagrama da figura 2 apresenta de forma esquemática as relações entre as etapas de um ciclo de combustível nuclear típico /8/.

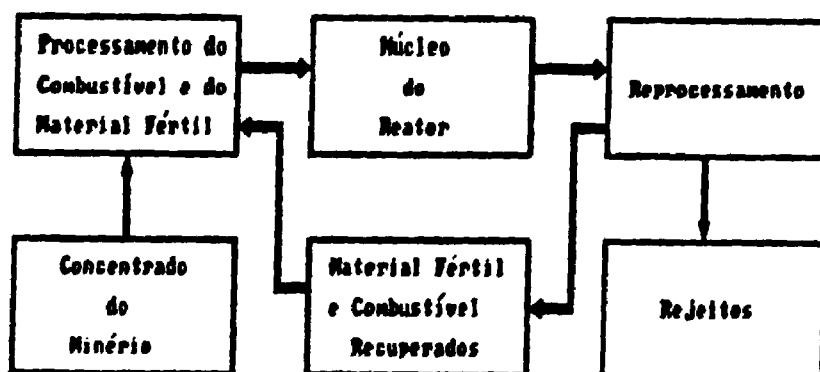


Figura 2: Relações entre as etapas de um ciclo do Combustível Nuclear típico.

Portanto, o ciclo do combustível nuclear inclui todas as atividades envolvidas na obtenção e na irradiação do combustível em reatores nucleares, bem como o processamento do combustível gasto, com ou sem o reaproveitamento dos materiais físséis ainda presentes, e a deposição final dos rejeitos constituídos de produtos de fissão gerados durante a irradiação.

Essas atividades podem ser agrupadas em três categorias: a primeira envolveria as atividades que ocorrem antes da irradiação do combustível, quando estes têm níveis de radioatividade relativamente baixos. A segunda categoria envolve a irradiação dos combustíveis nos reatores. A terceira categoria diz respeito ao processamento dos combustíveis gastos, os quais são altamente radioativos /1/.

Algumas características dos combustíveis nucleares, as quais determinam aspectos importantes dos respectivos ciclos, são:

- a presença de radioatividade que, embora seja baixa nos estágios iniciais do processamento, não é insignificante, devendo-se prevenir a sua liberação para o meio ambiente;

- no caso de material já irradiado, a atividade dos produtos de fissão e dos produtos decorrentes da captura de nêutrons é muito elevada, e mesmo a liberação de pequenas frações desses materiais faria com que os limites aceitáveis fossem excedidos /1/;

- a necessidade de materiais muito puros para construção do núcleo dos reatores /3/;

- a elevada quantidade de energia liberável por unidade de massa (4 000 000 de vezes maior por unidade de massa para um material físsil em relação ao carvão) /3/, o que determina um valor extremamente alto para o combustível nuclear;

- outro aspecto está relacionado ao fato de que materiais produzidos para uso em determinados tipos de reatores, e alguns dos subprodutos da operação dos reatores, poderiam ser utilizados para fabricação de um grosseiro explosivo nuclear, o que implica na necessidade de rigoroso controle quanto ao acesso a algumas fases do ciclo;

- e, como característica final, um elevado período de tempo necessário entre a extração do minério, irradiação do combustível, e tratamentos para remoção dos combustíveis não-queimados/separação dos rejeitos /1/.

Os materiais combustíveis básicos para geração de energia nuclear, encontráveis na natureza, são o urânio e o tório. Outro material de importância, mas obtido por irradiação do urânio, é o plutônio. Os ciclos do combustível para esses três materiais serão descritos brevemente a seguir.

I.2 Ciclo do urânio

Antes de abordar as etapas que compõem o ciclo do urânio, cabe considerar que existem variações consideráveis nas etapas de processamento se o combustível a ser produzido é composto de urânio natural ou enriquecido, e se faz parte dos objetivos reciclar o material físsil não-queimado dos combustíveis já utilizados no reator.

O urânio natural é adequado para sistemas de produção de energia quando não está disponível a tecnologia de separação isotópica em larga escala. Contudo, há desvantagens em se utilizar urânio natural, tais como: necessidade de materiais com características de absorção de nêutrons muito baixa, necessidade de água pesada, e taxas de queima relativamente baixas para os combustíveis. A principal vantagem reside no fato de, com utilização de urânio natural, não ser necessária a etapa de enriquecimento isotópico e, conseqüentemente, as etapas de conversão a hexafluoreto de urânio também podem ser suprimidas, simplificando o ciclo /1,2,6/.

O urânio físsil residual e o plutônio extraídos dos combustíveis gastos pelas etapas de reprocessamento podem ser reintroduzidos no ciclo, o que proporcionaria uma redução no inventário de urânio necessário à manutenção dos reatores em funcionamento. Contudo, alguns ciclos prevêm apenas o armazenamento do combustível gasto, já que os custos do reprocessamento podem ser muito elevados em relação ao valor do combustível primário.

Um fluxograma geral do ciclo do urânio pode ser visto na figura 3, onde são mostradas as atividades de enriquecimento e de reprocessamento.

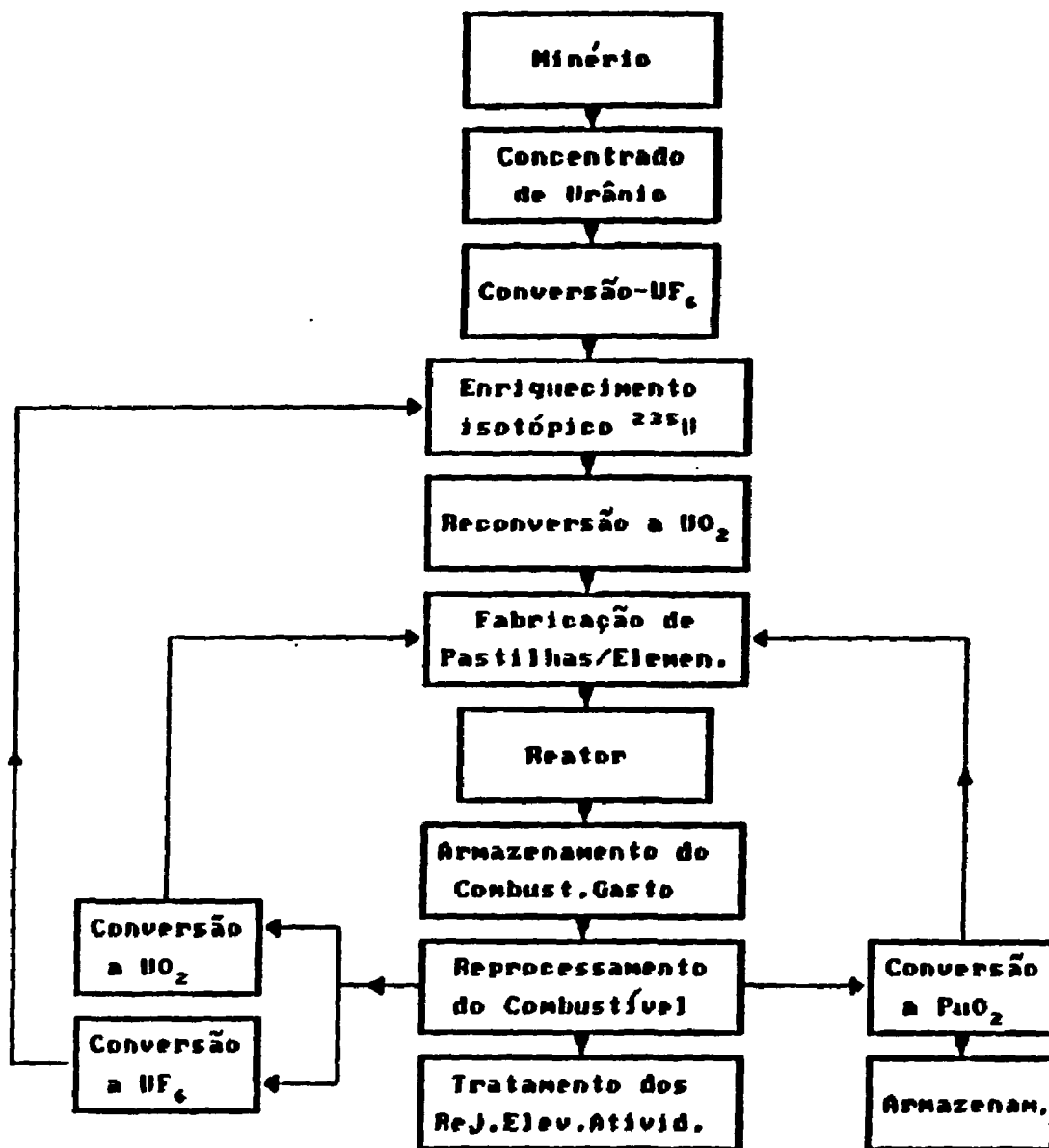


Figura 3: Etapas principais do Ciclo do Urânio.

I.2.1 Prospecção e mineração do urânio

O urânio está distribuído vastamente na crosta terrestre, sempre associado ao oxigênio. É um constituinte essencial de cerca de 100 minerais de graus variáveis de complexidade. No entanto, somente doze destas espécies respondem pela quase totalidade do urânio explorado. Destas doze, sete são espécies primárias e cinco secundárias (formadas pela solução e reprecipitação dos minerais primários). Destacar-se-iam a uraninita e a pechblenda entre as espécies primárias, e entre as secundárias: a torbernita, a carnotita e a autunita /5/.

De maneira geral, os custos de extração aumentam à medida que o teor de U diminui. O teor de U dos minérios é muito variável, desde algumas partes por milhão até cerca de 20 % em massa (na forma de U_3O_8) para alguns depósitos de pechblenda /1/. Os depósitos de urânio podem ser encontrados na forma de veios, rochas arenosas e conglomerados. A água do mar também contém urânio em concentrações de cerca de 3 partes por bilhão /6/.

O processo de exploração começa tipicamente com a avaliação geológica para identificar depósitos potenciais de urânio potenciais. Locais com características semelhantes às de outras ocorrências são alvo de consideração especial. Testes químicos e/ou radiométricos, complementados por perfurações e análise detalhada das amostras, proporcionam informações sobre a composição e localização dos depósitos. Também são utilizados na prospecção levantamentos aerofotogramétricos e veículos motorizados, dispendo de contadores Geiger-Müller, cintiladores e espectrômetros gama /2,6/.

As técnicas de mineração assemelham-se às convencionais, como carvão e cobre, com as minas podendo ser de exploração subterrânea, a céu aberto, ou como subproduto da extração de outros metais, como cobre, ouro e vanádio /6,7/. As minas chamadas de céu aberto não excedem os 300 metros de profundidade, e as subterrâneas estão entre 300 e 3000 metros /6/. Os principais riscos associados à mineração do urânio são as presenças do gás radônio, do rádio, do protactínio e do polônio /2,5/.

I.2.2 Beneficiamento do minério

Após a sua remoção da mina, o minério sofre um processamento físico e químico, cujo principal objetivo é a concentração do urânio, já que a quase totalidade do material extraído é rejeitada devido ao baixo conteúdo do metal /1,2,6,7,9,10/.

O minério é inicialmente britado, ou seja, sofre um processo mecânico de fragmentação. Subseqüentemente, os fragmentos são moídos, obtendo-se um tamanho de partícula relativamente uniforme e reduzido /2,5/.

A partir desse material particulado fino, executa-se uma etapa de digestão do minério, denominada lixiviação, na qual, por meio de um agente básico ou ácido, obtém-se uma solução impura que contém urânio dissolvido. A escolha do agente para a lixívia: ácido (p.ex. ácido sulfúrico) ou básico (p.ex. carbonato de sódio), depende dos componentes do minério. A escolha da lixívia básica está relacionada à presença de calcário (carbonato de cálcio) ou de constituintes básicos similares no minério, o que determinaria consumo antieconômico de ácido /1,2,5,6/.

O agente lixiviador dissolve preferencialmente os metais em relação aos constituintes não-metálicos. Este fato determina que a etapa seguinte seja a separação da solução do material insolúvel rejeitado. Adota-se a separação por filtração quando da lixívia básica. No caso da lixívia ácida é possível utilizar tanto a filtração como a concentração da solução e sedimentação, sendo mais comum o segundo processo /5/.

O próximo passo visa a separação do urânio dos outros metais dissolvidos, podendo ser utilizados os métodos de troca iônica e de extração por solventes. Obtém-se uma solução contendo urânio, com concentrações de urânio de cerca de 100 a 200 g/l. O urânio pode ser precipitado da solução na forma de diuranato de sódio ou diuranato de amônio, o qual é filtrado e seco, formando um concentrado com cerca de 80% em massa de U_3O_8 , denominado torta amarela ("yellow cake")/1,2,5,6/. A figura 4 apresenta de forma esquemática as operações envolvidas no beneficiamento do minério/2/.

I.2.3 Purificação

A purificação pode ser executada por via úmida ou por via seca, como será analisado a seguir.

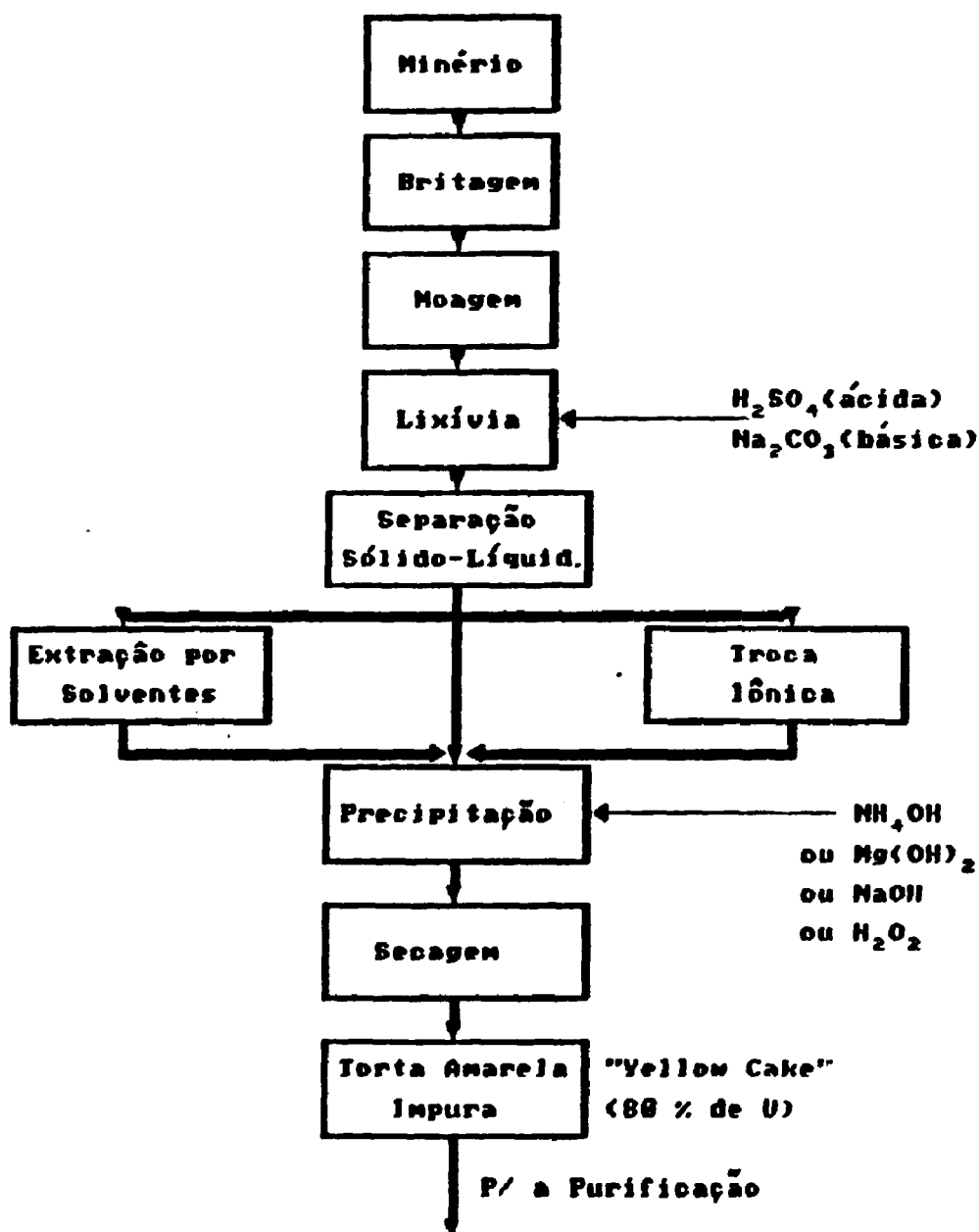


Figura 4: Operações envolvidas no beneficiamento do minério.

I.2.3.1 Purificação via úmida

Em seguida ao beneficiamento, segue-se o processo de purificação, cujo objetivo é remover elementos tais como o boro e o cádmio, de elevada seção de choque de absorção de nêutrons, e metais que, como por exemplo o molibdênio, formam fluoretos voláteis /6/.

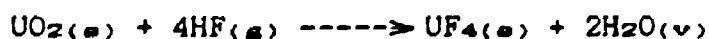
O concentrado impuro é dissolvido em ácido nítrico, podendo ser purificado pela extração por solventes (processo mais disseminado) ou outros métodos, como a troca iônica e a precipitação com peróxido de hidrogênio-H₂O₂ /1,2,3,5,6,10,11/.

Na extração por solventes, a solução impura é alimentada no topo de uma coluna de extração, na qual o solvente orgânico fosfato de tri n-butila(TBP), diluído em querosene, flui para cima. O nitrato de urânio é purificado por extração em contra-corrente /1,2,3,5,6,10/.

Nesse processo, são exploradas as diferenças de afinidade do solvente orgânico para com o urânio em relação aos outros metais, e a imiscibilidade entre líquidos. A primeira solução ácida dissolve tanto o urânio como os outros metais. Essa solução é misturada com o solvente orgânico, o qual possui afinidade elevada e seletiva pelo urânio. Como o líquido orgânico é menos denso que a solução aquosa, ele flutuará, sendo então separado. A seguir, o urânio é removido do líquido orgânico através de uma solução aquosa com maior afinidade por este metal /2,5,10/.

I.2.3.2 Purificação via seca

Quando o objetivo, dentro do ciclo do combustível, é a obtenção de urânio enriquecido, também pode ser empregado um processo de purificação via seca, conhecido como método "hydrofluor" /6/. Neste caso, o concentrado impuro ("yellow cake" impuro) é calcinado a UO₃ ou U₃O₈, em seguida reduzido a UO₂, passando, subsequenteemente, por tratamentos de fluoridretação em reatores de leito fluidizado. Nestes, ocorrem as reações do UO₂ com o fluoreto de hidrogênio anidro em temperaturas da ordem de 500 a 650 °C. A reação global que ocorre, conhecida como fluoridretação ou fluoretação, é /6,13,14/:



O UF_4 ou tetrafluoreto de urânio é um sal esverdeado, não-volátil, com ponto de fusão de $960^\circ C$, sendo impuro neste caso. Já nesta etapa, ocorre a formação de alguns compostos voláteis a partir de determinadas impurezas. O tetrafluoreto ainda impuro é tratado no estágio seguinte com flúor gasoso - F_2 , em temperaturas de 340 a $480^\circ C$, para formar o hexafluoreto de urânio - UF_6 , o qual é um gás nestas condições. Ocorre, também nesta etapa, alguma purificação, uma vez que certas impurezas formam compostos não-voláteis. A reação que se desenvolve, denominada fluoração, é /6,13,14/:



No estágio final, o hexafluoreto é purificado por destilação fracionada.

A diferença fundamental entre este processo de purificação e os de via úmida reside no fato de, nestes últimos, a purificação ocorrer nos estágios iniciais do ciclo. Se nas etapas posteriores ocorrerem contaminações, estas serão incorporadas ao UF_6 . No processo via seca a purificação só ocorre nos estágios finais, sendo removidas as impurezas agregadas em todas as etapas preliminares /3,13,14/.

A figura 5 apresenta as operações fundamentais utilizadas na purificação via seca.

I.2.4 Conversão

No caso dos processos via úmida a conversão tem lugar após a purificação, sendo imprescindível quando houver necessidade de urânio enriquecido. A seguir, serão descritos os procedimentos de conversão para os processos de purificação via úmida.

A etapa inicial do processo de conversão é a obtenção de UO_2 , seja para fabricação de combustíveis para reatores que operam com urânio natural, seja para fabricação de tetrafluoreto de urânio - UF_4 , o qual, por sua vez, pode ser utilizado na fabricação de urânio metálico natural (de aplicação restrita) ou na fabricação de hexafluoreto de urânio - UF_6 , para posterior enriquecimento isotópico. Esta última aplicação constitui, de longe, o maior significado em termos de quantidades processadas, face à sua importância para a maioria dos reatores comerciais em uso atualmente /1,2,5,6,11/.

Esse UO_2 pode ser obtido, das soluções purificadas de duas maneiras: via precipitação ou via desnitração.

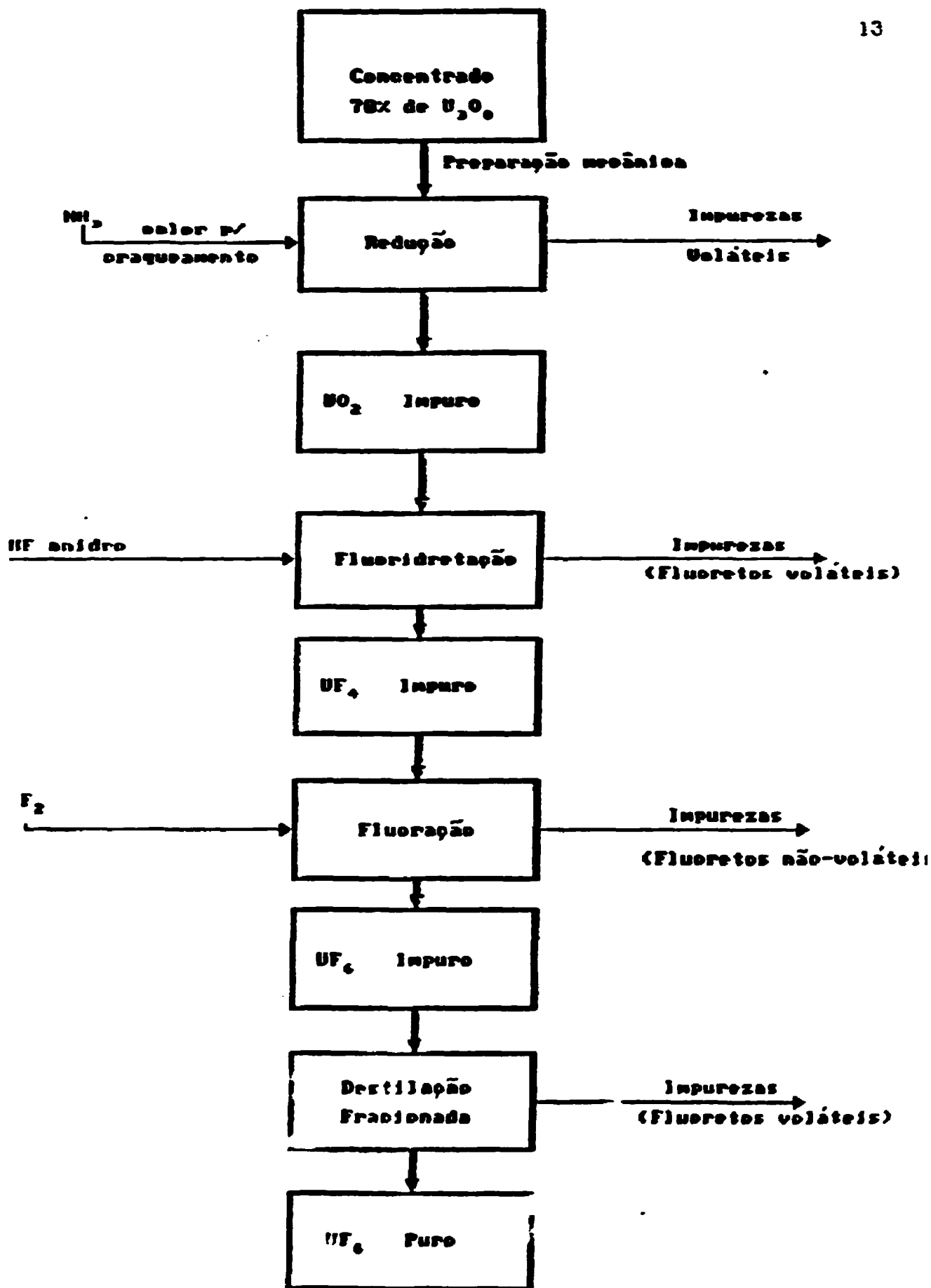


Figura 5: Operações fundamentais da purificação via sub.

A precipitação é realizada a partir da solução de nitrato de urânio, fazendo-a reagir com amônia. Obtém-se, dessa forma, o DUA-diuranato de amônio como precipitado. A reação global que ocorre é a seguinte:



Esse DUA pode ser calcinado em fornos de esteira, a cerca de 300 °C, obtendo-se UO₃, segundo a reação /12/:



O UO₃ obtido é então reduzido com H₂ ou com amônia craqueada, em fornos de leito móvel ou estático, a cerca de 600 °C, para produzir UO₂ conforme a reação /3/:



Uma outra alternativa, em substituição à precipitação, é obter-se o UO₃ a partir da desnitração térmica das soluções de nitrato de urânio. Estas são concentradas por evaporação e desnitradas a cerca de 300 °C em fornos de leito fluidizado. O UO₃ é então reduzido a UO₂, o que pode ser feito em fornos de leito fluidizado com atmosferas redutoras em temperaturas de 500 a 700 °C /2,3/. A reação de desnitração global é a seguinte /3/:



A figura 6 apresenta de forma esquemática uma comparação entre as principais alternativas ou rotas tecnológicas existentes para as etapas do ciclo do urânio, do minério concentrado até a conversão a UFs.

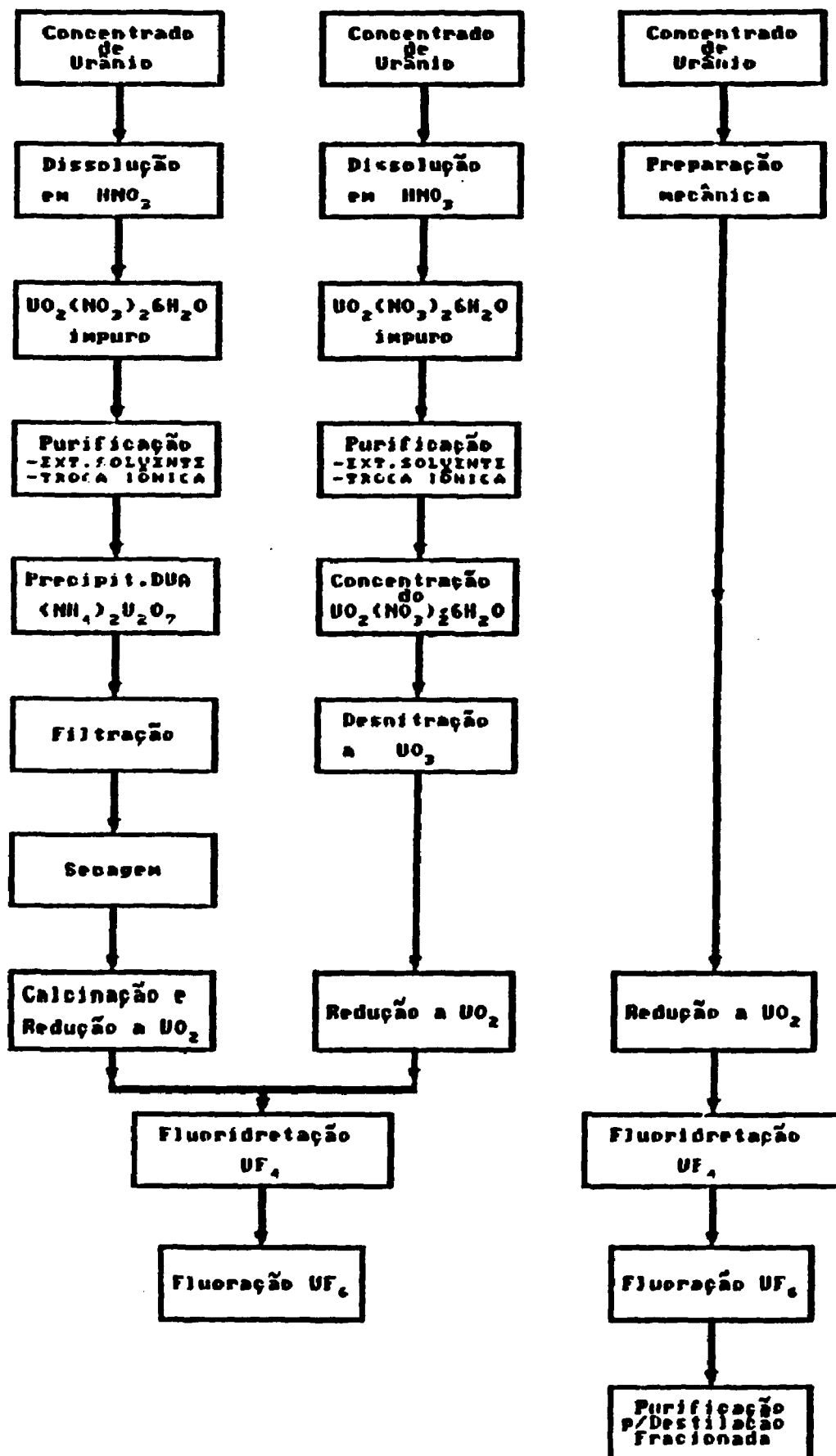


Figura 6: Principais alternativas tecnológicas em uso para obtenção de UF_6 .

I.2.5 Enriquecimento isotópico

Praticamente todas as concepções de reatores, sejam de potência, tais como: os LWR—"Light Water Reactors" ou reatores refrigerados e moderados a água leve, constituídos pelos PWR—"Pressurized Water Reactors" ou reatores a água leve pressurizada e BWR—"Boiling Water Reactors" ou reatores a água leve fervente, os AGR—"Advanced Gas Cooled Reactors" ou reatores avançados refrigerados a gás, os HTGR—"High Temperature Gas Cooled Reactors" ou reatores de alta temperatura refrigerados a gás, os HWR—"Heavy Water Reactors" ou reatores a água pesada e os LMFBK—"Liquid Metal Fast Breeder Reactors" ou reatores regeneradores rápidos refrigerados a metal líquido; sejam os de pesquisa, utilizam, ou podem utilizar, urânio enriquecido, em vários graus, como combustível. A tabela 1 apresenta algumas características dos principais tipos de reatores.

Uma das principais razões do uso de urânio enriquecido em reatores de potência é que isso permite a redução dos custos de capital, uma vez que são possíveis diferentes combinações de refrigerantes, moderadores e materiais estruturais /6,7/. Entende-se por enriquecimento isotópico do urânio o aumento da proporção do isótopo ^{235}U , com relação ao isótopo ^{238}U , além da abundância natural /15/.

O UF_6 , obtido pelos processos de purificação via seca ou úmida, é o material básico para que seja executado o enriquecimento isotópico, pelas tecnologias comercialmente adotadas até o presente /2,6,13 a 19/. Isso porque o UF_6 é um composto de urânio que tem a propriedade de poder ser obtido no estado gasoso a temperaturas relativamente baixas. O hexafluoreto de urânio é sólido à temperatura ambiente, e sublima acima de $56,4\text{ }^\circ\text{C}$ à pressão atmosférica /6/. Além disso, o uso deste composto apresenta uma vantagem adicional, já que o elemento flúor só possui um isótopo /5/.

A abundância do isótopo fissil ^{235}U na natureza é de cerca de 0,71 % em massa, ou em outras palavras 1 átomo de urânio fissil para cada 141 átomos de urânio encontrados na natureza. O restante é praticamente constituído de ^{238}U (99,3 % em peso). São encontrados traços de ^{234}U /15/. Segundo /2/ esses isótopos não podem ser separados por meios químicos.

Tabela 1: Características de algumas concepções de reatores nucleares.
 Os reatores que utilizem ^{235}U ou ^{233}U podem ser acionados
 com ^{235}U enriquecido, em substituição, como material físsil.

Tipo de Reator	Energia Nêutrons	Combustível ^a	Mod. (Moderador)	Ref. (Refrigerante)	Caract. (Características)
LWR/PWR (pressurizados mod. e ref. a água leve)	Térmica	U enriquecido (~3,2% ^{235}U) e também Pu reciclado	Água	Água	Conversor
LWR/BWR (fervente mod. e ref. a água leve)	Térmica	U enriquecido (~2,8% ^{235}U) e também Pu reciclado	Água	Água	Conversor
HWL (moderado a água pesada)	Térmica	U natural ou baixo enriquecimento	Água Pesada	Água Pesada	Conversor
HTGR (alta temp. ref. a gás)	Térmica	U enriquecido (~90% ^{235}U), ^{233}U e ^{232}Th .	Grafita	Hélio	Conversor
LMFBR (regenerador rápido ref. a metal líquido)	Rápida	Pu reciclado e ^{233}U	Nenhun	Sódio Líquido ou Na-K	Regenerador
SCFBR (regenerador rápido ref. a gás)	Rápida	Pu reciclado e ^{233}U	Nenhun	Hélio	Regenerador
LMFBR (regenerador refrigerado a água leve)	Térmica	^{233}U e ^{232}Th	Água	Água	Regenerador
SGHWR (gerador vapor a água pesada)	Térmica	U enriquecido (~3% ^{235}U) e também Pu reciclado	Água Pesada	Água	Conversor
MSBR (Regenerador c/comb;refrig. de sais fundido)	Térmica	Fluoretos fundidos de ^{233}U e ^{232}Th	Grafita	Sal Fundido	Regenerador

Para se obter separação dos isótopos de um elemento é necessário aproveitar alguma propriedade que os diferencie. Desde que os isótopos dos elementos distinguem-se pelas suas diferenças de massa, não sendo apreciavelmente diferentes quanto às suas propriedades químicas, é necessário empregar processos de separação nos quais forças produzam respostas diferentes nos isótopos, devido a essas pequenas diferenças de massa /7,9/.

Apesar dos problemas decorrentes da semelhança química dos isótopos de urânio, a França e o Japão têm pesquisado um processo de trocas químicas, cujo princípio básico é o equilíbrio químico reversível de reações de oxidação-redução, envolvendo mudanças no estado de valência, como pode ser observado em uma das reações possíveis, apresentada abaixo /5/:



A maioria dos métodos de enriquecimento isotópico do urânio em uso atualmente baseia-se em processos físicos, entre os quais se distinguem:

- Separação eletromagnética;
- Difusão gasosa;
- Ultracentrifugação;
- Processos aerodinâmicos;
- Processos a plasma;
- Separação a "laser".

Destes processos os de maior interesse são:

- a difusão gasosa, que é o principal processo utilizado até hoje em termos de quantidades produzidas, no qual as moléculas de UF_6 têm sua passagem forçada através de barreiras porosas, com as moléculas mais leves, que contém ^{235}U , passando mais facilmente que as mais pesadas, que contém ^{238}U . Ver a figura 7;

- a ultracentrifugação, a qual faz uso de forças centrífugas, geradas pelas elevadas velocidades de rotação dos cilindros de contenção, para separar as moléculas mais leves, que tendem a se dirigir para o centro do recipiente, das mais pesadas que tendem a ir para a periferia /2,5,6,7,8, 5/. Ver a figura 8;

Também podem ser citados como métodos de interesse:

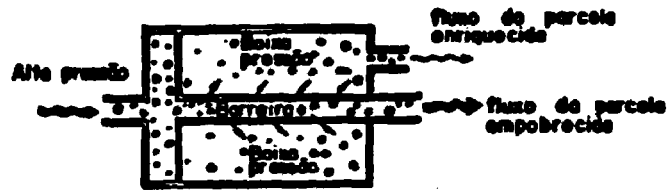


Figura 7: Esquema simplificado de um estágio do processo de enriquecimento isotópico por difusão gaseosa

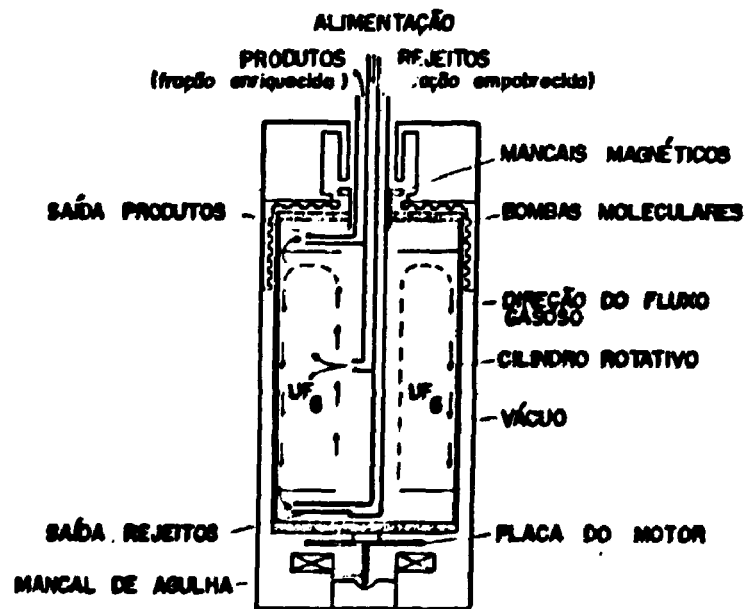


Figura 8: Esquema simplificado de uma unidade de enriquecimento isotópico pelo processo de ultracentrifugação

- os processos aerodinâmicos desenvolvidos na Rep. Federal da Alemanha (jato centrífugo ou bocal de separação) e Africa do Sul (Helikon), que se baseiam na tendência que as moléculas mais leves apresentam de se separar das mais pesadas quando um fluxo de gás-UF₆ mais H₂ (ou He) no caso do jato centrífugo- é forçado, a velocidades supersônicas, a mudar de direção /5,9,17/. Ver a figura 9;

- os processos de enriquecimento a laser, que exploram as diferenças nas energias de excitação que os isótopos do urânio, ou as moléculas que os contenham, apresentam. Este processo se caracteriza por um elevado grau de separação em um único estágio, além de consumir pouca energia e exigir menores investimentos, quando comparado aos processos anteriormente citados. Devido a essas características, até mesmo as parcelas empobrecidas, que constituem sobras ou rejeitos dos outros processos, poderiam, em tese, ser utilizadas. Contudo, este processo encontra-se em fase de desenvolvimento, não existindo até o momento referências de seu uso em escalas de produção significativas do ponto de vista comercial /5,6,9,15/. Ver a figura 10;

- os processos eletromagnéticos, que se baseiam no desvio seletivo de ions de massas diferentes, movendo-se a grande velocidade em um campo magnético perpendicular ao plano da trajetória. Este processo, ainda que abandonado atualmente, apresenta importância histórica, já que foi utilizado para enriquecer urânio nos periodos iniciais do desenvolvimento da produção de material fissil /5/. Ver a figura 11.

1.2.6 Reconversão a UO₂

Devido ao interesse decorrente da correlação entre os processos de reconversão a UO₂ e o trabalho desenvolvido, tais processos serão abordados em detalhe no capítulo II. Este capítulo será destinado à discussão dos diversos aspectos apresentados pelas várias alternativas tecnológicas existentes.

Apenas para situar a reconversão no contexto da fabricação dos combustíveis nucleares, poder-se-ia assinalar que os ciclos de combustíveis nucleares necessitam dos processos de reconversão como elos de ligação entre as etapas finais.

FRACÃO LEVE ENRIQUECIDA
EM $^{235}\text{U} \cdot \text{H}_2$

GÁS DE ALIMENTAÇÃO
5% UF_6 95% H_2

FRACÃO PESADA EMPOBRECIDA
EM $^{235}\text{U} \cdot \text{H}_2$

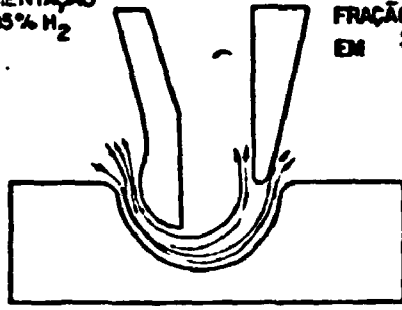


Figura 9: Enriquecimento isotópico pelo processo jato centrífugo

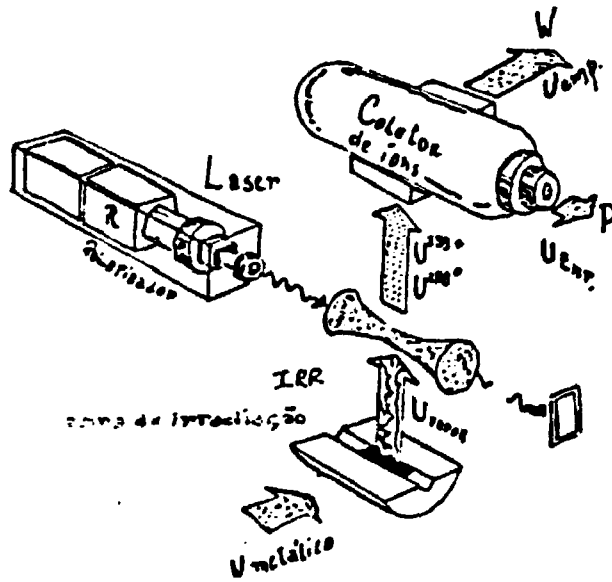


Figura 10: Esquema simplificado do enriquecimento isotópico pelo processo Laser via vapor atômico

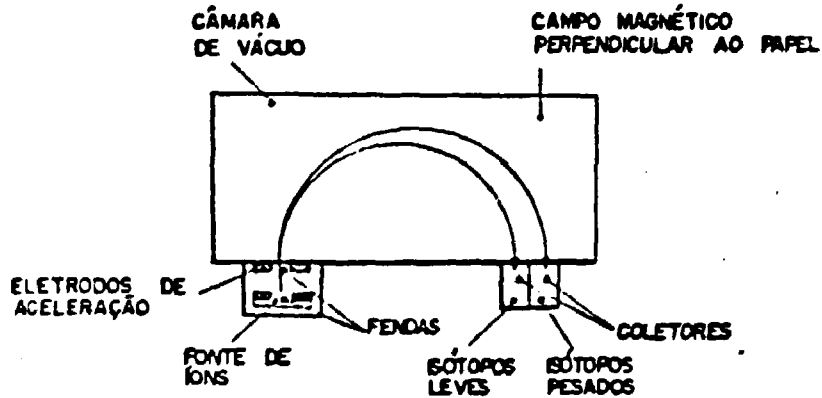


Figura 11: Esquema simplificado do processo eletromagnético de separação isotópica

A fabricação dos elementos combustíveis é o estágio final na porção do ciclo que precede à operação no reator. Essa porção engloba a reconversão a UO_2 com características adequadas à fabricação de pastilhas. Na reconversão, o produto das etapas de enriquecimento e/ou purificação é convertido na matéria-prima das etapas subsequentes de compactação e sinterização das pastilhas. O processo de reconversão escolhido para interligar essas etapas afeta significativamente o processo em termos de propriedades dos produtos e complexidade/quantidade das operações envolvidas /20/.

Industrialmente, além do UF_6 , o nitrato de urânio proveniente do reaproveitamento de material refugado durante a fabricação de pastilhas ou das etapas de purificação para os reatores que operam com urânio natural, ou ainda de nitrato de urânio e plutônio gerado após as etapas de reprocessamento de combustível já gasto, também pode ser utilizado como matéria-prima na reconversão /20,21/.

I.2.7 Fabricação do combustível

A fabricação do combustível para os reatores de potência, no caso mais geral, envolve as etapas:

- de transformação de pós de UO_2 enriquecido, ou UO_2 natural, ou óxidos mistos, em pastilhas;
- de encapsulamento dessas pastilhas em tubos de Zircaloy ou aço inoxidável;
- de montagem desses tubos em conjuntos denominados elementos.

A elaboração das pastilhas de UO_2 , que é o material combustível mais utilizado em reatores de potência comerciais /6/ tem, como passos principais:

- a compactação a frio dos pós em pequenas pastilhas de formato cilíndrico;
- a sinterização dessas pastilhas em atmosferas redutoras (H_2), neutras (Ar , N_2) em temps. de 1650 a 1700 °C /1,2,5,6/, ou em atmosferas oxidantes (CO_2) e temperaturas de 1100 a 1200 °C - Processo NIKUSI /22,23,24/;
- a retificação das pastilhas, para obtenção dos diâmetros especificados.

Na figura 12 apresentam-se as etapas principais da fabricação de pastilhas a partir de matérias-primas diferentes. Nota-se, pelos exemplos, a significativa influência que o processo de conversão determina no número e complexidade das operações subsequentes de fabricação de pastilhas.

Dentre as especificações das pastilhas, a densidade destas, tomada com relação à massa específica (densidade teórica-DT) do UO_2 ($10,96 \text{ Mg/m}^3$), em termos percentuais, é uma das mais importantes. Geralmente são necessárias densidades elevadas, ou seja: de ordem de 95 % da DT do UO_2 para reatores PWR /6/ e 98 % para reatores AGR /11/.

Os materiais utilizados como revestimento e que apresentam importância comercial são as ligas de zircônio e alumínio, os aços inoxidáveis e algumas ligas a base de níquel /5/. Revestimentos a base de zircônio admitem cerca de 1 % em peso a menos no enriquecimento em ^{235}U , em relação a um aço inoxidável, para uma reatividade equivalente, devido à menor seção de choque de absorção. Esse é um aspecto vantajoso, embora as reações potenciais zircônio-água sejam limitações do ponto de vista da segurança do reator /2/.

As pastilhas são introduzidas nos tubos, os quais são pressurizados com hélio, para melhorar a condutividade térmica e diminuir as tensões de compressão nas paredes do tubo durante a operação no reator /3/. A seguir, os tubos são fechados por meio de um pino soldado /1/.

O processo termina com a disposição dos tubos em arranjos denominados elementos, compostos pelas varetas contendo o combustível, grades espaçadoras e outros componentes estruturais.

1.2.8 Operação do reator

O núcleo de um reator PWR, com cerca de 1 000 MWe (megawatts elétricos) de potência é composto por cerca de 40 000 varetas combustíveis, combinadas em arranjos de aproximadamente 200 varetas que constituem os elementos. O material combustível é o UO_2 , levemente enriquecido (2 a 3 % em massa, em relação ao urânio, do isótopo ^{235}U), na forma de pastilhas com cerca de 15 mm de altura e 9 mm de diâmetro. O núcleo de um reator com essas características é constituído por cerca de 80 a 120 toneladas de UO_2 /6,7/. Para um reator do tipo BWR de potência equivalente, no qual as características dos elementos combustíveis são diferentes, a carga de UO_2 é de cerca de 170 toneladas /6/.

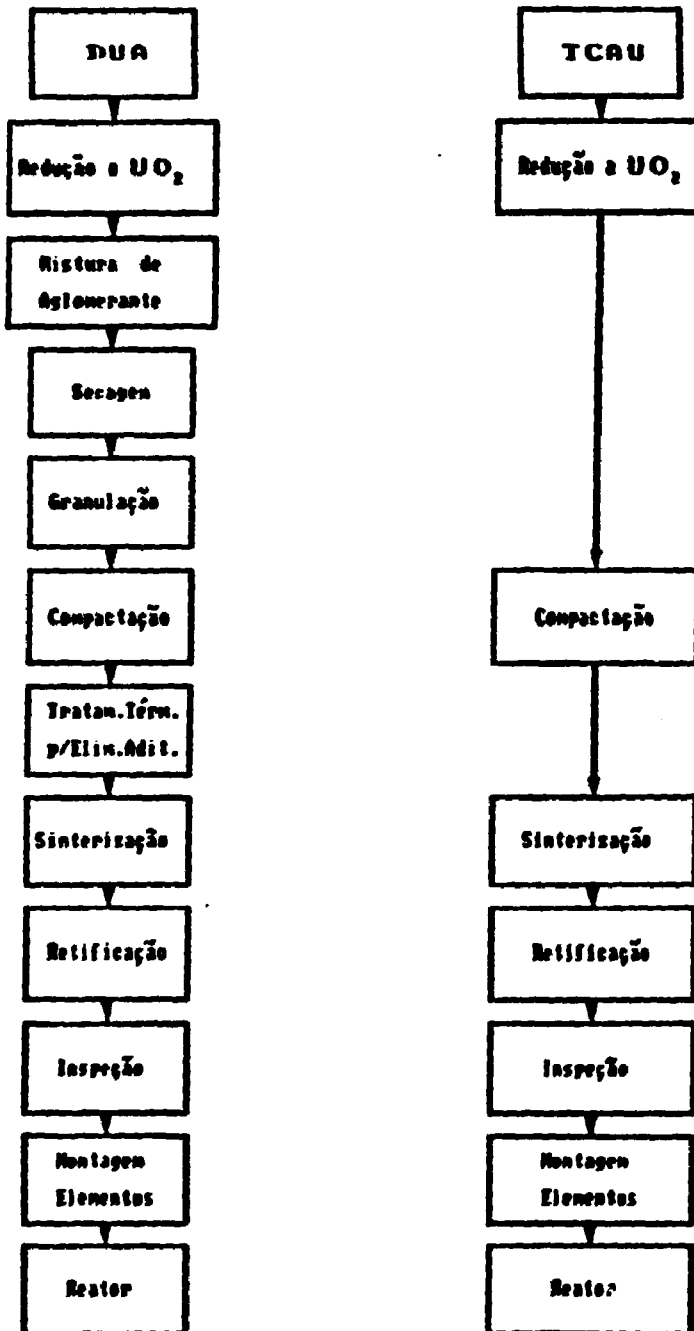


Figura 12: Etapas principais da fabricação de pastilhas combustíveis de dióxido de urânio, comparando de forma simplificada os processos via DUA e via TCAU.

Um reator LWR consome anualmente cerca de um terço do material combustível, que deve ser substituído com interrupção da operação por algumas semanas /7/. Já um HWR opera continuamente, mesmo durante a substituição dos elementos gastos, embora o consumo de elementos por unidade de tempo seja maior que para os LWR /7/.

A vida útil dos combustíveis pode ser limitada por mudanças dimensionais nos elementos combustíveis, pela acumulação de produtos de fissão absorvedores de nêutrons e empobrecimento do material fissil pela queima /6/.

1.2.9 Reprocessamento

Após a retirada de um elemento combustível gasto do reator, a intensa radioatividade dos produtos de fissão presentes cria um problema para o manuseio. O combustível deve ser armazenado, para que esfrie, por um período mínimo de 120 dias, em reservatório d'água, geralmente em instalações localizadas no complexo do reator. Durante este período, a radioatividade diminui a ponto de permitir as operações de reprocessamento /2,6,7/. Se não estiver previsto o reprocessamento, o combustível também pode ser enviado a uma instalação onde ficará armazenado por tempo indeterminado. Os custos envolvidos no reprocessamento, de acordo com as normas e regulamentos de alguns países, inviabilizam economicamente o processo de recuperação dos materiais fisséis ainda presentes /7/.

O urânio e o plutônio presentes nos combustíveis gastos podem ser extraídos para uso posterior no ciclo, como material para reintrodução nos reatores (refabricação) /2/. Nos estágios iniciais do reprocessamento, os elementos combustíveis são desmontados e o combustível dissolvido em ácido. O urânio e o plutônio são separados dos rejeitos e, em seguida, separados um do outro. A figura 13 apresenta um fluxograma básico para as atividades do reprocessamento.

O processo mais comum usado para separar urânio, plutônio e os produtos de fissão é conhecido como processo PUREX (Plutônio e Urânio-Recuperação por Extração). Este processo usa princípios de extração líquido-líquido, combinados com reações químicas de oxidação-redução para separar quimicamente os vários constituintes do combustível gasto /1/.

Para o reprocessamento de combustível na forma de UO_2 contido em tubos metálicos, as operações seriam as seguintes:

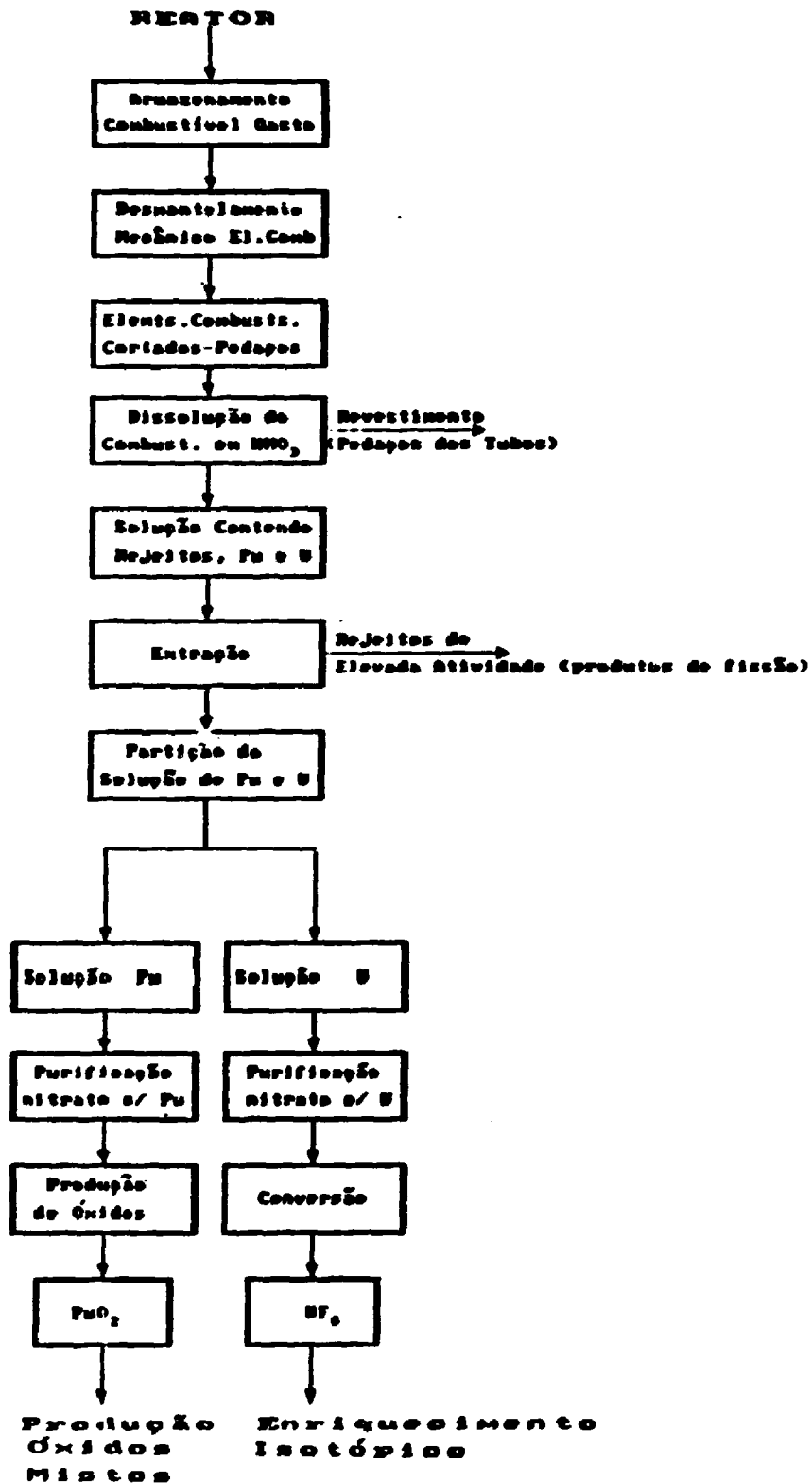


Figura 13: Principais atividades envolvidas no reprocessamento de combustíveis gastos, baseadas no processo PIREX.

- desmantelamento mecânico dos elementos combustíveis, após o período de resfriamento, em células mecânicas. Nessa etapa, os componentes dos elementos são separados e, depois de cortadas em pequenos pedaços, as varetas são colocadas em um dissolvidor com ácido. O urânio, o plutônio e os produtos de fissão são dissolvidos em uma solução aquosa de ácido nítrico. O tubo de revestimento e eventualmente outros componentes metálicos não são dissolvidos pelo ácido /1,7/. A separação pode ser feita, alternativamente, pela dissolução do zircônio em misturas $\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ (processo ZIRFLEX) ou, no caso de aço inox, em H_2SO_4 (processo SULFEX). Nos dois casos, o combustível é dissolvido posteriormente em ácido nítrico /3,25/;

- a separação começa com o urânio e o plutônio sendo removidos da solução que contém os produtos de fissão. A separação é um processo contínuo de extração por solventes, no qual a solução de nitrato é colocada em contato intenso com um solvente orgânico contendo TBP (fosfato de tri n-butila). Ajustando-se alguns parâmetros, tais como a concentração de ácido nítrico, é possível manter os metais pesados na solução orgânica e os produtos de fissão na solução aquosa. Em seguida, a fase orgânica é enviada a outra coluna de extração por solventes, na qual a corrente aquosa contém um agente redutor. O agente redutor reduz o estado de valência do plutônio (a Pu III), favorecendo a sua passagem para a fase aquosa, ficando o urânio (U VI) na fase orgânica /1/;

- através de operações sucessivas de reversão de fase aquosa para orgânica (quando o Pu é oxidado) e por passagens através de colunas de extração, obtém-se um produto purificado na forma de soluções ácidas (o urânio, no final, é revertido para fase aquosa) que podem ser concentradas e soluções orgânicas que são recicladas /1,3/;

- as soluções purificadas de nitrato de urânio e nitrato de plutônio podem então ser processadas. O nitrato de urânio pode ser transformado em U₃O₈ e enviado para novo enriquecimento isotópico, a partir do ²³⁵U não-queimado. Pode ser preparada uma solução de nitrato de urânio e plutônio para fabricação de combustíveis de óxidos mistos. Estes últimos podem ser preparados, alternativamente, através de misturas em fase sólida dos óxidos simples, com ou sem o auxílio de moagem para elevar o grau de homogeneidade. Além desse aspecto, as regulamentações existentes geralmente exigem a transformação das soluções de plutônio em sólidos antes de qualquer operação de transporte /1,3,25/.

Podem ser citados outros processos de extração por solventes: o BUTEX (dibutil carbitol) e o REDOX. Em termos de técnicas de separação que utilizam outros métodos, diferentes da extração por solventes, cabe registrar: co-precipitação, troca iônica, TTA, destilação de fluoretos, oxidação preferencial com formação de escória, extração por metal líquido, extração por meio de sais fundidos, volatilização a vácuo e eletro-refino /3,25/.

1.3 Ciclo do plutônio

1.3.1 Generalidades sobre o Pu

Como o plutônio é um elemento que ocorre na natureza em frações extremamente pequenas, em função de condições muito particulares, não existem etapas de extração a partir de minérios. O plutônio é obtido através de técnicas de separação, já descritas de forma simplificada, a partir de combustíveis já utilizados nos reatores /3/.

O plutônio tem número atômico 94 e apresenta isótopos radioativos desde ^{232}Pu até ^{248}Pu . O isótopo de maior importância é o ^{239}Pu , obtido por irradiação do ^{238}U . O ponto de fusão do metal é baixo (640 °C) e o metal sólido apresenta 6 diferentes formas alotrópicas entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão, o que limita sua utilização na forma metálica /3,6/.

São conhecidos diversos óxidos, tais como: PuO , Pu_2O_3 , Pu_4O_7 e PuO_2 , sendo este último o mais estável e com ponto de fusão da ordem de 2400 °C /3,6/.

! 3.2 Processos de obtenção do Pu

O dióxido de plutônio pode ser preparado pela decomposição térmica de oxalatos, peróxidos, hidróxidos ou nitratos. Na extração por solventes, a partir do TBP, o $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ é a forma mais facilmente extraída /3/.

Se o ^{238}U é o material fértil utilizado no ciclo do combustível, como no caso dos reatores comerciais a água leve em uso atualmente, o plutônio é um sub-produto da utilização e reprocessamento dos combustíveis /1/.

I.3.3 Utilização do Pu em reatores

O ciclo do plutônio envolve o uso deste sub-produto da operação dos reatores como um material fissil substituto, podendo ser utilizado em reatores refrigerados a água leve, conforme já foi amplamente demonstrado através da fabricação de elementos protótipos e operação de reatores de potência parcialmente carregados com plutônio/1/.

O plutônio produzido nos reatores convertedores a água leve pode ser utilizado como suprimento de material fissil para a partida de operação de reatores regeneradores, combinado com urânio resultante das sobras do enriquecimento isotópico. Nos reatores regeneradores podem ser aproveitados cerca de 60 a 80 % do urânio extraído das minas, enquanto que nenhum dos conceitos de reatores comerciais convertedores em uso aproveita mais que 2 ou 3 %, mesmo com reciclo do plutônio /1/.

A figura 14 ilustra a maneira como o plutônio é gerado e como pode ser reaproveitado.

I.4 Ciclo do tório

I.4.1 Generalidades sobre o Th

O tório tem número atômico 90, valência IV, sendo conhecidos os isótopos de ^{223}Th a ^{235}Th inclusive, os quais são todos radioativos. Em sua ocorrência natural, consiste praticamente do isótopo ^{232}Th (também está presente o produto do seu decaimento ^{228}Th , em concentrações de $1,4 \times 10^{-4}$ ppm) /2,3,5,6/. O tório não apresenta isótopos fisséis como o ^{235}U , no caso do urânio, não podendo portanto, por si mesmo, ser um combustível de reatores /5/.

O tório metálico tem uma estrutura cúbica de faces centradas, transformando-se em cúbica de corpo centrado a 1360 °C. A massa específica (densidade teórica) é de 11,72 Mg/m³ e o ponto de fusão mais provável encontra-se na faixa de 1700 a 1750 °C /3,5,6/.

O óxido de tório, ThO_2 , é obtido pela decomposição a partir de hidróxidos, nitratos ou oxalatos, sendo reduzido a Th metálico pelo cálcio. Tem uma estrutura cúbica de faces centradas e massa específica (densidade teórica) de 10,15 Mg/m³ e ponto de fusão de 3200 °C /1,5,6/.

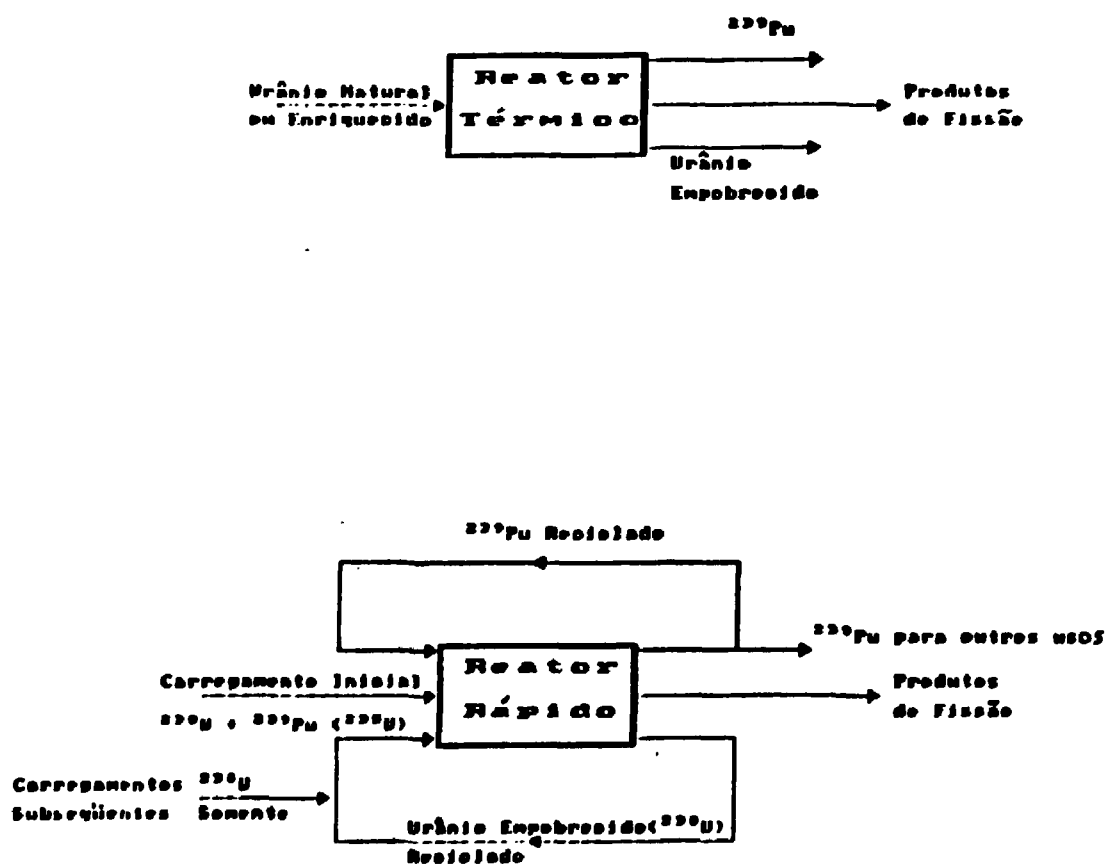


Figura 14: Ciclo e reaproveitamento de Plutônio em reatores térmicos e rápidos.

I.4.2 Processos de obtenção do Th

As reservas mundiais de tório são de três a quatro vezes mais abundantes que as de urânio /5,6/. Os minerais importantes são as areias monazíticas, a uranotorianita, a torianita e a torita. A monazita é a principal fonte, e contém de 3 a 10 % de tório como fosfato, juntamente com fosfatos de terras raras e algum urânio, silício, ferro e titânio em solução sólida /3,5,6/.

Para aplicações nucleares é necessária a purificação com relação às terras raras, as quais possuem alta seção de choque de absorção de nêutrons, tais como: Gd, Sa, Dy e Eu /3/.

A extração e a purificação do tório são feitas de maneira análoga às usadas para o urânio. Após as etapas de concentração, o tório, na forma de solução em ácido nítrico, pode ser separado das terras raras associadas através de múltiplos estágios de extração por solventes, usando-se o TBP e um diluente orgânico (p.ex. querosene). A troca iônica e a precipitação química direta também podem ser utilizadas como processos de purificação /3,5,6/.

O nitrato é obtido da purificação, na extração por solventes, e cristaliza-se da solução na forma de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /1,5,6/. O tório também pode ser precipitado das soluções na forma de oxalato. O óxido de tório é obtido pela decomposição do precipitado, na forma de oxalato seco, em fornos de calcinação rotativos ou outros métodos que serão abordados posteriormente /3/. A figura 15 apresenta um fluxograma da obtenção do óxido de tório a partir de um concentrado de monazita.

A obtenção do tório metálico pode ser feita via tetrafluoreto de tório ThF_4 , com cálcio, ou via tetracloreto de tório ThCl_4 , com magnésio ou sódio /3,5,6/.

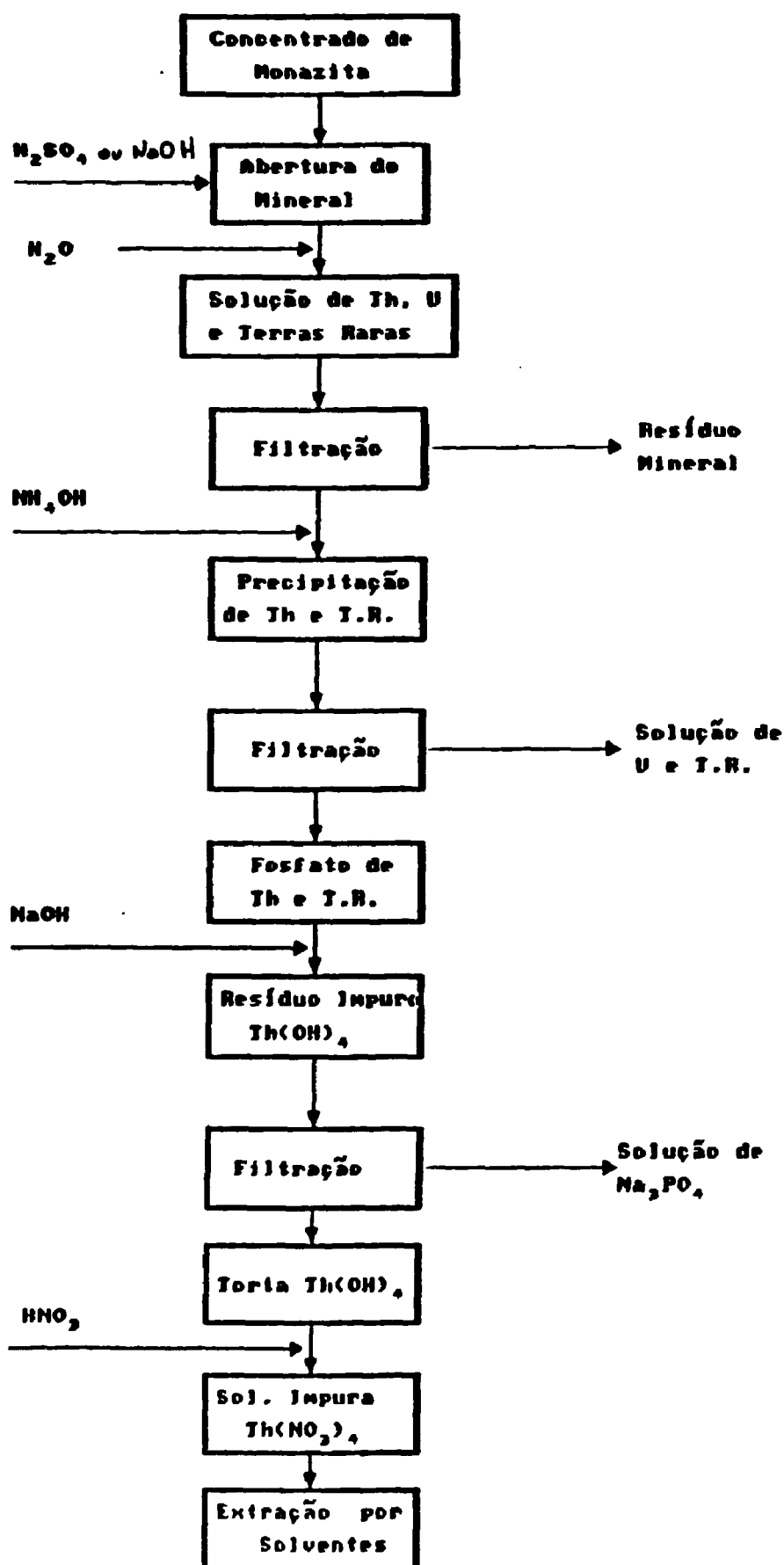


Figura 15: Extração do tório a partir da monazita (c/ácido).

I.4.3 Utilização do Th em reatores/27,28,29/

O tório é um material útil em reatores nucleares porque a captura de um neutron pelo ^{232}Th conduz ao ^{233}U , um isótopo fissil do urânio com propriedades semelhantes ao isótopo ^{235}U /5/. Já o dióxido de tório apresenta as mesmas vantagens e desvantagens que o dióxido de urânio como material combustível /6/. Podem ser preparadas soluções sólidas dos dois óxidos, e as técnicas de metalurgia do pó usadas na preparação do material são semelhantes às utilizadas para a preparação do dióxido de urânio. O produto tem boa estabilidade sob radiação e é quimicamente inerte, como o UO_2 /6/.

O ^{233}U apresenta uma vantagem em relação aos materiais físséis ^{235}U e ^{239}Pu , devido à sua baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos: ^{233}U -54 barn, ^{235}U -100 barn, ^{239}Pu -267 barn; o que compensa o fato de produzir menos nêutrons por fissão que o plutônio e o fato de ter uma menor seção de choque de fissão. Por outro lado, o ^{232}Th tem uma seção de choque de absorção maior que o ^{238}U /5/.

Para reatores térmicos, o significado dos diversos fatores favoráveis ou adversos dependerá do tipo do reator, de determinadas características específicas do projeto, e das prioridades estabelecidas. Se a prioridade for a boa utilização do material fissil, o ciclo do tório proporciona, provavelmente, o mais baixo consumo de material fissil, embora possa requerer uma quantidade relativamente maior desse material /5,6/. Os reatores de alta temperatura refrigerados a gás têm, como um dos propósitos, obter boa economia de combustível pela conversão de ^{232}Th em ^{233}U no espectro de energia dos nêutrons térmicos /5,6/.

No caso dos reatores rápidos, ainda que a vantagem do ^{233}U não seja tão pronunciada, com relação à seção de choque de absorção de nêutrons rápidos, como era para o caso dos neutrons térmicos, ela ainda existe. Além disso, o ^{233}U tem maior seção de choque de fissão para nêutrons rápidos que o ^{235}U e o ^{239}Pu . Contudo, neste caso, estas vantagens pesam menos que o fato da contribuição do ^{232}Th fértil na fissão ser muito mais baixa que a do ^{235}U . Alguns estudos aparentemente mostraram que, para reatores rápidos, o combustível baseado no ciclo ^{232}Th - ^{233}U proporciona cerca de 20 % a menos de regeneração de material fissil, quando comparado com o combustível do ciclo ^{238}U - ^{239}Pu /5/.

1.4.4 Reprocessamento de combustíveis a base de tório

O processo THOREX (de Tho-Tório e Urânio-Recuperação por Extração) pode ser usado para separar tório do urânio, de maneira similar àquela na qual o processo Purex separa urânio do plutônio. Embora não seja utilizado ainda em grande escala, a viabilidade do processo já foi bem demonstrada /3,25/. A figura 16 apresenta as principais etapas do processo THOREX.

A aplicação mais interessante do reprocessamento no ciclo do combustível baseado no tório relaciona-se ao combustível para reatores refrigerados a gás de alta temperatura (HTGR). A concepção das microesferas, utilizadas como combustível, facilita a separação física do ^{235}U e do ^{233}U /2,5,6/.

As etapas envolvidas no reprocessamento destes combustíveis são:

- quebra dos blocos de grafita dos elementos combustíveis em pedaços pequenos;

- queima da grafita dos fragmentos, em fornos de leito fluidizado, para remover a camada exterior das microesferas TRISO e reduzir as microesferas do tipo BISO a cinza de urânio-tório;

- separação das cinzas do revestimento de SiC remanescente (das microesferas TRISO) por centrifugação;

- dissolução da cinza de urânio-tório para facilitar as etapas de separação dos rejeitos, pelo processo THOREX, do urânio e do tório;

- dissolução das microesferas TRISO, separadas pela centrifugação, para decompor o revestimento de SiC, com dissolução do U residual e separação dos produtos de fissão /2,3,5,6,25/.

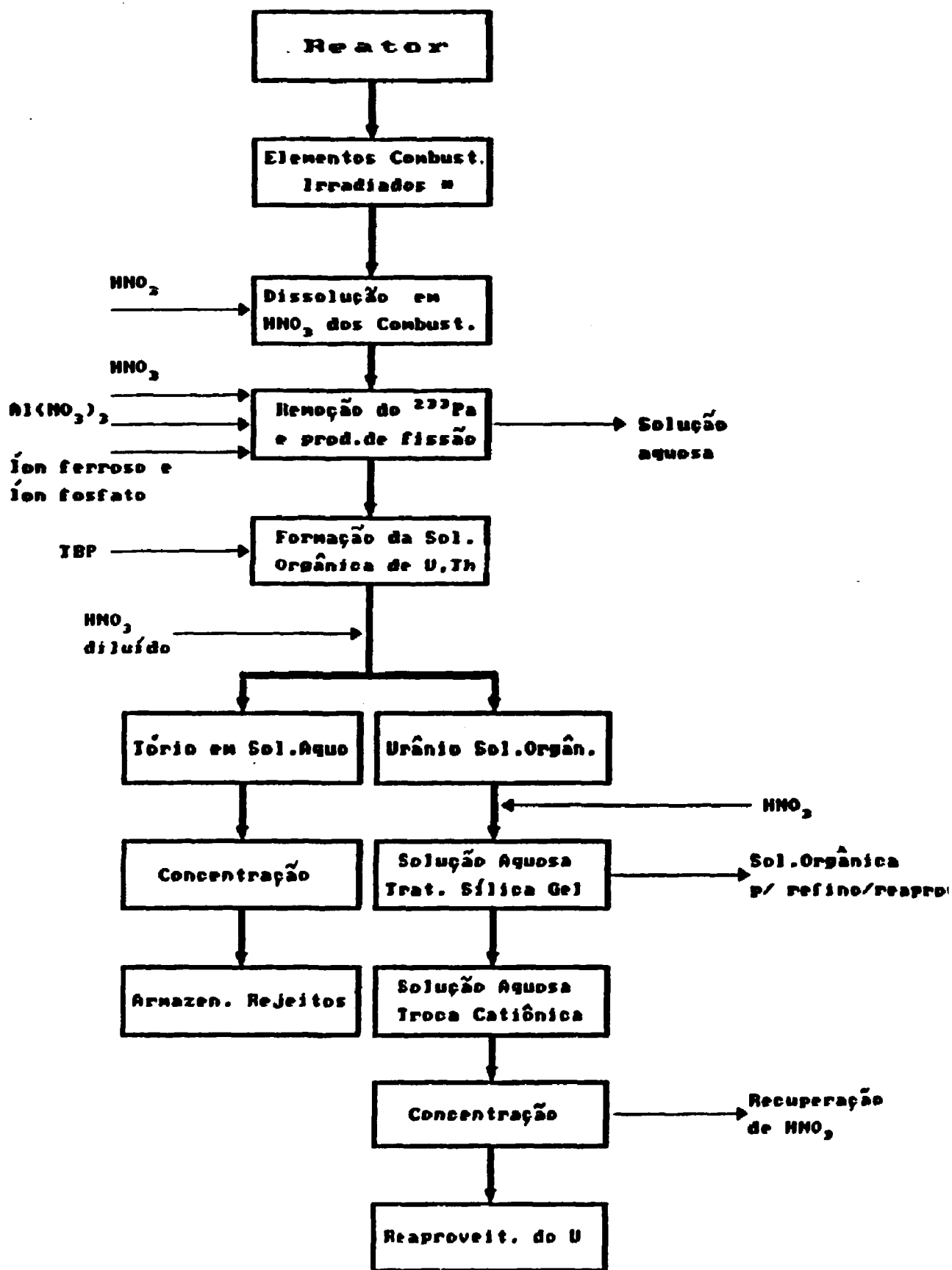


Figura 16: Diagrama simplificado do método THOREX de reprocessamento de combustíveis a base de tório.

Capítulo II- Processos de produção de pós para fabricação de combustíveis nucleares

II.1 Generalidades sobre a produção de pós de UO_2

Embora a produção de pós seja apenas uma das etapas de qualquer ciclo de combustíveis, ela receberá uma atenção especial neste trabalho. Este capítulo será dedicado exclusivamente à análise dos diversos processos utilizados na fabricação de pós com características adequadas à posterior fabricação de pastilhas utilizadas como combustível nuclear.

Para que o processo em desenvolvimento, descrito neste trabalho, seja melhor compreendido, foram abordados de forma simplificada, no capítulo anterior, os ciclos do urânio, plutônio e tório, para os quais existe possibilidade de aplicação desta técnica. A combinação do ciclo e do processo utilizado e reconversão, assim como as vantagens e desvantagens de cada processo, permitirão avaliar as possibilidades de aplicação do equipamento/processo estudado, as quais extrapolam o âmbito da recuperação de rejeitos, objetivo principal do trabalho.

Para compreensão das características dos diversos processos cabe considerar que, produtos de mesma composição química podem apresentar propriedades completamente diferentes, em função do método de fabricação utilizado. A aplicação posterior do produto determina, em grande parte, as características e propriedades desejadas, o que, por sua vez, juntamente com os aspectos de custos e tecnologias disponíveis, determina a escolha do processo de fabricação.

Tomando-se como exemplo o caso do dióxido de urânio distinguem-se dois tipos desse óxido ao longo do ciclo do combustível:

1- no primeiro caso, teríamos os pós de UO_2 produzidos com características adequadas à fluoridretação, ou seja obtenção de UF_4 ;

2- no segundo caso, teríamos os pós de UO_2 com características adequadas à posterior fabricação de pastilhas combustíveis de alta densidade. Esses óxidos são denominados de grau cerâmico por apresentarem elevada sinterabilidade (>30%).

Os processos de fabricação dos dois tipos de pó são bastante diferentes, sendo otimizados de acordo com a finalidade de cada um, não se adequando facilmente ao outro uso.

A fabricação em escala comercial de pastilhas, seja de UO_2 , seja de óxidos mistos, utilizadas como combustíveis na maioria dos reatores comerciais (PWR, BWR, AGR, HWR e LMFBR), consiste basicamente de duas etapas principais, sendo uma de caráter químico e outra de caráter cerâmico:

1- a produção de pós de UO_2 pela reconversão do UFe ou do nitrato de urânio, ou a produção de óxidos mistos pela coconversão dos nitratos dos metais pesados ou por técnicas de mistura de pós;

2- a fabricação das pastilhas por técnicas de compactação e sinterização.

A figura 17 possibilita uma compreensão melhor de como o processo de conversão se insere no ciclo do combustível.

11.2 Propriedades dos pós de UO_2 para fabricação de combustíveis nucleares

As características das pastilhas são determinadas pelas propriedades dos pós e pelos parâmetros do processamento, sendo executados diversos controles e testes ao longo da fabricação, de maneira a garantir a reprodutibilidade e a obtenção das propriedades desejadas.

Um requisito que não pode ser comprometido é a obtenção de pastilhas em conformidade com as especificações de cada reator. Uma parte fundamental dessas especificações é a qualificação das pastilhas através de testes de irradiação. Contudo, ainda que as relações entre determinadas propriedades, tais como: a microestrutura, a distribuição de tamanhos de grãos e de poros, e a distribuição dos poros; e o desempenho no reator, sejam ainda limitadas, o controle de determinadas propriedades permite uma indicação dos produtos mais promissores. Isso não elimina, entretanto, a necessidade de qualificação do material através de testes de irradiação /20,31/.

Uma especificação para pastilhas geralmente contém os seguintes parâmetros /31/:

- massa específica ou densidade (termo geral/e usado);
- microestrutura;
- pureza;
- defeitos;
- dimensões.

A escolha do método de reconversão, e os seus parâmetros de processo, tem influência sobre todos os aspectos citados, em especial para os três primeiros /31/.

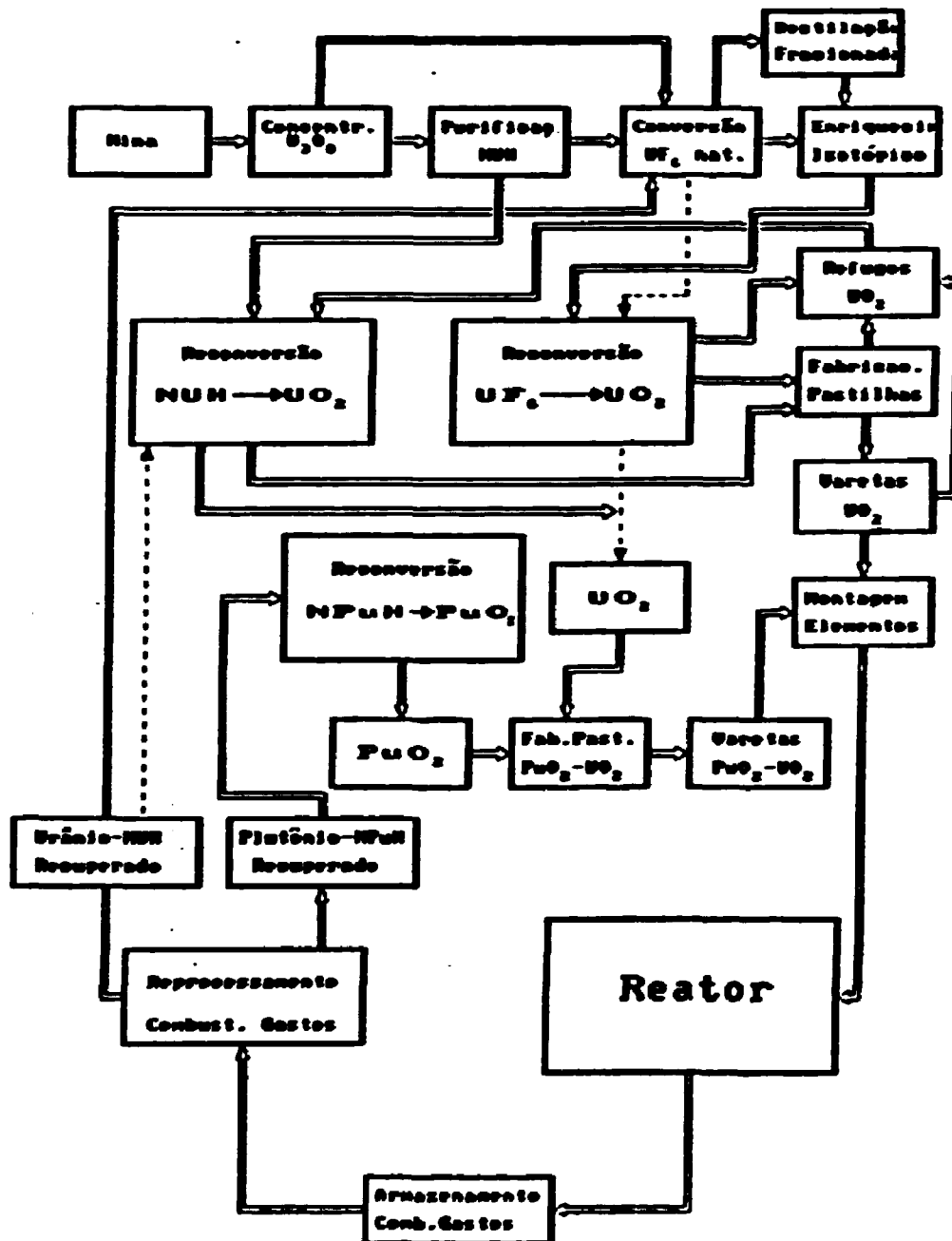


Figura 17: A reconversão situada como elo de ligação entre as etapas do ciclo do urânio, com reprocessamento.

A obtenção de elevadas densidades nas pastilhas é um parâmetro decisivo na avaliação de um processo de produção de pós. Uma elevada densidade está ligada a boas propriedades cerâmicas nos pós utilizados. Duas medidas que correlacionam estas propriedades são:

- área de superfície específica;
- distribuição dos tamanhos de partículas/tamanhos de cristalitos.

Produtos com menores áreas de superfície específica tendem a proporcionar menor sinterabilidade, ou seja, densificação menos que outros com áreas maiores. Produtos com áreas de superfície específica muito elevadas tendem a gerar compactados de baixa densidade a verde, com dificuldades tais como trincas e contração excessiva da pastilha, durante a sinterização, na região da "cintura", quando utilizada a compactação unidirecional. Um pó com elevada área de superfície específica pode ser corrigido, antes da compactação, através de tratamentos térmicos de calcinação, para reduzir a reatividade. Já a moagem, não é satisfatória como método de elevar a área de superfície específica, devido à geração de finos e contaminação do material, além de constituir etapa adicional no processo /20,22/. Um teste de sinterabilidade, executado sob condições controladas de compactação e sinterização, pode indicar se um pó se comporta conforme o esperado. Este teste é importante, já que pós preparados por meio de processos diferentes, ainda que com propriedades semelhantes em termos de área de superfície específica e distribuição de tamanhos de partículas, podem apresentar sinterabilidades diferentes. As propriedades citadas são importantes, sobretudo, para comparar pós produzidos através de um mesmo método, servindo apenas como indicação quando se tratar de processos diferentes /20,22/.

Uma faixa de valores de área de superfície específica adequada para fabricação de pastilhas seria de $6 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$ /20/. De fato, vários trabalhos confirmam estes valores /22,26,31,32,33,34,35,36/.

Para reatores a água leve, a densidade das pastilhas é especificada na faixa de $9,9$ a $10,4 \text{ Mg/m}^3$ (90 a 95 % da densidade teórica do UO_2 estequiométrico), dependendo do tipo de reator. Já os reatores do tipo AGR utilizam pastilhas com densidades mais elevadas que $10,7 \text{ Mg/m}^3$ (98 % da DT) /11/.

As tolerâncias para desvios dos valores da densidade especificada situam-se por volta de $\pm 0,1 \text{ Mg/m}^3$ ($\pm 1\%$ da DT), o que corresponde a um limite de ± 3 sigma (desvio-padrão) para a produção como um todo. Isso significa um desvio-padrão, dos valores da densidade, abaixo de 0,03, para que os custos associados ao controle e à rejeição de pastilhas se mantenham em um nível razoável /31/.

Esse desvio-padrão corresponde às flutuações de todo o processo de fabricação de pastilhas, inclusive a conversão, sendo a densidade influenciada por grande número de variáveis, ao longo das diversas etapas de produção /20,22,31,33/. Entre as variáveis importantes podem ser citadas: atividade do pó, pressão de compactação, temperatura/atmosfera de sinterização, uso de aglomerantes/granulação.

Com relação à microestrutura, de uma maneira geral, constata-se que tamanhos de partículas uniformes e pequenos favorecem a obtenção de características homogêneas. Contudo, um excesso de partículas menores que 1 micrometro resulta em problemas de baixas densidades a verde e conseqüente contração excessiva na sinterização. Segundo /20/, o tamanho médio de partículas para os pós de UO_2 deve estar na faixa de 4 ± 3 micrometros.

As impurezas do pó de UO_2 podem causar basicamente dois tipos de problema:

- influenciar o comportamento do material no processamento;
- influenciar o desempenho do combustível no reator.

Algumas conseqüências da presença de impurezas são, por exemplo: no primeiro caso, o próprio oxigênio da relação oxigênio/urânio (O/U) do UO_2 , com o desvio da estequiometria não se mantendo entre limites adequados, pode ser considerado uma impureza, já que afeta a sinterabilidade do material, podendo causar flutuações no valor da densidade /33,34/; no segundo caso, além da presença inaceitável de elementos de alta seção de choque de absorção de nêutrons, a não ser em baixíssimos teores (da ordem de ppm), algumas impurezas na pastilha são consideradas como causadoras de falhas nos elementos combustíveis, tais como o flúor e o hidrogênio, devido a interações com o revestimento /31,34/; o carbono, que é responsável por aumento na pressão interna da vareta sob irradiação /33/, e o nitrogênio, que pode formar compostos nitrosos corrosivos e desprendimento de gases /31/.

O desempenho das varetas e pastilhas dos elementos combustíveis pode ser influenciado significativamente pelo processo de fabricação. Este, por sua vez, pode ser otimizado para aperfeiçoar o comportamento do combustível sob irradiação /26/.

II.3 Processos de obtenção de UO_2

Sendo o UO_2 o material de maior utilização em reatores de potência, e devido à correlação com este trabalho, convém apresentar os vários métodos aplicáveis na sua preparação. Alguns desses métodos são de interesse apenas laboratorial. Por simplicidade, adotar-se-á o agrupamento destes métodos em categorias, a saber:

1- oxidação do urânio metálico: que pode ser feita através de oxigênio, vapor, com CO_2 e CO /33,35/;

2- redução a partir de óxidos em estados mais oxidados: UO_3 , $UO_3 \cdot nH_2O$, U_3O_8 , U_3O_7 , U_4O_{10} , $UO_4 \cdot 2H_2O$ (peróxido de urânio) /32,33,35/;

3- decomposição térmica seguida de redução de: diuranatos (p.ex. $DUA-(NH_4)_2U_2O_7$), poliuranatos (até $(NH_4)_2U_7O_{22}$), carbonatos de urânio ($TCAU-(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$) /32,33,35/;

4- decomposição térmica e redução de outros compostos de urânio: do nitrato de urânio hexahidratado ($NUH-UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), do fosfato de urânio ($(UO_2)_3(PO_4)_2$), do sulfato de urânio ($UO_2SO_4 \cdot 5H_2O$), além do sulfato de urânio ($U(SO_3)_2 \cdot 4H_2O$) /33/;

5- via oxidação dos haletos de urânio: hidrólise do UF_6 seguida de precipitação de DUA ou $TCAU$, conversão de UF_6 em NUH seguida de precipitação de DUA ou $TCAU$, conversão a seco do UF_6 a UO_2F_2 seguida de redução a UO_2 ; preparação a partir de cloretos (UCl_4), de oxicloretos ($UOCl_2$), de cloretos de urânio (UO_2Cl_2), decomposição de iodetos e brometos de urânio /33,35/;

6- descarboxilação de compostos de urânio e ácidos carbônicos via decomposição de: formato de urânio ($U(HCOO)_4$), diformato de urânio ($UO_2(HCOO)_2 \cdot H_2O$), diacetato de urânio ($UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), tetracetato de urânio ($U(CH_3COO)_4$), oxalato de urânio ($U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$), oxalato de urânio ($UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$) /33,35/;

7- preparação hidrometalúrgica de UO_2 a partir de soluções de sais de urânio: carbonato de urânio, nitrato de urânio /33,35/;

8- eletrólise de haletos de urânio: decomposição catódica de UO_2F_2 ou UO_2Cl_2 , dissolvidos em banhos de $LiCl-KCl$ ou $NaCl-KCl$ /33,35/:

9- via preparação de microesferas: técnica Sol-Gel /33/.

Do ponto de vista da produção industrial de pós adequados à fabricação de pastilhas, os processos de maior interesse e mais empregados atualmente são os que partem do UF_6 e do nitrato de urânio hexahidratado /22,31/. Esses processos serão discutidos em detalhes a seguir.

II.4 Processos de reconversão a partir do UF_6

A reconversão do UF_6 a UO_2 em escala industrial, atualmente, baseia-se em duas linhas, ou vias, de processamento:

1- processos via úmida, nos quais é utilizada, como procedimento intermediário, a precipitação de um composto de urânio a partir de uma solução aquosa, sendo os produtos intermediários subsequentemente calcinados e/ou reduzidos para obtenção de UO_2 ;

2- processos via seca, nos quais o UF_6 é convertido a UO_2 através de reações em fase gasosa, com uma série de variantes em função dos produtos intermediários /22,31/.

Uma característica dos processos via úmida é a versatilidade, uma vez que podem utilizar o UF_6 e também o NUH como matéria-prima. Já os processos via seca só podem utilizar o hexafluoreto de urânio. Esse aspecto constitui uma limitação dos processos via seca, principalmente em se tratando da recuperação de rejeitos da fabricação de pastilhas. Por outro lado, essa desvantagem é contrabalançada pelo problema da geração de efluentes líquidos e necessidade de reagentes nos processos via úmida /20,22,31,33/.

As figuras 18 e 19 apresentam comparações entre os processos adotados pelas duas vias descritas.

II.4.1 Processos de reconversão via úmida

A designação de ambos processos industriais de conversão de UF_6 a UO_2 por via úmida provém dos produtos intermediários precipitados:

1- DUA ou diuranato de amônio: $(NH_4)_2U_2O_7$;

2- TCAU ou tricarbonato de amônio e urânio: $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$.

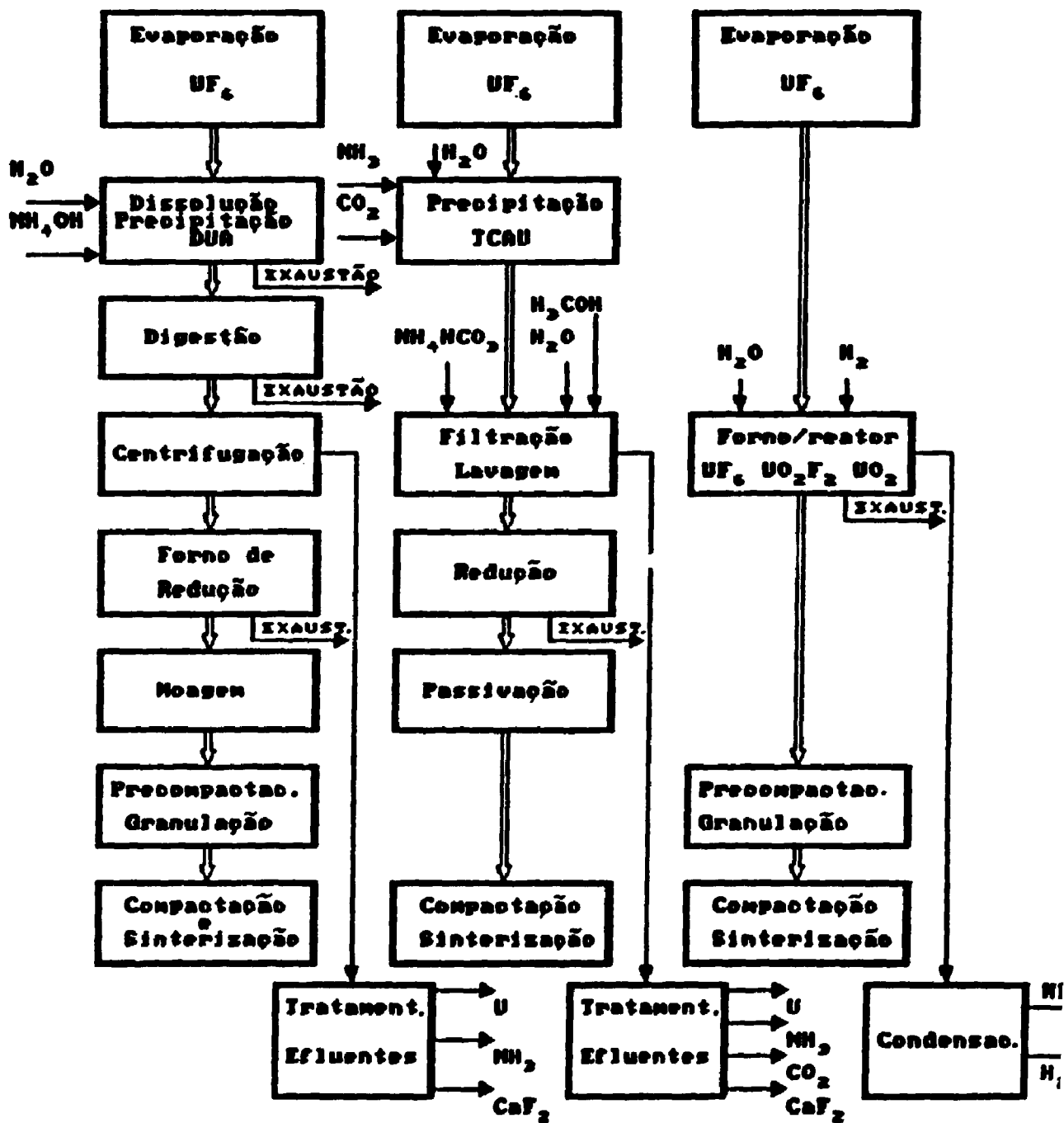


Figura 1B: Comparação entre os processos via úmida e seca em termos de insuños utilizados e geração de efluentes.

Outros processos via úmida, tais como o que utiliza $UO_4 \cdot 2H_2O$ como produto precipitado intermediário, não apresentam maior significado técnico atualmente /20,22,31,33/.

A figura 20 mostra fluxogramas com os dois processos de conversão via úmida, que se baseiam na precipitação de um sal. Os dois processos serão analisados a seguir.

II.4.1.1 Reconversão via DUA

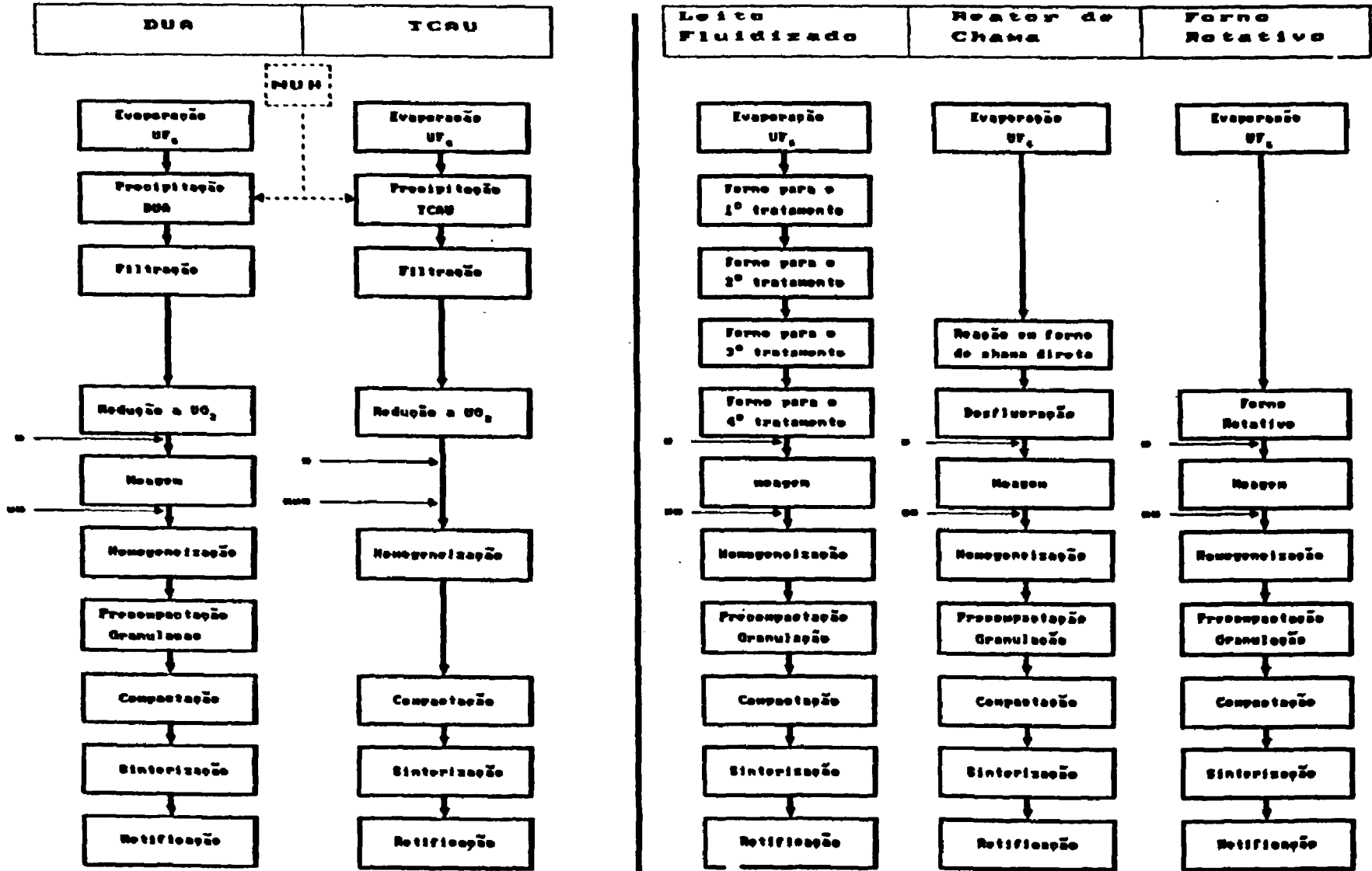
O primeiro processo desenvolvido em escala industrial, entre os atualmente em uso, foi o DUA /31/. Este processo foi responsável pela fabricação de maior quantidade de combustíveis para reatores de potência do que a soma de todos os outros processos, sendo ainda muito utilizado /20/.

O processo apresenta algumas variantes ligeiramente diferentes. Basicamente, o UF_6 é evaporado e, na forma gasosa, é solubilizado em água, forma uma solução de UO_2F_2 , que numa segunda etapa reage com amônia (NH_3) para formar o DUA, que se precipita. Em uma variante do processo, o UF_6 é solubilizado em uma solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH), com o precipitado se formando já nesta etapa. Outra variante do processo, a qual utiliza a uréia ($CO(NH_2)_2$) como formadora do precipitado, também pode ser empregada /31,33,35/.

Diversos parâmetros de processo influem nas propriedades dos produtos obtidos e no comportamento destes nas etapas subseqüentes do processo como, por exemplo, a sinterização. As condições de precipitação podem ser selecionadas para controlar as propriedades do precipitado, as quais são precursoras das propriedades do UO_2 empregado na fabricação das pastilhas. O pH é a variável mais importante na precipitação, sendo controlado principalmente pela adição de amônia, embora outras variáveis como a temperatura, a concentração de urânio, e velocidade de precipitação também influenciem as propriedades do produto /20,22,31,33/.

Processos de conversão via úmida

Processos de conversão via seca

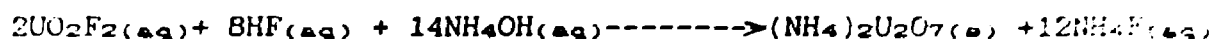
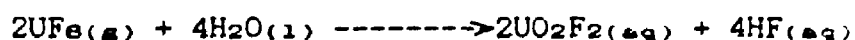


* Adições de Fe₂O₃ ou Cd₂O, ou Aglomerantes com Ferro. Paralelos
 Figura 19: Comparação esquemática entre os processos via úmida e seca.

Existe um compromisso entre a reatividade do pó de UO_2 , obtido posteriormente a partir do DUA, e a filtrabilidade deste último. Precipitados finos, de elevada atividade cerâmica, são difíceis de filtrar, sendo geralmente obtidos com um excesso grande de ions amônio em relação aos ions fluoreto. Se o excesso de ions fluoreto é muito baixo, será obtido um DUA com partículas grosseiras, facilmente filtrável, mas gerador de pós de UO_2 de baixa atividade cerâmica. A alternativa de utilizar-se excesso de ions amônio, a fim de garantir a obtenção de pós reativos, cria um problema adicional, pois tende a produzir pós de UO_2 pirofórico /33,35/.

As condições de precipitação têm também efeitos importantes quanto às etapas subseqüentes de lavagem e separação dos sólidos, e às perdas de urânio nos efluentes líquidos. A separação do precipitado é feita por centrifugação ou por intermédio de filtros contínuos. O precipitado sofre também uma lavagem com água contendo amônia para que o teor de flúor seja diminuído /20,33/.

As reações que ocorrem para formação do DUA em duas etapas são as seguintes /33/:



As condições mais adequadas para produção em larga escala seriam uma precipitação contínua em múltiplos estágios, com a temperatura cuidadosamente controlada por resfriamento, para remoção do calor de reação. O pH do primeiro estágio seria controlado de forma a proporcionar a precipitação da maior parte do urânio, de acordo com as propriedades desejadas no produto. O estágio final seria controlado a um pH mais alto, otimizado para baixa solubilidade do urânio e crescimento dos cristais do precipitado ("aging") /20/.

As operações subseqüentes de decomposição térmica do DUA são relativamente simples e podem ser executadas em fornos de bandejas, fornos de cinta, fornos de tambor rotativo, fornos de rosca sem fim, ou em leito fluidizado /20,31,33,35/.

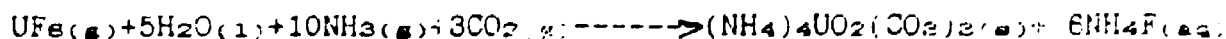
As operações de decomposição térmica, sua redução a UO_2 , e a estabilização do pó (passivação) do óxido podem ser executadas ou em equipamentos dispostos em série ou em um único equipamento por etapas. As condições desses tratamentos de calcinação/redução: temperatura, tempo de permanência a alta temperatura e velocidade de resfriamento, têm efeitos importantes nas propriedades cerâmicas do UO_2 , devendo ser controladas e otimizadas para obtenção das características necessárias ao processo de produção de pastilhas, bem como assegurar uma boa reprodutibilidade /20,22,33,35/.

Geralmente, é necessário um condicionamento mecânico para ajuste do tamanho das partículas e/ou aglomerados e da escoabilidade dos pós de UO_2 obtidos através do método via DUA. Os tratamentos típicos são a moagem e/ou a pré-compactação, seguida de fragmentação e peneiramento (granulação). Caso sejam utilizados aglomerantes orgânicos na pré-compactação, seriam necessárias ainda a homogeneização do aglomerante e, possivelmente, um tratamento específico de remoção desses materiais orgânicos antes da sinterização das pastilhas. Pode ser utilizado um lubrificante para o pó, geralmente estearato de zinco, cujo objetivo é a diminuição do atrito entre partículas, melhorando as condições de compactação, diminuindo os índices de defeitos e a variação longitudinal de densidade nas pastilhas /20,22,31,33,35/.

II.4.1.2 Reconversão via TCAU

As operações do processo que utiliza o TCAU como produto intermediário são muito semelhantes às utilizadas pela via do DUA, mas a composição do precipitado é $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_2$. Esse método de precipitação foi desenvolvido pela Nukem da República Federal da Alemanha no início dos anos 60, e teve como objetivo reduzir o número de etapas de processamento, com a produção de um pó de UO_2 de elevada reatividade e boa escoabilidade, que permitisse a compactação das pastilhas sem operações complementares de condicionamento mecânico dos pós, além de apresentar um baixo teor de flúor no precipitado /20,22,26,31,33,36,37,38,39,40/.

Nesse processo, ocorre a reação dos compostos gasosos UF_6 (evaporado a 100 °C), NH_3 e CO_2 e da água no estado líquido /22,31/. Obtém-se, dessa forma, um precipitado cristalino amarelo, segundo a reação /26,31,37,38/:



No começo de cada operação, executada em bateladas, o recipiente da unidade de precipitação é preenchido com água desmineralizada. Os gases UF₆, CO₂ e NH₃ são alimentados e dosados através de um sistema de bocais injetores. A operação é executada de maneira que sempre exista um excesso de hidrogenocarbonato de amônio NH₄HCO₃ em solução, para que o TCAU se forme imediatamente a partir do UF₆ hidrolisado. O vaso onde ocorre a precipitação deve ter geometria adequada, de maneira a prevenir riscos quanto à criticalidade de materiais fabricados a partir de urânio enriquecido. Esses riscos decorrem de ser utilizada água na operação e do grau de enriquecimento do urânio. Para prevenção desses riscos são adotados vasos de precipitação com seção transversal retangular e dimensões adequadas à quantidade e grau de enriquecimento do material /26,33,37,38,39,40/.

O precipitado é separado da solução contendo fluoreto de amônio por meio de processos de filtração simples, graças à morfologia e ao tamanho dos cristais do precipitado, os quais apresentam tamanhos médios de partículas da ordem de 40 a 60 micrometros /26,39/. Pode ser utilizado um filtro rotativo a vácuo para separação do precipitado, o qual sofre operações de lavagem com soluções de NH₄HCO₃ para redução do conteúdo de fluoretos. A seguir, são realizadas operações de lavagem com metanol /22,37,39/ ou com etanol /40/, para redução do teor de umidade.

Um esquema das operações de produção do TCAU pode ser visto na figura 21 /40/.

A secagem, decomposição, redução do teor de flúor (por pirohidrólise a cerca de 650 °C) e a redução a UO₂ (com H₂ ou amônia craqueada) é executada em fornos de bandejas /41/ ou em fornos de leito fluidizado /22,26,31,39,42/. Em seguida, realiza-se uma ligeira oxidação do pó de UO₂ estequiométrico obtido, operação conhecida como estabilização ou passivação /26,31/. Do contrário o pó não poderia ser manuseado ao ar, oxidando-se a U₃O₈, devido à piroforicidade. A reação global que ocorre na redução é:



Após a redução, o UO₂ é transportado (por exemplo, pneumáticamente) para homogeneizadores rotativos, de geometria adequada à prevenção de riscos de criticalidade, ou seja, com formato de placa (seção transversal retangular). Nesta etapa podem ser adicionados refugos do processo, como a "lama" da retificadora, ou o U₃O₈ proveniente da calcinação de pastilhas defeituosas, considerados formadores de porosidade /26/.

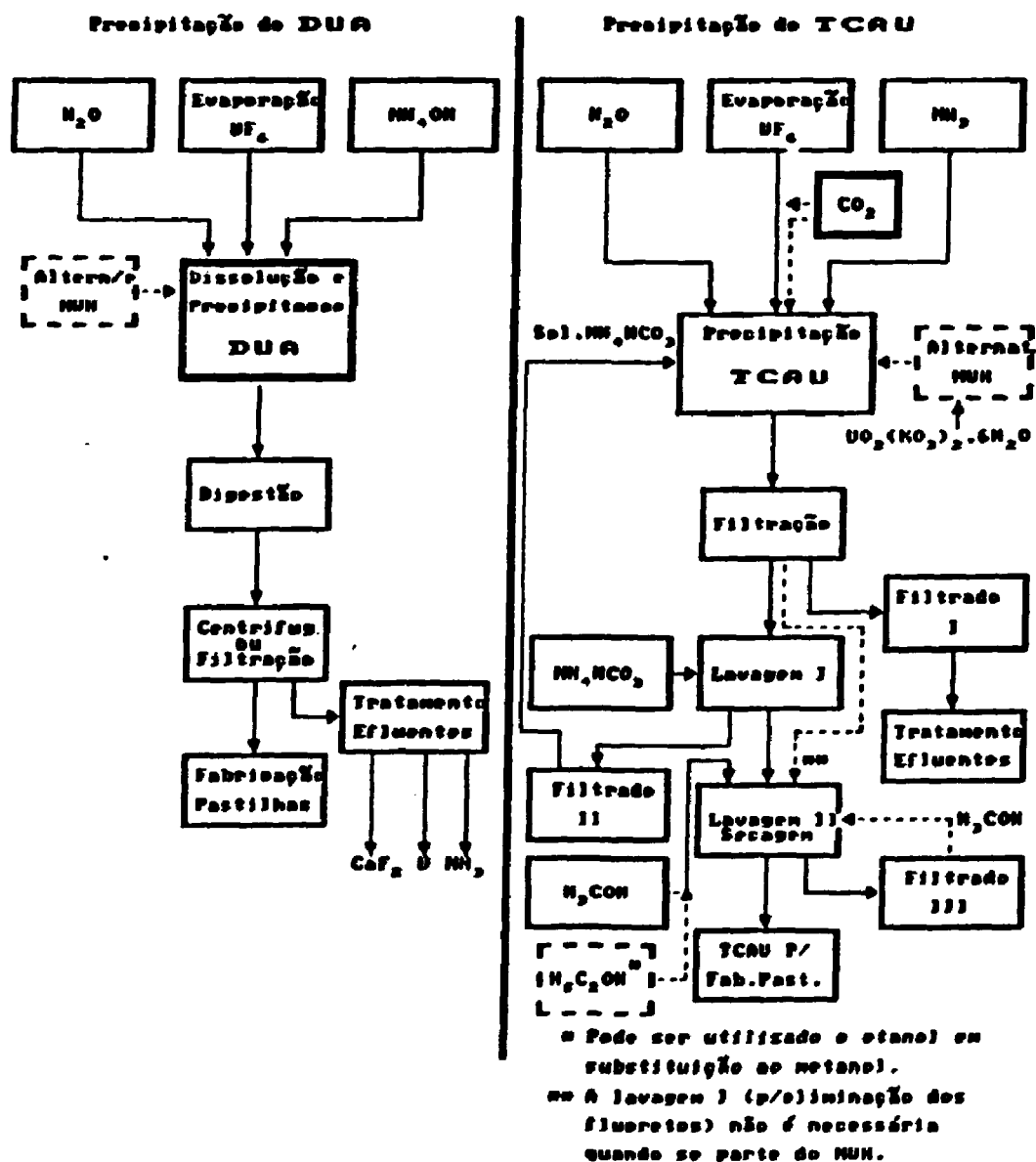


Figura 20: Comparação entre os processos de precipitação de DUA e de TCAU, que podem partir de UF_6 ou do Nitrato de Urânio Hexahidratado (NHU).

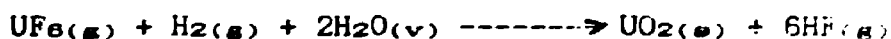
O pó de UO_2 , de formato aproximadamente esférico, pode ser transformado diretamente em pastilhas, em prensas rotativas ou prensas que operam com múltiplas matrizes, sem necessidade de tratamentos intermediários, devido à boa escoabilidade do pó. São eliminados, deste modo, operações indesejáveis do ponto de vista da racionalização e dos custos associados ao processo /20,22,26,31,37,39/.

A densidade final e a microestrutura das pastilhas podem ser influenciadas pelas propriedades do TCAU e do UO_2 . A correlação existente entre a atividade do pó e as características de sinterabilidade que o material apresenta, permite atuar na densidade das pastilhas sinterizadas pelo controle da área de superfície específica do pó, que por sua vez é controlada por vários parâmetros das etapas de precipitação e redução /22,26,35/.

11.4.2 Processos de reconversão via seca

Os processos de reconversão via seca baseiam-se em reações em fase gasosa para converter UF_6 em UO_2 /22,31,33,43,44/.

Na conversão via seca, o hexafluoreto de urânio é oxigenado por vapor superaquecido a UO_2F_2 sólido, o qual é reduzido a UO_2 , em uma ou mais etapas, por meio de processos variados que fazem uso de técnicas de leito fluidizado ("Dry Bed"), fornos rotativos ("IDR-Integrated Dry Route"), reatores de chama ("GECO"), ou uma variante do método de leito fluidizado, que utiliza NH_3 em lugar de H_2 como gás redutor em leito agitado (processo NUKEM). As reações globais que envolvidas são:



Os processos via seca têm algumas vantagens significativas em relação aos processos de via úmida descritos anteriormente, tais como: não há geração de efluentes líquidos radioativos, há possibilidade de processar maiores quantidades de urânio enriquecido devido à ausência de água, há uma economia significativa devido a não serem utilizados reagentes nos processos, e o número de operações é substancialmente reduzido. Por outro lado, estes processos apresentam algumas desvantagens em relação aos processos via úmida, tais como severa corrosão nos equipamentos devido à presença de HF e às altas temperaturas utilizadas no processo, necessidade de emprego de materiais construtivos mais sofisticados, impossibilidade de empregar o nitrato de urânio hexahidratado - NUH, normalmente utilizado para reciclar os materiais rejeitados na fabricação de pastilhas, implicando na necessidade de linha de produção adicional, via precipitação, em paralelo à linha principal /22,31,33,43,44/.

Os processos de reconversão via seca são muito mais atraentes do ponto de vista ambiental que os processos de via úmida/31/. Os gases gerados no processo podem ser facilmente condensados a ácido fluorídrico, contendo somente poucas partes por milhão de urânio. Este ácido pode ser refinado, concentrado e ter a água removida.

11.4.2.1 Processos via seca em leito agitado ou fluidizado

Os processos que utilizam a conversão do UFe via seca a UO_2 em fornos de leito fluidizado foram inicialmente desenvolvidos pelo Laboratório Nacional de Argonne - ANL, nos Estados Unidos da América, tendo sido executada posteriormente uma série de melhoramentos para utilização industrial /22,33,44/. Este processo é denominado DCFB ou "Dry Direct Conversion Fluid Bed" ou como é mais conhecido "Dry Bed".

Basicamente, o UF₆ é hidrolisado com vapor d'água superaquecido para obtenção do UO₂F₂ sólido. O UF₆ é introduzido na forma gasosa, puro ou com auxílio de N₂, através de um orifício situado na altura do leito, ou seja, um pouco acima da placa porosa do forno de fluidização. O UO₂F₂ é formado na superfície das partículas de pó previamente colocadas no forno, ou seja, são colocadas "sementes" antes da injeção do hexafluoreto ter início. Essas sementes podem ser constituídas de UO₂ ou UO₂F₂ parcialmente reduzido /31/. As partículas formadas a partir das "sementes" possuem um diâmetro relativamente grande, contribuindo para o sucesso do comportamento do leito ao ser fluidizado, e para a redução dos problemas inerentes à existência de finos, tais como entupimentos/saturação dos sistemas de filtragem dos gases. Contudo, as partículas grandes apresentam um efeito de prejudicar as reações, efetuadas a seguir, de redução a UO₂, já que a velocidade da maioria das reações gás-sólido é mais lenta para partículas maiores /31/.

Na segunda etapa do processo "Dry Bed", o UO₂F₂ é reduzido com hidrogênio na presença de vapor d'água, para aumentar a velocidade de reação e evitar a formação de UF₄ /31/.

Essas etapas do processo "Dry Bed" podem ser executadas em 2, 3 ou 4 estágios ou operações, constituídos por reatores de leito fluidizado independentes dispostos em série, nos quais os produtos de reação do estágio anterior são introduzidos juntamente com os gases de reação. Os fatores determinantes na escolha do número de estágios são os níveis de produção almejados e o teor de flúor pretendido nos produtos. Maiores produções e menores teores de flúor exigem, de maneira geral, maior número de estágios /22,31,33,44/.

Um processo semelhante, que também adota uma técnica de leito fluidizado/agitado, foi desenvolvido na Alemanha pela NUKEM, nome pelo qual o processo é conhecido. Neste caso, a conversão a seco do UF₆ a UO₂ é realizada por meio de uma reação altamente exotérmica do UF₆ com a amônia (NH₃), evitando a formação do UO₂F₂, cuja reação de pirohidrólise para remoção do flúor é considerada de difícil execução. As reações básicas deste processo podem ser /33/:



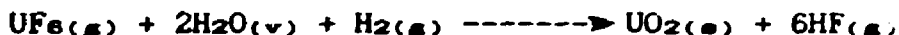
O produto NH_4UF_6 é muito fino, bloqueando os elementos filtrantes rapidamente, e abrasivo. Para evitar a formação desse composto procede-se a reação a temperatura mais alta /33/:



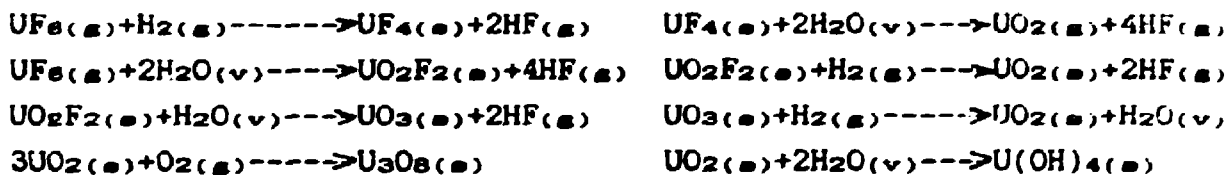
II.4.2.2 Processo via seca em reator de chama

O processo que utiliza um reator de chama para conversão do UF_6 a UO_2 é conhecido como processo GECO. Neste método, o hexafluoreto gasoso é injetado diretamente em uma zona quente da câmara de reação, acompanhado de vapor d'água e hidrogênio. O hidrogênio é introduzido seguido de flúor gasoso, cuja finalidade é a ignição da reação, após o que a reação é mantida de forma auto-sustentada pela reação do UF_6 com o oxigênio do vapor e o hidrogênio. O flúor é usado apenas para a ignição, formando-se uma chama de HF. Essa chama tem seu aspecto alterado com o início da introdução do UF_6 e do vapor /22,33/.

A equação global pode ser representada por:



Esta reação consiste de uma série de outras:



Como pode ser visto, formam-se compostos intermediários neste processo, tais como UF_4 , UO_2F_2 , UO_3 e U_3O_8 , dependendo da composição da mistura gasosa utilizada /33/.

O pó de UO_2 produzido tem alto teor de flúor (4 a 4,4 % em massa). Esses valores são reduzidos a cerca de 30 ppm pelo aquecimento do material a temperaturas de 1 000 $^\circ\text{C}$ em hidrogênio, numa operação subsequente, em um forno do tipo calcinação /33/. Esse material produzido é um pó muito fino (submicroscópico) e geralmente não escoia /22,33/.

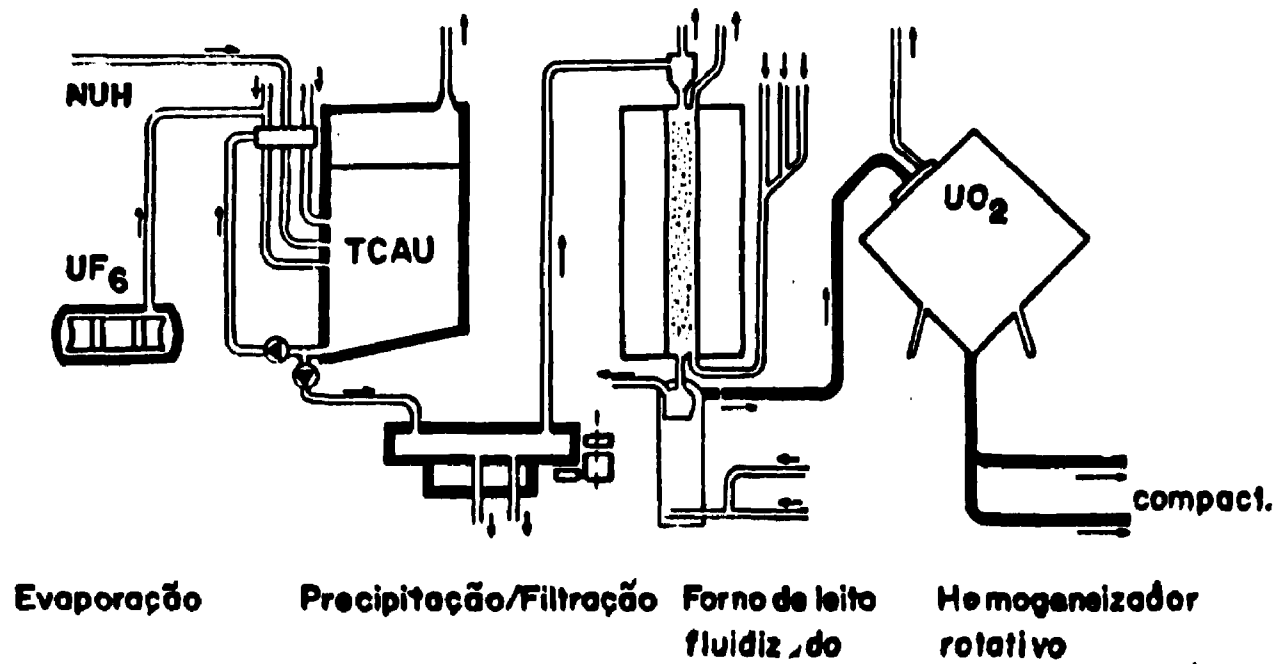
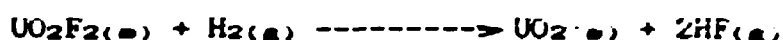
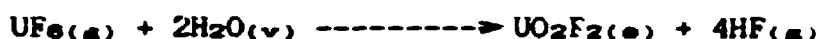


Figura 21: Processo de conversão via precipitação do TCAU.

11.4.2.3 Processo via seca em fornos rotativos

O processo de conversão denominado "Integrated Dry Route", mais conhecido como IDR, produz pós de UO_2 a partir do UF_6 por via seca, em um único estágio e em um método contínuo de operação. Este processo foi desenvolvido em Springfielde na Inglaterra, no fim dos anos 60, e tem se mostrado adequado à produção de grandes volumes de material de acordo com a maioria dos conceitos de combustíveis à base de UO_2 existentes. Têm sido produzidas pastilhas para reatores PWR, BWR, e AGR, as quais foram avaliadas através de testes de irradiação e exames de pós-irradiação /5,11,22,33,43/.

O processo desenvolve-se em um forno rotativo inclinado, no qual o UF_6 é injetado na extremidade superior do forno juntamente com vapor superaquecido, e entra em contato com H_2 , injetado em contra-corrente. Na região de injeção do UF_6 , ocorre a reação com $H_2O(v)$, produzindo-se UO_2F_2 , o qual é reduzido a UO_2 com H_2 , segundo as reações:/5,11,22,33/



A figura 22 mostra o processo IDR em linhas gerais/5,11/.

O UO_2F_2 é um pó dendrítico, que durante a fase de remoção de flúor tende a ganhar um formato mais esférico, devido ao processo ser executado em um forno rotativo /22/. O rendimento do processo é de 99 % e é produzido um pó de UO_2 com propriedades cerâmicas /11/.

As propriedades do pó, tais como o conteúdo de flúor, o tamanho de partícula, a morfologia, e a área de superfície específica podem ser controladas através do perfil de temperaturas do forno e do tempo de residência do material /22/. A reprodutibilidade nas propriedades dos pós é boa e a pureza bastante elevada, com teores de impurezas totais inferiores a 200 ppm /11,43/.

Por meio deste processo podem ser produzidas pastilhas com mais de 99 % da massa específica (densidade teórica) do UO_2 /11,43/, com uma distribuição de porosidades regular e com tamanhos de poros controlados/43/.

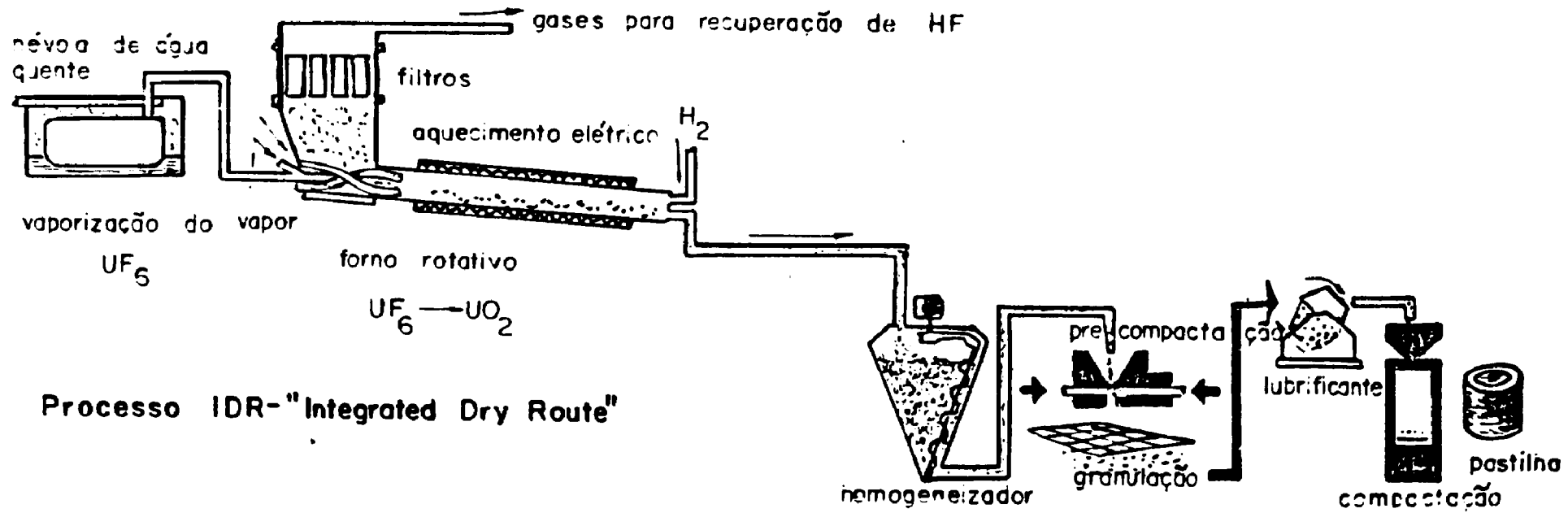


Figura 22: processo IDR de conversão de UF_6 a UO_2 por via seca.

Para produção das pastilhas geralmente se faz necessária a granulação dos pós, devido às baixas densidades soltas e pequeno tamanho de partícula, para melhorar a escoabilidade. Essa operação pode ser executada com ou sem o uso de aglomerantes. O uso de aglomerantes implica na necessidade de um tratamento térmico adicional, para executar a sua remoção, antes das pastilhas serem sinterizadas /5,11,22,43/.

II.5 Processos de reconversão a partir de soluções

A conversão de soluções dos metais pesados em óxidos adequados à posterior fabricação de combustíveis para reatores constitui uma alternativa bastante interessante. Em particular, a conversão de soluções de nitrato, seja de urânio, tório, plutônio ou misturas destes elementos, assume vital importância na maioria dos ciclos de combustíveis empregados atualmente, uma vez que:

1- o nitrato de urânio pode ser utilizado, diretamente da purificação, para fabricação de combustíveis que empregam o urânio natural /2,22,25,38/;

2- o nitrato de urânio é geralmente o material utilizado como meio de reciclar rejeitos do processo de produção de pastilhas /22,38/;

3- o nitrato de urânio pode ser empregado na homogeneização a úmido de materiais de enriquecimentos diferentes /38/;

4- a preparação de combustíveis a base de óxidos mistos UO_2-PuO_2 , para utilização em reatores térmicos ou rápidos, pode ser executada a partir de soluções de nitrato de urânio e nitrato de plutônio, provenientes da purificação e/ou reprocessamento, por meio de diversos métodos /1,2,20,21,45 a 57/;

5- a preparação de combustíveis a base de óxidos mistos de urânio e tório UO_2-ThO_2 , a partir das respectivas soluções de nitrato, pode ser executada por meio de diversos métodos /4,28,58a 63/;

6- a importância da transformação de soluções de nitratos em óxidos também está associada à manipulação de rejeitos líquidos de elevada atividade oriundos do reprocessamento e sua transformação em materiais sólidos de estocagem mais segura /64,65/.

A etapa do processo que envolve a conversão de soluções de nitratos de metais pesados de emprego nuclear (U,Th,Pu) em óxidos utilizados como combustíveis, obtidos na forma de óxidos simples ou mistos, constitui um elo que permite a ligação de duas seqüências de operações distintas e de características diferentes, ou seja, as operações de purificação e/ou reprocessamento e as operações de fabricação do combustível /20,59/.

Para a execução da conversão de soluções de nitratos dos metais em seus respectivos óxidos, simples ou mistos, podem ser empregadas diversas técnicas, as quais podem ser divididas em grupos de características semelhantes:

- 1- precipitação/coprecipitação;
- 2- desnitração/codesnitração;
- 3- métodos de produção de microesferas.

Cada um destes métodos apresenta algumas variantes, que serão discutidas em mais detalhes a seguir. A figura 23 apresenta uma comparação entre as diversas alternativas existentes, através das seqüências de operações fundamentais.

Deve-se enfatizar que a meta principal de um processo de conversão é obter um produto, na forma de pós dos respectivos óxidos, que requeira um mínimo de etapas posteriores de processamento, permita a fabricação de pastilhas combustíveis de alta densidade e baixo teor de impurezas e, na medida do possível, seja versátil, possa ser adaptado para controle à distância, evite a geração de materiais de difícil tratamento, e a um custo razoável /20,21,22,31,55,59/.

Reconversão a partir de soluções

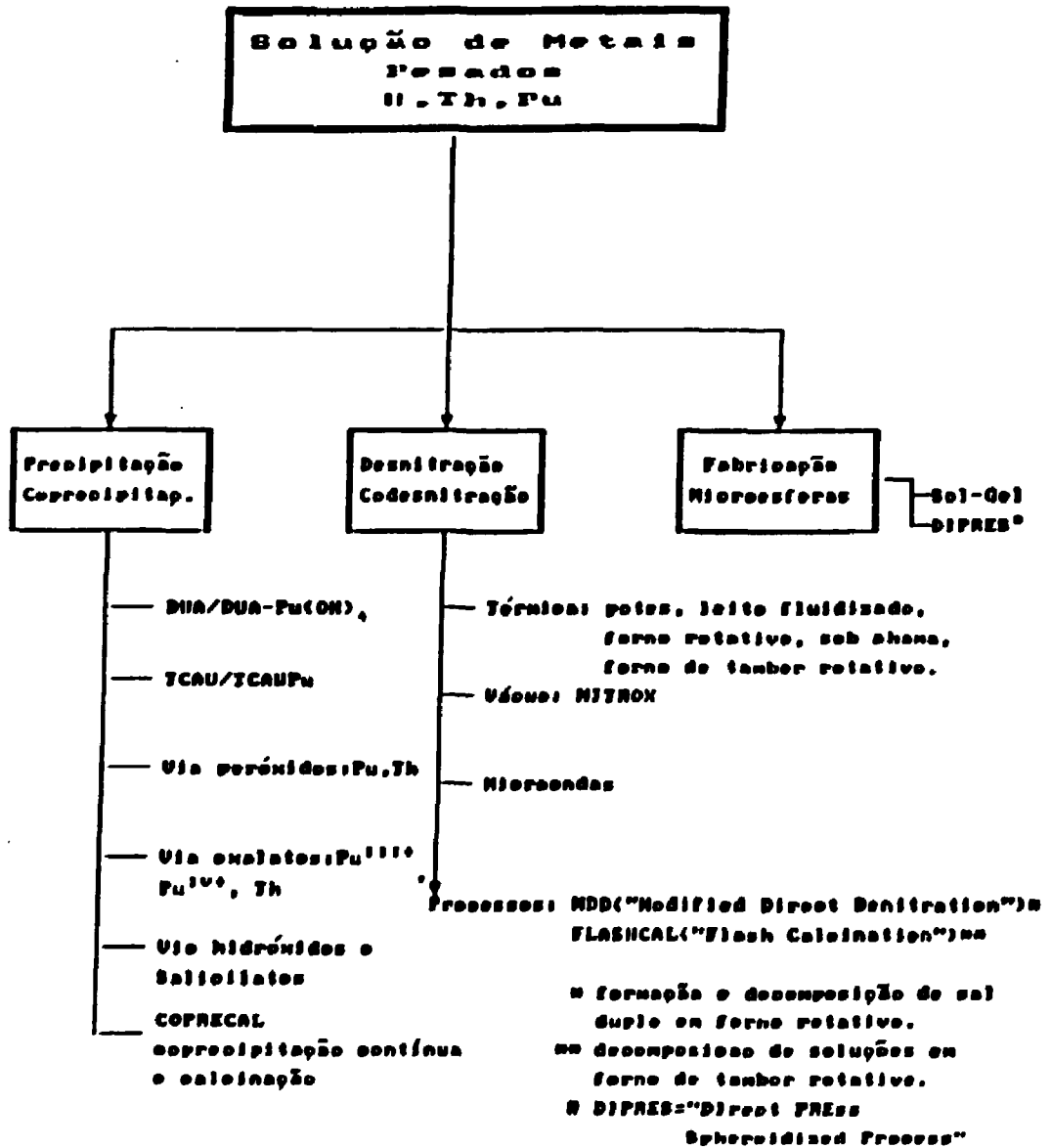
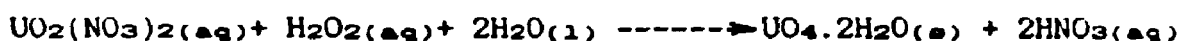


Figura 23: Alternativas para os processos de reconversão a partir de soluções.

II.5.1 Processos de precipitação/coprecipitação

II.5.1.1 Precipitação de óxidos simples

A produção de pós de UO_2 adequados à fabricação de combustíveis nucleares pela via da precipitação, a partir de soluções de nitrato de urânio, apresenta processos já bem estabelecidos, tais como o DUA e o TCAU. Esses processos foram discutidos anteriormente para o caso de utilizar-se o UFe como matéria-prima. Partindo-se de soluções de nitrato de urânio, pode-se obter o DUA misturando-as a NH_4OH , e pode-se obter o TCAU misturando-as a soluções saturadas de $(NH_4)_2CO_3$. Basicamente, são mantidas as linhas gerais dos processos e as características dos produtos. A título de registro, pode-se obter o UO_2 pela precipitação a partir de soluções de nitrato de urânio reagindo com peróxido de hidrogênio, conforme a reação abaixo: /20,22,31,33,36,37,38,40/



Métodos similares de precipitação, a partir de nitratos de tório, com a obtenção de precipitados como oxalato de tório ou hidróxido de tório, os quais são posteriormente calcinados a ThO_2 , têm sido freqüentemente utilizados /59/.

A preparação de óxido de plutônio simples, PuO_2 , também pode ser executada através de diversos métodos, via precipitação de oxalato de plutônio(IV) segundo as seguintes variantes /21/:

- adição de ácido oxálico a nitrato de plutônio (rota direta);
- adição de nitrato de plutônio a solução de ácido nítrico contendo ácido oxálico (rota reversa);
- adição simultânea de ácido oxálico e nitrato de plutônio (rota contínua);
- outro processo é a precipitação de oxalato de plutônio(III), sendo o plutônio ajustado para um estado trivalente pela adição de hidroxilamina ao nitrato de plutônio em solução, e então precipitado pela adição rápida de ácido oxálico.

O óxido de plutônio também pode ser obtido pela precipitação via peróxido de hidrogênio, ajustado para valência IV, segundo a reação /21/:



A reação de calcinação subsequente é:

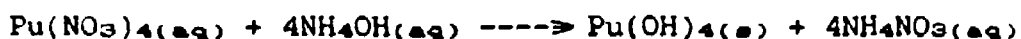


Estes processos apresentam diversas características interessantes como: produção de óxidos com boas propriedades para fabricação de pastilhas e boas características com relação à presença de impurezas. Contudo, exigem maior número de etapas que um processo de desnitração direta, bem como a necessidade de empregar reagentes/21,59/.

II.5.1.2 Processos de coprecipitação

Pós homogêneos de óxidos mistos $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ podem ser preparados pela coprecipitação a partir de soluções de nitrato contendo urânio e plutônio, pela utilização de um agente de precipitação adequado.

As reações de precipitação para soluções de nitrato de urânio e plutônio, utilizando hidróxido de amônio, são similares ao processo DUA /21,46,59/:



São possíveis processos similares de precipitação com oxalatos e peróxidos.

A precipitação de tricarbonato de amônio, urânio e plutônio (TCAUP) como produto intermediário da produção de óxidos $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ também é possível. Esse processo apresenta vantagens similares às apresentadas pelo TCAU na obtenção de óxidos simples de urânio, ou seja, boa escoabilidade e elevada atividade cerâmica. Uma das preocupações quanto ao controle deste processo é a conversão do estado de valência do plutônio(IV) a plutônio(VI) nas soluções, para obter um comportamento químico semelhante e assegurar a preparação de um produto homogêneo /21,50,52/.

Um processo de coprecipitação que evita a etapa de filtração foi desenvolvido pela General Electric-EUA /20,57/. Este processo foi denominado COPRECAL, derivado das etapas envolvidas neste método, ou seja, coprecipitação contínua e calcinação. Basicamente, este método envolve as seguintes operações:

- 1- precipitação controlada;
- 2- calcinação da suspensão;
- 3- redução/estabilização.

O processo tem início com a adição de hidróxido de amônio a uma solução concentrada de nitrato de urânio e plutônio, produzindo uma suspensão finamente dividida de diuranato de amônio e hidróxido de plutônio, a qual é calcinada em um forno de leito fluidizado a 400 °C. Em seguida, reduz-se o UO_3 obtido a UO_2 , em uma atmosfera de hidrogênio e nitrogênio durante três horas. As reações são similares às que ocorrem via coprecipitação através do DUA /20,59/.

Segundo /20/, os pós obtidos por este processo não têm boa atividade cerâmica, necessitando de intenso tratamento mecânico, quando comparados a outros processos. Contudo, alguns trabalhos citam a obtenção de pastilhas com densidades superiores a 95 % da DT /57/.

A coprecipitação no caso de óxidos mistos à base de urânio e tório é mais problemática. A utilização de precipitação simultânea, a partir das soluções de nitratos desses metais, com hidróxido de amônio, falha devido a dificuldades de filtração do hidróxido de tório, que precipita na forma de Gel. Além disso, o óxido de tório obtido da calcinação do respectivo hidróxido não possui as qualidades necessárias para a produção de pastilhas /59/.

A utilização de oxalatos como rota de coprecipitação de óxidos mistos de urânio e tório também não é viável, já que o urânio forma, no estado de valência VI, com o ácido oxálico (agente da precipitação), um oxalato que permanece em solução. No sentido de precipitar o urânio e o tório juntos, o urânio tem de ser reduzido ao estado de valência IV, quando então é obtido um precipitado filtrável com o uso de ácido oxálico /59/. O laboratório de Oak Ridge-EUA desenvolveu uma técnica nesse sentido, utilizando um catalisador. Contudo, o processo é complexo, sendo pouco adequado para aplicações nas quais seja necessária a operação por controle remoto da unidade, como é o caso da utilização de ^{233}U proveniente do reciclo de combustíveis a base de tório /59/.

II.5.2 Processos de desnitração/codesnitração

A desnitração e/ou codesnitração de soluções de nitratos de materiais fisséis e/ou férteis pode se constituir em um método atraente para produção de óxidos empregados em combustíveis para reatores.

Cabe aqui fazer uma distinção com respeito aos métodos de desnitração utilizados na fase do ciclo que antecede o enriquecimento isotópico. Neste caso, o objetivo da desnitração é a produção de UO_3 , o qual é reduzido em seguida a UO_2 , visando a produção de UF_4 , a partir do qual é produzido o UF_6 , conforme já foi analisado no capítulo I, relativo aos ciclos dos combustíveis.

A desnitração térmica simples do nitrato de urânio, adotada naquela etapa do ciclo após a purificação, visa propriedades adequadas às etapas posteriores de fluoridreção e fluoreção, as quais são significativamente diferentes das propriedades necessárias à fabricação de pastilhas combustíveis /65 a 75/. Alguns pesquisadores investigaram as propriedades dos pós de UO_2 , obtidos com vistas à fabricação de UF_4 , na tentativa de empregá-los como matéria-prima da fabricação de pastilhas. Concluiu-se que os pós apresentavam atividade cerâmica inadequada, a não ser após intenso tratamento de moagem, o que constitui sérias dificuldades do ponto de vista do processamento e da presença de impurezas /20,55/. As limitações desses processos e as propriedades dos produtos serão vistas em detalhes nos próximos itens deste trabalho.

Outros processos de desnitração foram pesquisados visando a preparação de materiais adequados à fabricação de pastilhas. Para facilitar a compreensão desses métodos de desnitração, que podem visar a obtenção de óxidos simples de U, Pu ou Th ou ainda os respectivos óxidos mistos, poder-se-ia classificá-los em:

- 1- desnitração térmica: em potes, em leito agitado, em leito fluidizado, em fornos rotativos, sob chama, calcinação em fornos de tambor rotativo;
- 2- desnitração sob vácuo;
- 3- desnitração com uso de microondas.

II.5.2.1 Processos de desnitração/codesnitração térmica

A desnitração térmica já foi utilizada como método de preparação de dióxido de urânio desde a construção do primeiro reator atômico em Chicago-EUA, em 1942. Esse primeiro reator a manter uma reação em cadeia autosustentada utilizava UO_2 e U metálico naturais (cerca de 40 toneladas) /6,35/.

No caso dessa primeira produção de óxidos de urânio para um reator, em quantidades significativas, obtinha-se UO_3 a partir de soluções de nitrato de urânio provenientes da purificação. Não sendo enriquecido, o urânio não necessitava da etapa de conversão a UF_6 . O UO_3 era obtido através da desnitração em potes do nitrato de urânio, em um processo realizado em bateladas. Essa desnitração em potes apresentava uma variabilidade acentuada das propriedades físico-químicas dos pós de UO_2 obtidos, assim como problemas de geração de finos, indesejáveis do ponto de vista dos riscos impostos à saúde dos operadores /35,73,76/. Ver figura 24 com ilustração dos equipamentos utilizados na desnitração.

Os métodos de produção contínua em leito agitado ou fluidizado foram desenvolvidos posteriormente, visando a obtenção de UO_3 e UO_2 adequados à fabricação de UF_4 . Esses métodos dão origem a material pulverulento com forma esférica, de boa escoabilidade e elevada densidade solta, apresentando pequena quantidade de finos e diâmetro médio de partículas na faixa de 150 a 200 micrometros, otimizado segundo as características dos fornos de leito fluidizado empregados nas etapas posteriores /65 a 69/. Contudo, a reatividade desses pós é baixa com relação às necessidades da produção de pastilhas combustíveis /20,35/. Na desnitração em fornos de leito fluidizado, obtém-se partículas esféricas de UO_3 a partir de "sementes" desse mesmo material colocadas no leito do forno, antes do início da operação. Essas partículas vão sendo recobertas por nitrato de urânio, à medida que este vai sendo injetado por um sistema de bicos injetores na altura do leito, e se decompondo a UO_3 . As partículas assim obtidas apresentam aspecto de "cebolas", devido às sucessivas camadas depositadas, quando observadas ao microscópio. As camadas assemelham-se a "peles" recobrendo as camadas anteriores /35,47,65/.

A reação básica desenvolvida na decomposição térmica do nitrato de urânio hexahidratado é dada por:/20,35,65,73/



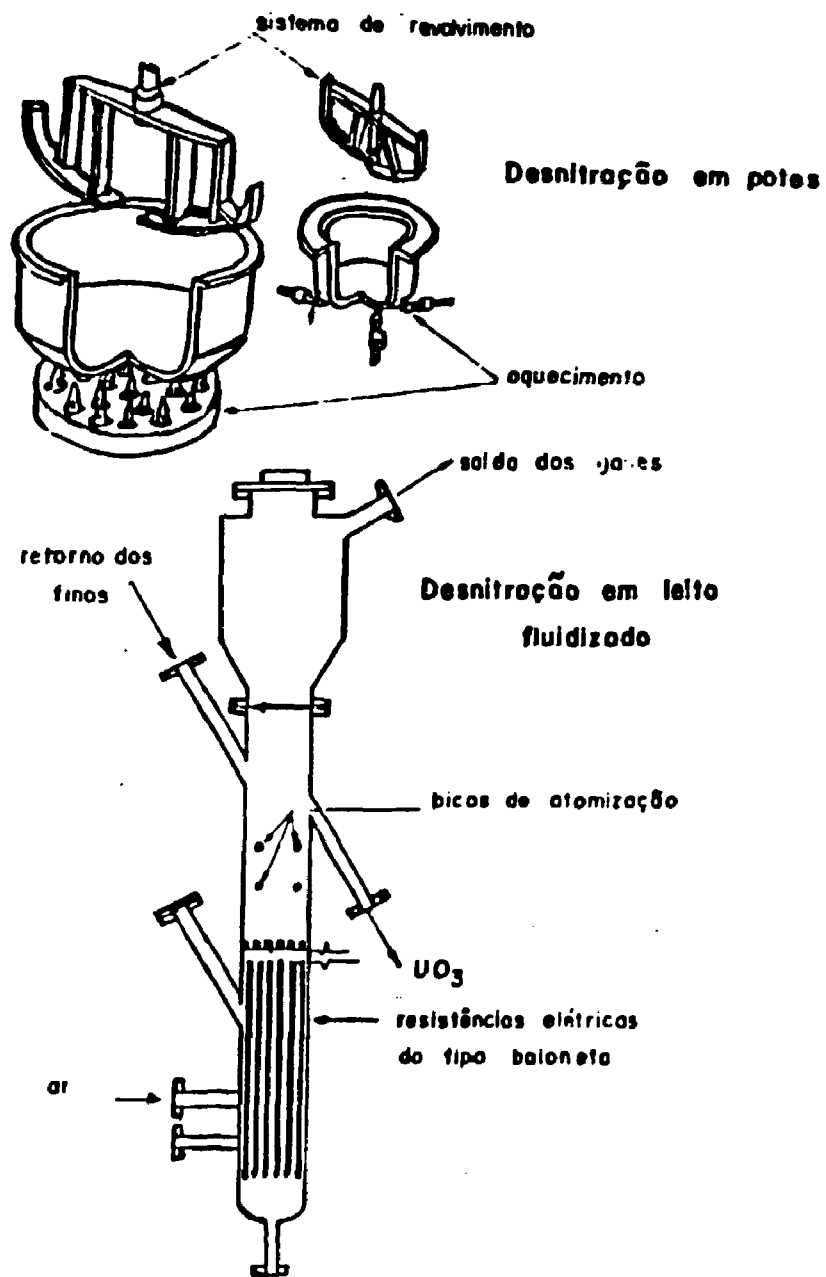


Figura 24: Desnitração em potes (acima) e em leito fluidizado (abaixo).

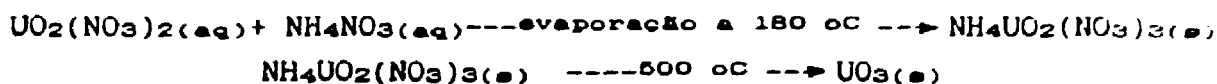
Outro processo de desnitração desenvolvido, no caso visando a produção de material com reatividade suficiente para fabricação de pastilhas, foi a desnitração sob chama ou "Flame Denitration" /35/. Neste processo, as soluções de nitrato de urânio são convertidas a UO_2 em um único tratamento. Este processo envolve a atomização ou nebulização (nome mais adequado, embora atomização seja bastante usado) das soluções a temperaturas elevadas e em atmosferas redutoras, para gerar um pó de UO_2 adequado a uso nuclear. O calor é fornecido pela queima de propano e ar previamente misturados, em um queimador do tipo maçarico dotado de sistema de ignição. O nitrato de urânio em solução é injetado através de um bocal de atomização do tipo pneumático montado no eixo central do maçarico. Tanto o ar como a mistura ar-propano foram utilizados como gás de atomização, cuja finalidade é obter gotículas da solução, as quais são desnitradas na região de uns poucos centímetros após a saída do bocal de injeção. O material é protegido do contato com o ar até o completo resfriamento. Os pós de UO_2 obtidos por este processo têm tamanho de partículas na faixa de 0,5 a 10 micrometros e áreas de superfície específica da ordem de 2,6 m^2/g , com o teor de carbono situado na faixa de 300 ppm. Por este método poderiam ser preparadas misturas de óxidos, tais como UO_2-ThO_2 ou UO_2-PuO_2 , sem riscos para a saúde ou quanto à criticalidade, através de um projeto adequado do reator /35/.

A conversão contínua de nitratos de urânio e plutônio a óxidos, por meio de fornos de leito fluidizado e atomização das respectivas soluções foi investigada no laboratório de Argonne-EUA, para facilitar a reciclagem do plutônio como combustível /47,76/. O processo básico consiste de duas etapas, cada uma delas realizada em um reator de leito fluidizado separado, a saber:

- 1- codesnitração das soluções de nitrato de urânio e plutônio, a cerca de 375 °C, com formação de um pó de UO_3-PuO_2 ;
- 2- redução do UO_3-PuO_2 a UO_2-PuO_2 com hidrogênio a 600°C.

As análises do material obtido mostraram que o PuO_2 estava homogeneamente distribuído na matriz.

Outro processo de decomposição de soluções de nitrato de urânio foi desenvolvido no laboratório de Oak Ridge-EUA /20/. Este processo de desnitração direta foi denominado MDD ("Modified Direct Denitration") e utiliza equipamentos e procedimentos simples para preparar pós de UO_2 com boas propriedades cerâmicas. O processo MDD envolve a formação e a decomposição térmica de um sal duplo sólido: $NH_4UO_2(NO_3)_3$. A operação contínua é executada com a introdução de uma solução de NH_4NO_3 e $UO_2(NO_3)_2$ em um forno de calcinação rotativo. Forma-se um sal duplo sólido, no forno, com a evaporação da água. Não há operações de separação dos sólidos nem de manuseio envolvidas. São produzidos pós que não necessitam de tratamentos mecânicos como a moagem, embora seja usada a granulação para aumentar a densidade solta e a escoabilidade. Os produtos da decomposição são similares aos da desnitração térmica de nitrato de urânio e as reações podem ser descritas por:/20/



Outro processo contínuo, de uma única etapa, foi desenvolvido para a produção de óxidos simples ou mistos utilizados como combustíveis, a partir das respectivas soluções de nitrato. Este processo denomina-se FLASHCAL (de "Flash Calcination") ou calcinação instantânea e foi desenvolvido pelo Whiteshell Nuclear Research Establishment do Canadá /59/. Neste processo a solução de nitrato do metal, pura ou misturada a um reagente químico adequado, é convertida a pó do respectivo óxido, a temperaturas entre 300 e 600 °C, em um forno de calcinação do tipo tambor rotativo ("Whiteshell Roto-Spray Calciner"). Ocorre rápida desnitração no equipamento, com formação dos óxidos quase simultaneamente com a destruição de eventuais aditivos químicos e subprodutos da reação. O processo é descrito como apresentando vantagens em relação aos processos de calcinação em bateladas ou outros que envolvem etapas de precipitação e filtração, devido ao menor número de operações de processamento e manuseio necessárias. O trabalho foi desenvolvido com o uso de nitrato de tório e misturas de nitrato de tório e urânio, e os resultados indicaram que é possível algum controle sobre a morfologia e a distribuição de tamanhos de partículas dos pós dos óxidos produzidos, através da escolha dos aditivos e dos parâmetros de calcinação adequados. A redução a UO_2 deve ser feita em etapa específica adicional. A figura 25 e a figura 26 mostram o fluxograma das operações e um esquema simplificado do equipamento /59/.

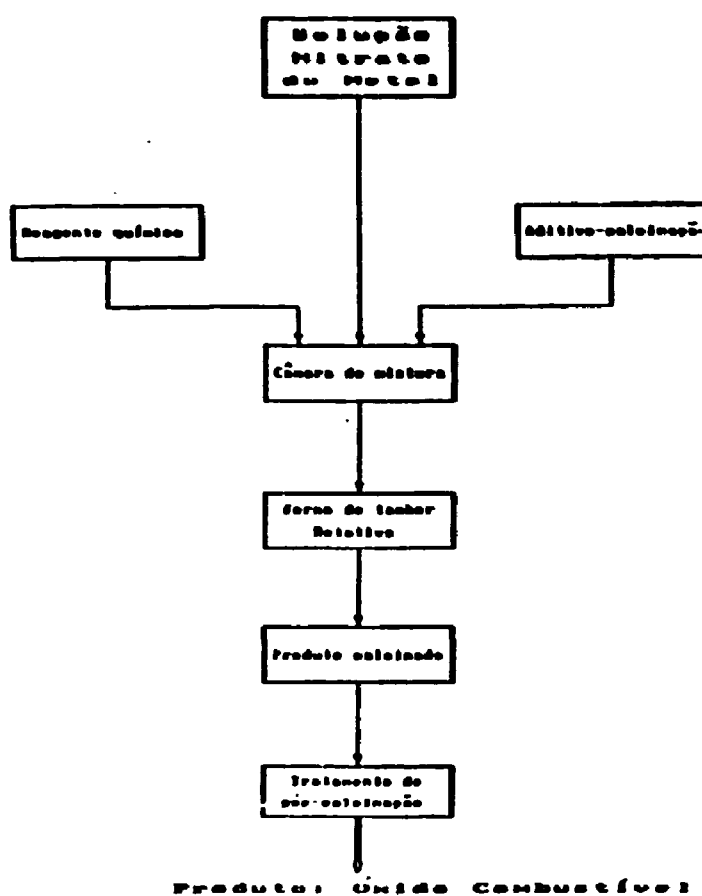


Figura 25: Fluxograma básico do processo "FLABICAL" de produção de pós de óxidos para fabricação de combustíveis nucleares.

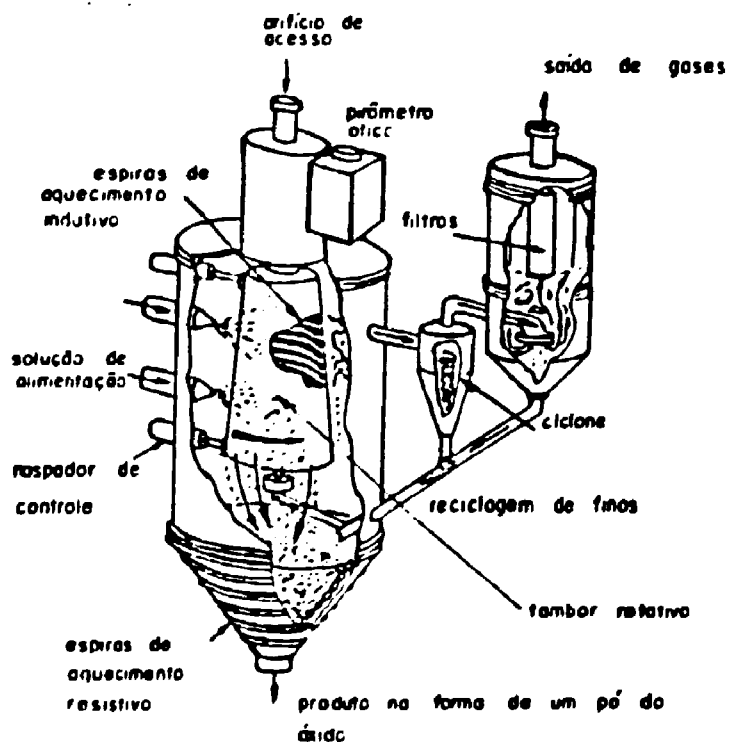


Figura 26: Desenho esquemático de um forno de calcinação dotado de boca de atomização e tambor rotativo.

II.5.2.2 Desnitração/codesnitração sob vácuo

Apesar deste processo também ser uma desnitração térmica, ele será descrito em um item separado por utilizar o vácuo como recurso adicional.

Foi desenvolvido recentemente um processo de desnitração denominado NITROX pela Comurhex-França /20/. O processo em questão envolve o uso da técnica "Freeze Drying" para desidratar a vácuo cristais de nitrato de urânio hexahidratado, em temperaturas abaixo do ponto de fusão do NUH (62 °C). O sal desidratado pode ser decomposto em uma atmosfera de vapor d'água sem que ocorra fusão, e os óxidos a partir daí obtidos têm boas propriedades para fabricação de combustíveis. O objetivo básico do processo é a reciclagem de combustíveis na forma de óxidos mistos UO_2-PuO_2 /20/.

O procedimento geral adotado no processo NITROX engloba a concentração das soluções de nitrato até 1200 g/l de metais pesados (urânio e plutônio), solidificação em tambor refrigerado, e a descarga do material na forma de "lascas" ou "escamas". A água é removida a pressões reduzidas, 3,3 kPa (ou 25 mm Hg), a uma temperatura inicial de 50 °C que aumenta até 270 °C. No segundo estágio ocorre a decomposição térmica, na qual os sólidos são aquecidos até 450 °C para obter-se UO_3 ou a mistura de óxidos. Esse material é posteriormente reduzido a UO_2 /20/.

Para a preparação das pastilhas são requeridas diversas operações no processo NITROX, inclusive três tratamentos complexos, envolvendo operações de múltiplos estágios, antes da redução final a UO_2 . As propriedades dos produtos são controladas pela variação dos tempos, temperaturas e atmosferas dos tratamentos térmicos. Por outro lado, o processo não requer adições de reagentes químicos, não há geração de efluentes líquidos e os rejeitos gasosos têm tratamento relativamente simples /20/.

II.5.2.3 Desnitração/codesnitração com microondas

Apesar deste processo também ser, fundamentalmente, um método de desnitração térmica, será abordado em um item específico em virtude da energia ser fornecida por um método não convencional.

Têm sido estudados métodos de decomposição de soluções de nitratos dos metais pesados de uso nuclear no Japão e no Canadá com o emprego de microondas /20,58,60,77,78/.

Uma característica comum aos dois desenvolvimentos é a utilização de equipamentos cuja frequência é de 2450 MHz (frequência de fornos de uso doméstico) e potências de 16 kW.

No caso do desenvolvimento executado no Japão, as soluções de nitrato de urânio e nitrato de plutônio utilizadas são concentradas e desnitradas sucessivamente, obtendo-se uma torta seca ou "esponja", composta de $\text{PuO}_2\text{-UO}_3$. Esta torta é posteriormente calcinada para completar a decomposição térmica, sofrendo em seguida um tratamento de redução em hidrogênio diluído a cerca de 750 °C. O produto é finalmente moído em um moinho de bolas durante 4 horas, numa operação que reduz as partículas de pó a tamanhos menores que 1 micrometro. Não fica claro, na descrição do processo, se o aquecimento por microondas remove preferencialmente a água até uma baixa relação água/urânio antes da desnitração começar ou se a geração interna de calor previne a estratificação do sal fundido que ocorre na desnitração térmica simples/20/.

O processo apresenta algumas características interessantes, tais como: não requer a adição de reagentes químicos, gera rejeitos gasosos relativamente simples de tratar, não gera rejeitos líquidos e não existe etapa específica de formação de sólidos. Contudo, há dois tratamentos térmicos distintos, executados em equipamentos diferentes, há necessidade de etapa específica de moagem com conseqüente geração de finos, o equipamento de microondas tem configuração e materiais de fabricação dentro de determinadas limitações que tem de ser compatibilizadas com as exigências de segurança quanto à criticalidade. Como principal limitação pode ser citado que o processo parece ser de difícil controle, já que no procedimento descrito o aquecimento é interrompido quando parte da carga se torna incandescente/20/, o que faz presumir problemas na reprodutibilidade das características dos produtos obtidos.

Para o caso da desnitração de soluções de nitrato de urânio e tório, são descritos alguns desenvolvimentos seguindo, basicamente, a mesma linha do desenvolvimento anterior e demonstrando a viabilidade técnica da obtenção de óxidos mistos de urânio e tório via aquecimento por microondas. Nestes desenvolvimentos, utilizaram-se fornos domésticos ou residenciais de 2450 MHz. Os pós obtidos necessitaram de tratamentos térmicos adicionais para completar a decomposição e para redução do UO_3 a UO_2 . O tratamento de moagem parece ser inevitável. São registradas pastilhas fabricadas a partir destes pós atingindo densidades geométricas superiores a 96 % da DT /58,60/.

II.5.3 Processos de fabricação de microesferas

O uso de microesferas de UO_2 ou outros compostos em determinadas aplicações nucleares especiais é viável e os métodos de produção são variados, passando por técnicas de aglomeração, métodos piroquímicos, ou técnicas de prensagem isostática /2,5,6,33/. Com relação aos tipos de reatores que podem empregar microesferas: os LWR e os FBR podem utilizar varetas contendo microesferas compactadas por vibração; os HTGR utilizam microesferas recobertas por determinados revestimentos /80/.

Os processos de fabricação de microesferas podem ser divididos em úmidos e secos. Dentro dos objetivos deste capítulo, os métodos de interesse são aqueles denominados Sol-Gel e precipitação Gel, através dos quais microesferas de excelente formato e com tamanhos controlados podem ser produzidas /33/.

Em linhas gerais, a diferença fundamental entre os processos Sol-Gel e precipitação Gel está em que no primeiro caso o estado hexavalente do urânio é reduzido a tetravalente, na solução, e então precipitadas as microesferas, e no segundo caso as microesferas são obtidas da solução sem redução do urânio(VI) a urânio(IV) /33/.

Os processos Sol-Gel, por sua vez, que utilizam soluções coloidais de urânio (IV), podem ser divididos segundo a maneira como é executada a transformação no Gel estável: por gelificação externa (extração da água e do nitrato, respectivamente), ou por gelificação interna (reação química na gota do Sol) /80/.

O objetivo desta revisão dos diversos métodos de produção de matérias-primas adequadas à fabricação de combustíveis é, sobretudo, apresentar as diversas alternativas existentes, bem como as vantagens e limitações de cada método. Sendo assim, a descrição neste item limitar-se-á a um dos processos Sol-Gel e de maneira bastante sucinta.

O processo Sol-Gel, via hidrólise de soluções hexavalentes de urânio, está baseado na solidificação rápida de uma solução altamente concentrada e resfriada na forma de gotas. Basicamente o processo é composto por três operações de maior importância: /51,53,55,62,79,80/

- 1- preparação de um Sol aquoso;
- 2- remoção da água das gotas, para obtenção das partículas Gel;

3- queima sob condições controladas, para remoção dos voláteis, densificar e provocar as reduções ou conversões químicas necessárias.

Portanto, os processos do tipo Sol-Gel consistem na introdução de gotas de nitratos dos metais pesados para obter os óxidos simples UO_2 , ThO_2 , PuO_2 ou suas misturas binárias. As gotas são introduzidas em um meio adequado (por exemplo, um meio amoniacal) para serem preparadas microesferas por gelificação de sais precipitados ou coprecipitados no interior das gotas, obtendo-se distribuições homogêneas para os óxidos mistos /55,62/.

As microesferas, cujos diâmetros podem ser controlados de maneira reprodutível numa faixa de cerca de 50 a 700 micrometros, são então lavadas, secas, calcinadas e reduzidas. Após estes tratamentos, elas encontram-se na forma de microesferas muito regulares dos respectivos óxidos, possuem superfícies muito lisas e são resistentes o suficiente para suportar etapas posteriores de manuseio. O processo elimina os finos dos pós presentes na maioria dos outros processos, bem como são eliminadas, na fabricação de pastilhas, a necessidade de etapas adicionais como précompactação e granulação, graças à excelente escoabilidade das microesferas. A densidade e a microestrutura das pastilhas depende das características das soluções de alimentação e dos subseqüentes tratamentos de gelificação e térmicos. São descritos na literatura resultados de densidade além de 95 % da DT /55,62,79/.

Diversas instituições desenvolveram trabalhos empregando a técnica genericamente chamada Sol-Gel. Pode-se destacar o trabalho realizado no laboratório de Oak Ridge onde foi desenvolvido um processo contínuo denominado DIPRES /20,55/.

De maneira geral, as limitações associadas à técnica Sol-Gel estão relacionadas ao grande número de operações necessário e à presença de efluentes líquidos. Praticamente, o processo foi demonstrado apenas em escala laboratorial ou pouco superior para aplicação em reatores como os LWR e FBR. Essa técnica tem sido aplicada industrialmente na produção de combustíveis para reatores HTGR /20,51,53,55,62,79,80/.

Capítulo III- Desenvolvimento do trabalho experimental

III.1 Objetivos

Como já foi assinalado anteriormente, a idéia que norteou este trabalho foi a obtenção de pó de UO_2 de grau cerâmico e pureza nuclear, adequado à fabricação de pastilhas combustíveis, a partir da desnitração térmica de soluções aquosas de nitrato de urânio hexahidratado, como forma de recuperar material rejeitado na fabricação de pastilhas combustíveis utilizadas em reatores PWR. Com isso, evitar-se-ia a geração de efluentes líquidos, os quais estão presentes em grande quantidade na fabricação do tricarbonato de amônio e urânio /20/, produto intermediário da rota em uso atualmente no IPEN para reconversão do UFe.

A recuperação de material rejeitado na fabricação de pastilhas, ou seja: pastilhas rejeitadas por apresentarem defeitos que as desqualifiquem para uso nos reatores, lotes de pó e/ou de pastilhas que não atendam as especificações, pastilhas fabricadas quando o equipamento está sendo preparado para produção continuada (aquecimento da prensa, por exemplo); passa pela calcinação ao ar dessas pastilhas a cerca de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas, obtendo-se U_3O_8 . Esse pó de U_3O_8 é peneirado e parte dele é destinado ao controle da densidade das pastilhas. Isto é, cerca de 8 a 10 % em massa de uma carga de UO_2 sendo preparada, nos homogeneizadores, para compactação, são compostos por pó de U_3O_8 . O objetivo da adição de U_3O_8 ao pó de UO_2 primário (proveniente da decomposição e redução do TCAU) é a formação de porosidades, permitindo o acerto da densidade das pastilhas de acordo com a faixa especificada. Esse procedimento permite, além disso, exercer algum controle sobre a microestrutura da pastilha sinterizada, já que o U_3O_8 também tem influência no tamanho e distribuição de porosidades /22,24,37,38,81/.

O U_3O_8 não utilizado como aditivo, ou seja, o excedente às necessidades do controle de densidade (relacionado com o índice de defeitos na produção das pastilhas), bem como outros rejeitos, como por exemplo a "lama" da retificadora (esta também pode ser adicionada ao pó de UO_2 matriz, antes da compactação), podem ser recuperados através da sua transformação em nitrato de urânio hexahidratado. Essa transformação é obtida pelo ataque dos óxidos de U com ácido nítrico (HNO_3). Esse nitrato de urânio hexahidratado, na forma de solução aquosa em concentrações de urânio de cerca de 400 g/l, é utilizado como matéria-prima para fabricação de novo TCAU, no mesmo equipamento onde é realizada a

precipitação desse produto intermediário a partir do hexafluoreto de urânio gasoso. O TCAU produzido a partir dos rejeitos será então transformado em UO_2 e reintroduzido no processo de fabricação das pastilhas /37,38,40/.

O UO_2 obtido do TCAU produzido a partir do nitrato de urânio hexahidratado tem apresentado diferenças, com relação a algumas propriedades, quando comparado ao mesmo material obtido a partir do uso do UFs como matéria-prima /82/.

Um método de decomposição direta do nitrato de urânio hexahidratado em UO_2 , via desnitração térmica, além da eliminação dos efluentes líquidos e dos problemas associados, permitiria a diminuição do número de etapas no processo e a economia dos reagentes utilizados na fabricação do TCAU (CO_2 , NH_3 , água bicarbonatada, e etanol ou metanol), além de ser possível a recuperação dos vapores nitrosos, o que permitiria a obtenção de ácido nítrico e a sua reutilização no processo. O UO_2 obtido do processo de desnitração seria, de acordo com os objetivos deste trabalho, adicionado ao pó de UO_2 primário proveniente da decomposição e redução do TCAU fabricado com UFs.

Portanto, o método em desenvolvimento apresenta vantagens do ponto de vista da economia e da racionalização do processo. A figura 27 apresenta de forma esquemática a produção de pastilhas de UO_2 , e a maneira como poderia ser executada a recuperação dos rejeitos através do método em estudo neste trabalho.

A literatura afirma que a desnitração térmica simples do NUH não produz pós com atividade cerâmica adequada à fabricação de pastilhas /20/. Contudo, como foi abordado no item II.5.2, utilizaram-se nesses estudos produtos da desnitração com vistas à etapa posterior de fluoretação, cujas necessidades em termos de propriedades do material produzido, são significativamente diferentes. A concepção do equipamento de desnitração, que visa produzir material adequado à produção de UF_4 , é determinado de acordo com essas características.

Cabe fazer a ressalva de que não foi encontrada, na literatura, nenhuma descrição de trabalho desenvolvido no sentido de se obter UO_2 de grau cerâmico a partir da desnitração térmica simples do NUH. O trabalho que mais semelhanças apresenta é a desnitração sob chama, descrita anteriormente. No entanto, alguns trabalhos de desenvolvimento na obtenção de óxidos mistos de plutônio-urânio e tório-urânio, através de métodos de codesnitração relativamente simples, são descritos em /56,58 a 60,76 a 78/, com resultados bastante promissores. Esse é outro aspecto dos objetivos

Fluxograma da Produção de Pastilhas

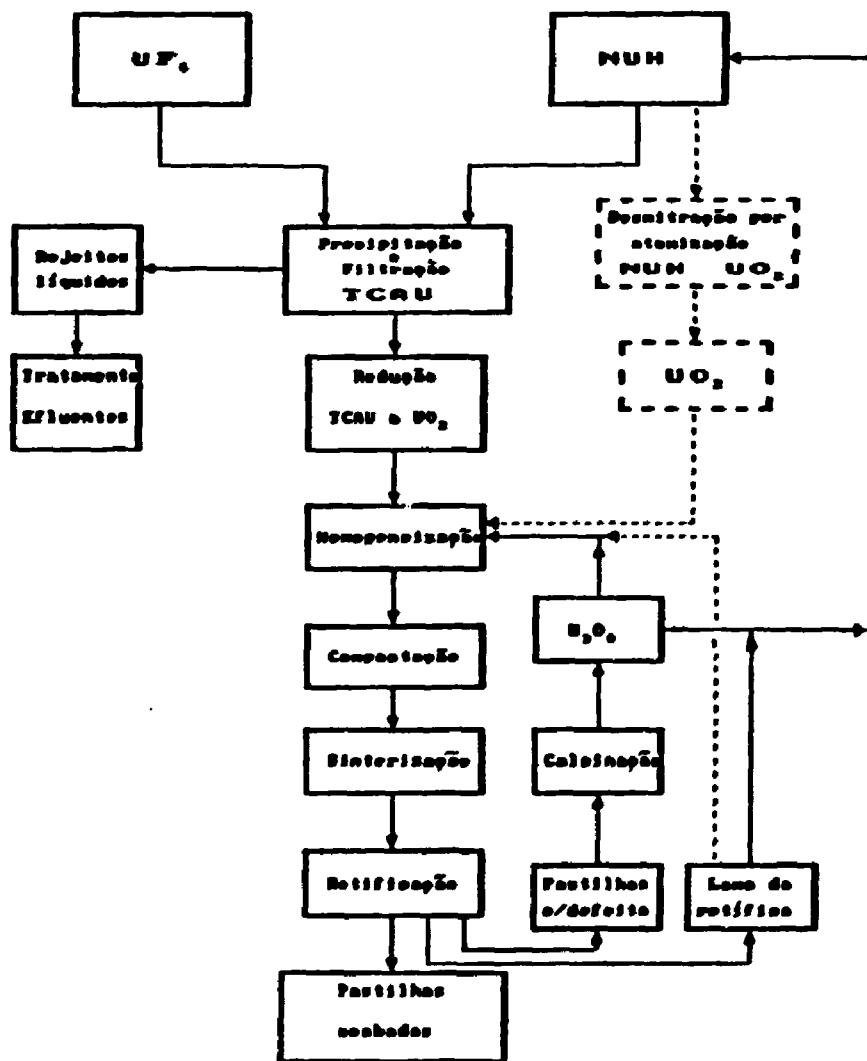


Figura 27: A desnitração do NUH como alternativa à reciclagem dos rejeitos da produção de pastilhas, evitando a geração de efluentes.

deste trabalho, ou seja, o desenvolvimento de técnicas de aplicação futura, com potencial de utilização no reprocessamento de combustíveis nucleares e tratamento de rejeitos de elevada atividade, e de acordo com as preocupações quanto ao impacto ambiental que os processos industriais nucleares podem causar.

Dentre os trabalhos citados acima, a maioria foi desenvolvida através de métodos de codesnitração em bateladas, com uso de microondas, devido, entre outras razões, ao excelente acoplamento dos nitratos e óxidos dos metais pesados de uso nuclear com as mesmas, particularmente para as frequências utilizadas em fornos de uso doméstico /83,84/. A codesnitração em leito fluidizado foi investigada em /76/ para obtenção de óxidos mistos de urânia-plutônia, baseada substancialmente no processo e equipamentos utilizados antes no desenvolvimento da desnitração térmica em leito fluidizado para obtenção de UO_3 adequado à fluoridretação (produção de UF_4)/65/, implicando na existência de algumas limitações. Um processo alternativo, para a desnitração térmica, foi descrito em /59/, com o uso de forno de tambor rotativo, relativamente mais complexo que o leito fluidizado, para desnitração de soluções de nitrato de tório e nitrato de tório e urânio.

O processo em desenvolvimento descrito aqui baseia-se na decomposição de soluções de nitrato de urânio, com uso de bocais de atomização e leito agitado (fluidizado) por meio de gases introduzidos através de placa porosa de distribuição fabricada em metal sinterizado, sendo o aquecimento do tipo elétrico resistivo. Com base nos resultados obtidos e nos trabalhos descritos na literatura, pode-se presumir que o equipamento desenvolvido, bem como a técnica utilizada, sejam viáveis para a produção dos dois tipos de óxidos mistos citados anteriormente.

Outra aplicação potencial interessante, descrita em /64/ e em /65/, diz respeito ao tratamento de rejeitos radioativos de elevada atividade. Estes rejeitos, na forma de soluções provenientes do reprocessamento de combustíveis gastos, são transformados em materiais sólidos, de armazenamento e transporte mais seguros, através de técnicas de desnitração, sem geração de efluentes líquidos. A utilização de equipamentos que combinam a atomização das soluções e os fornos de leito fluidizado permite automatizar e controlar as operações a distância, bem como simplificar a manutenção, o que é extremamente conveniente do ponto de vista do manuseio de material de elevada atividade /61,64,65/.

Portanto, os objetivos do trabalho, e as vantagens presumivelmente obtidas da sua utilização, podem ser resumidamente descritos como:

1- objetivo primário: recuperação de rejeitos da produção de pastilhas;

2- objetivo secundário: técnica alternativa para produção de óxidos mistos e tratamento de rejeitos de elevada atividade.

- Vantagens:
- economia de etapas;
 - eliminação de efluentes líquidos;
 - economia de reagentes;
 - recuperação dos vapores nitrosos como HNO_3 ;
 - possibilidade de operação a distância;
 - homogeneização química;
 - acerto da composição isotópica em fase líquida;
 - transformação direta nos produtos;
 - confinamento de materiais que oferecem riscos à saúde.

III.2 Critérios adotados no desenvolvimento do trabalho

III.2.1 Fases do trabalho

Para que o objetivo primário fosse atingido, foi necessário cumprir as seguintes fases:

1- projetar e construir um equipamento composto de: sistema de aquecimento elétrico resistivo, dividido em 6 grupos de controle independente de temperatura; sistema de injeção do material a ser decomposto, dotado de bocal de pulverização (atomizador) do tipo pneumático e sistema de pressurização do líquido; sistema de leito agitado por gases, composto por válvula-gaveta, dotada de placa porosa de distribuição; sistema de filtração dos gases de exaustão, composto por filtros porosos de aço inox sinterizado, ciclone e borbulhador, além de sistema de contra-sopro para limpeza dos filtros; sistema de pré-aquecimento dos gases; sistema para passivação e descarga dos produtos; sistemas de monitoração do equipamento, composto de termopares, medidores de pressão e de vazão. Nessa fase foram adquiridos os materiais estruturais necessários e fabricados os componentes projetados (praticamente todos foram executados nas oficinas do

IPEN). Após o projeto, fabricação dos componentes e montagem do equipamento, foram executados testes operacionais, mapeamento de temperaturas, detecção de vazamentos, avaliação geral do comportamento da unidade, alterações no projeto básico e, finalmente, a elaboração de um procedimento operacional;

2- na segunda fase, foram executados testes de decomposição de soluções de nitrato de urânio hexahidratado, com concentração de urânio de 400 g/l, com variação dos parâmetros mais significativos do processo, tais como: pressões do gás de atomização e do líquido sendo atomizado, perfil de temperaturas do forno, vazão do nitrato, vazão dos gases de agitação e de atomização;

3- caracterização dos produtos obtidos para as várias condições do processo estudadas, em termos de: medidas da área de superfície específica, distribuição de tamanhos de partículas, densidade solta, escoabilidade, porosidade das partículas, teor de impurezas, conteúdo de urânio e da relação O/U, e observação da morfologia das partículas; foram executados testes de compactação dos pós em pastilhas, com medidas da densidade a verde geométrica, e testes de sinterização, com medidas da densidade sinterizada, das frações de porosidade aberta e fechada, e dos tamanhos de grão e de poros das pastilhas, além da comparação das microestruturas.

III.2.2 Análise dos sistemas de leito fluidizado e de atomização

Vários processos tecnológicos empregam operações que envolvem a secagem e/ou a decomposição de fluidos bombeáveis (soluções, suspensões, pastas) através de pulverização ou nebulização (imprópria, mas muito comumente, chamada de atomização), obtendo-se um produto particulado seco. Essa técnica também é conhecida como "spray drying" /85,86/.

Em vários processos há necessidade de obter-se um contato íntimo do material particulado com um fluido, sendo que esta operação pode ser executada de diversas maneiras. Uma das maneiras mais simples de obter esse contato é fazer o fluido escoar através de uma camada de partículas, denominada leito, que pode se apresentar de diversas maneiras, de acordo com o movimento que as partículas possuem /86/. O contato entre fluido e a partícula pode ser observado na figura 28.

A nebulização do fluido através de um sistema adequado, como por exemplo bicos ou bocais de nebulização dos tipos

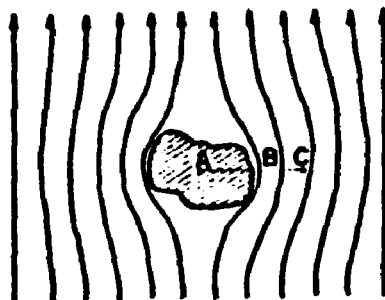


Figura 28: Desenho esquemático mostrando o contato entre os gases e uma partícula.

- A - Interior da partícula
- B - Superfície da partícula
- C - Meio de secagem fluido em torno da partícula

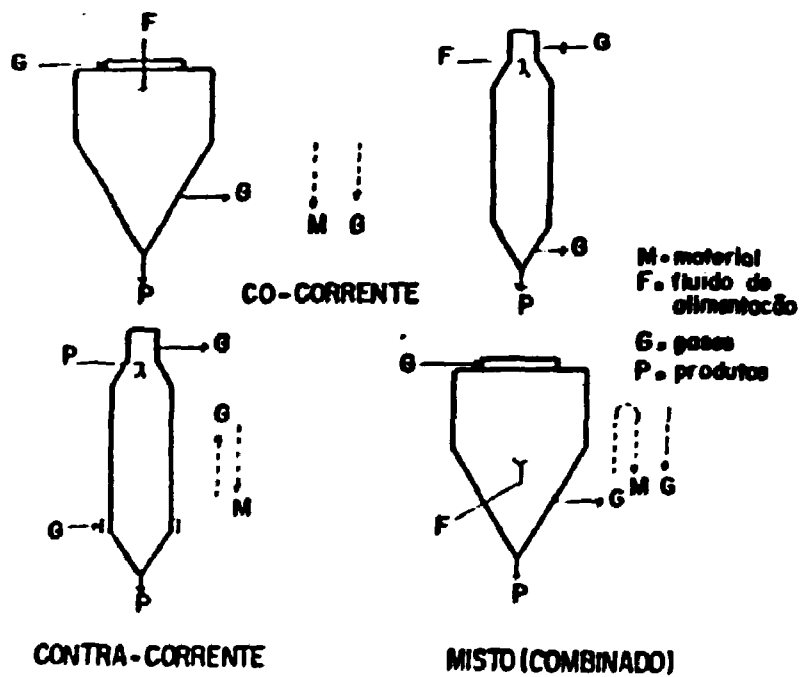


Figura 29: Algumas concepções de secadores por espargido (atomizado)

simples de dois fluidos, ou rotativos, é combinada com o emprego de leitos agitados e/ou fluidizados em diversos processos de aplicação industrial /65,86,87/, e é de particular interesse no processamento de combustíveis nucleares /65 a 76/.

Cabe aqui fazer algumas considerações sobre determinados termos e conceitos frequentemente empregados nos sistemas de leito fluidizado e nos sistemas de atomização:

Secagem ("drying") é uma operação na qual um líquido volátil é separado de um material sólido ou semi-sólido por vaporização. Em alguns casos, como por exemplo a secagem de produtos de origem animal ou vegetal, com remoção do seu conteúdo natural de umidade, ou para a remoção da água de cristalização de compostos químicos, emprega-se o termo desidratação /86,87/.

Atomização ("atomization"), apesar de ser bastante usado na literatura, é um termo inadequado, já que ocorre a transformação do material em uma névoa, com o líquido sendo fragmentado em gotículas. Os termos nebulização ou pulverização descrevem melhor o fenômeno, uma vez que tais gotículas são constituídas, na verdade, por um número muito grande de átomos. O principal efeito desse processo de fragmentação é obter uma elevada relação área de superfície/massa da fase líquida /86/.

Na secagem por nebulização ("spray drying") a névoa do líquido é colocada em contato com um gás aquecido. Ocorre uma rápida evaporação, decorrente da elevada área de superfície proporcionada pela névoa. Para ilustrar esse fenômeno, pode-se dizer que 1 litro do líquido sendo pulverizado dá origem a cerca de 2 bilhões de gotículas se for assumido que estas apresentem formato esférico e diâmetros de 100 micrometros. A área correspondente à superfície destas gotículas seria de cerca de 60 m² /85/.

O contato entre as gotículas e os gases aquecidos pode ser executado em contra-corrente, em co-corrente (mesma direção e sentido de movimento dos fluxos de gases e gotículas), ou a combinação destes modos, dependendo da concepção do equipamento adotado no processo. Estas concepções podem ser vistas de forma esquemática na figura 29. Observa-se que a alimentação do líquido pode ser feita pelo topo, pelo fundo ou pela lateral da câmara de secagem.

A unidade de secagem por nebulização ("spray dryer") consiste geralmente de um vaso cilíndrico colocado na posição vertical. Essa unidade pode, eventualmente, dispor de um leito onde o material se acumula, e onde pode ser efetuada a fluidização do material. A introdução dos gases pode ser feita de diversas

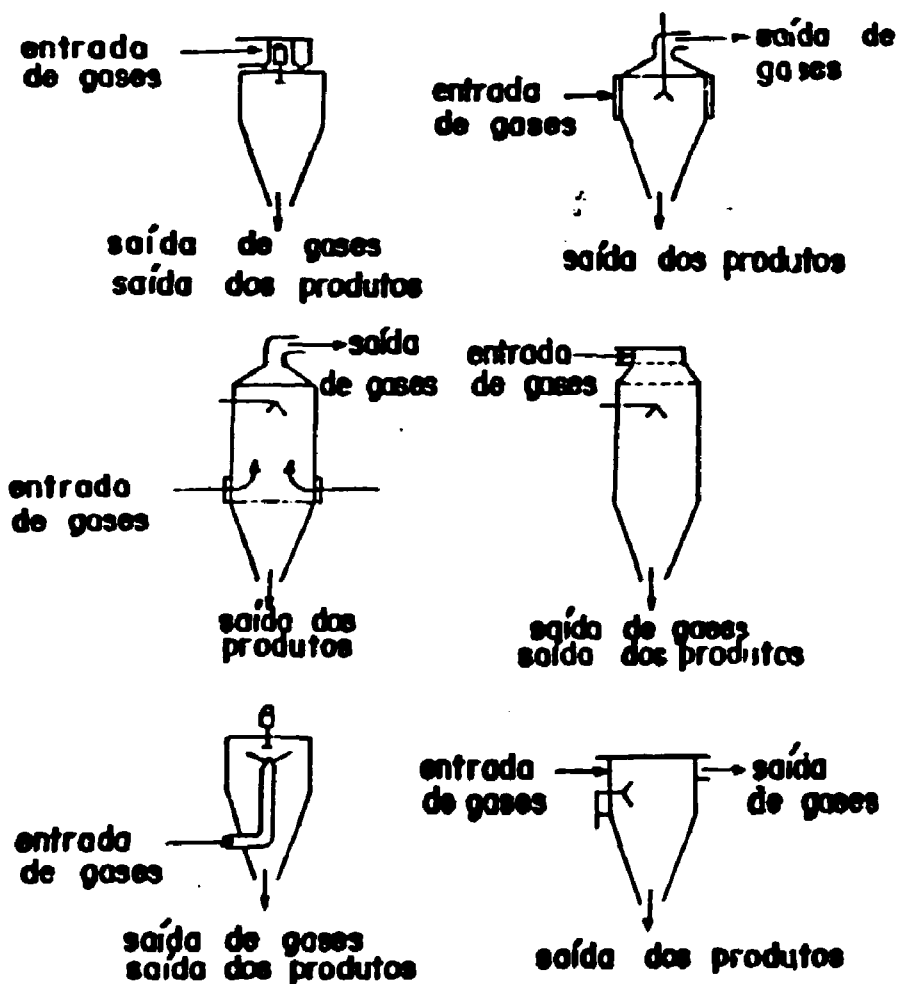


Figura 30: Configurações típicas de secadores por aspersão ("spray dryers")

maneiras, dependendo da configuração do equipamento. A figura 30 apresenta estas alternativas /88,89/.

A distribuição dos gases, no caso do equipamento possuir um leito para fluidização da carga de partículas sólidas, pode ser executada por meio de: placas perfuradas, placas porosas e grelhas. A velocidade com que o gás passa através do leito de partículas sólidas, associada ao peso específico do gás e das partículas, e à distribuição de tamanhos das partículas, vai determinar qual o tipo de leito fluidizado é formado. A figura 31 fornece uma ilustração desses comportamentos.

A diferença entre os pesos específicos do sólido granulado e do meio de fluidização é da maior importância para as condições nas quais a fluidização das partículas é obtida. Cabe ressaltar que, para alguns materiais, a fluidização não pode ser obtida com o uso de gases /86/.

Os leitos fluidizados e/ou agitados apresentam diversos comportamentos, com diferentes interações entre o meio fluidizante e o material particulado. O aspecto dessas interações pode ser associado a outros fenômenos, para facilitar a compreensão do comportamento apresentado: leito "fervente", no qual o meio fluidizante passa através do material na forma de bolhas com tamanhos da mesma ordem de grandeza dos tamanhos das partículas; se as bolhas do gás são maiores, o leito é classificado como "borbulhante"; se as bolhas dividem o leito em camadas ao longo da altura, com bolhas ocupando inteiramente a seção transversal do vaso de contenção, o leito pode ter seu comportamento associado ao movimento de uma "lesma"; se a concentração dos sólidos ao longo do leito, a uma velocidade constante do meio fluidizante, não é uniforme, a fluidização é dita "agregativa". Outras formas de comportamento do leito podem ocorrer, tais como a formação de canais preferenciais para passagem do meio fluidizante; fluidização de partículas de diferentes tamanhos e/ou densidades, com as partículas maiores e mais densas concentrando-se preferencialmente na parte inferior do leito; formação de jorro, quando a abertura ou placa de injeção de gases tem seção transversal significativamente menor que a seção do leito /87/. Ver a figura 31.

Talvez o componente mais importante de um secador do tipo "spray dryer" seja o bico ou bocal ("nozzle") de atomização. Este sistema pode ser basicamente de quatro tipos:

1- do tipo hidráulico, ou simples, que utiliza somente o líquido que está sendo pulverizado. Este bocal apresenta algumas variantes, conforme a maneira como a abertura é realizada: cone côncavo, cone cheio, e leque /87,90,91/;

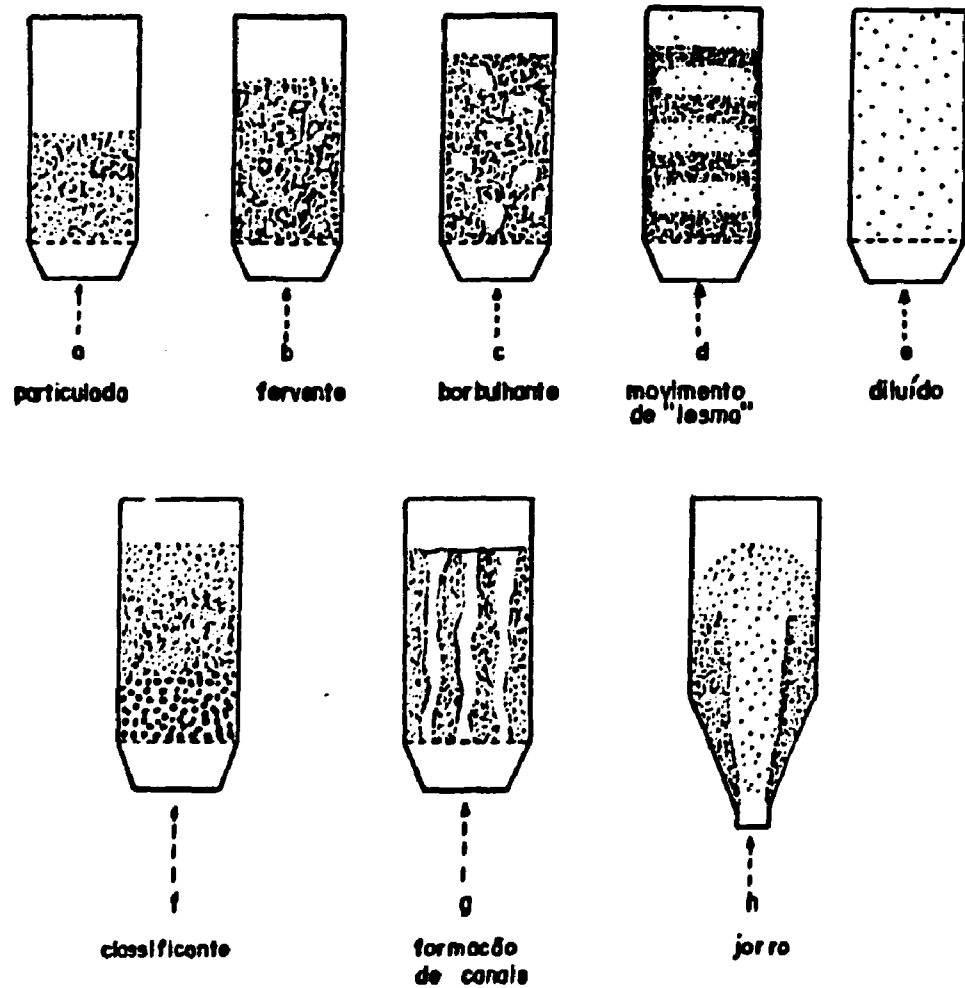


Figura 31: Desenho esquemático dos diversos comportamentos apresentados pelas partículas em leito fluidizado por meio de gases

2- do tipo pneumático ou de dois fluidos, que utiliza um gás para a pulverização do líquido, podendo apresentar aspersão cônica ou plana /87,90,91/;

3- sistemas de pulverização do tipo rotativo, também chamado de disco centrífugo, que utilizam um sistema de acionamento para proporcionar a rotação do disco, que por sua vez pode dispor de furos, lâminas radiais, lâminas curvas e outras /85,87/;

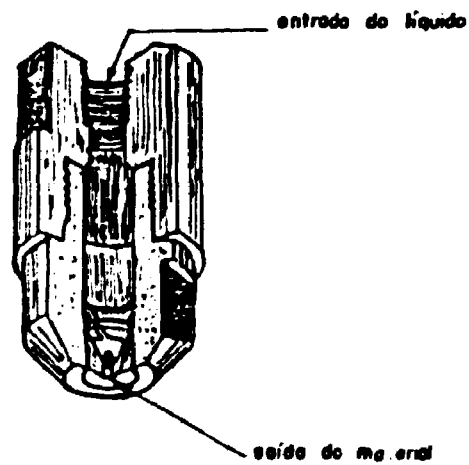
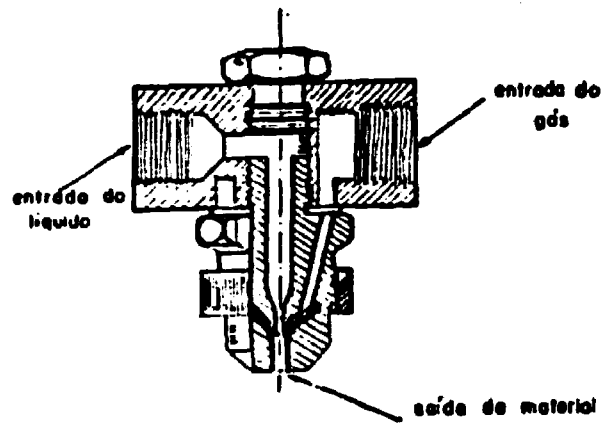
4- sistemas de pulverização com uso de ultra-som, o qual fornece a energia para fragmentação do material /92,93/.

Os bocais ou bicos de nebulização de dois fluidos, ou pneumáticos, são geralmente usados para baixas capacidades de produção, e particularmente quando se deseja obter um pequeno tamanho de partícula, com o uso de um sistema simples. O mecanismo de nebulização nestes bocais é a fragmentação do líquido em gotículas por meio de um gás. A energia do gás na forma de pressão é convertida em energia de superfície nas gotículas formadas. De uma forma geral, o tamanho de partícula decresce com o aumento de pressão de ambos os fluidos. Esse tipo de bico pode ser visto na figura 32 /85,87/.

Os bocais hidráulicos ou de um único fluido operam para capacidades de produção maiores que as que podem ser obtidas com bicos pneumáticos, e para aplicações que requerem maiores tamanhos de gotículas. Para esses bicos, as gotículas apresentam também tamanhos mais uniformes que os obtidos pelos bicos pneumáticos. Nos bicos hidráulicos são produzidos movimentos tangenciais de alta velocidade no líquido em nebulização. As forças centrífugas resultantes fazem com que o fluido circule ao redor do duto de seção circular do bico, formando um núcleo oco ao longo do eixo longitudinal do furo. Na saída, o líquido redemoinha em um cone existente no final do furo, onde ocorre uma redução da seção transversal, sendo quebrado em gotículas. Esse tipo de bico pode ser visto na figura 32 /85,87/.

Os bicos pneumáticos e hidráulicos requerem a passagem do líquido sendo pulverizado através de dutos estreitos, que podem eventualmente ser obstruídos por partículas sólidas em suspensão. A ponta dos bicos também pode sofrer desgaste, causando aumento de diâmetro e atomização desigual, o que determina que esses bicos necessitem de fluidos bastante homogêneos. Os discos atomizadores rotativos ou centrífugos são geralmente utilizados para a aspersão de fluidos que não são homogêneos o suficiente para passar através das passagens muito estreitas dos dois outros sistemas citados. Além disso, eles proporcionam um tamanho de

Bocal atomizador pneumático



Bocal hidráulico

Figura 32: Acima bocal de dois fluidos ou pneumático, abaixo bocal de um fluido ou hidráulico.

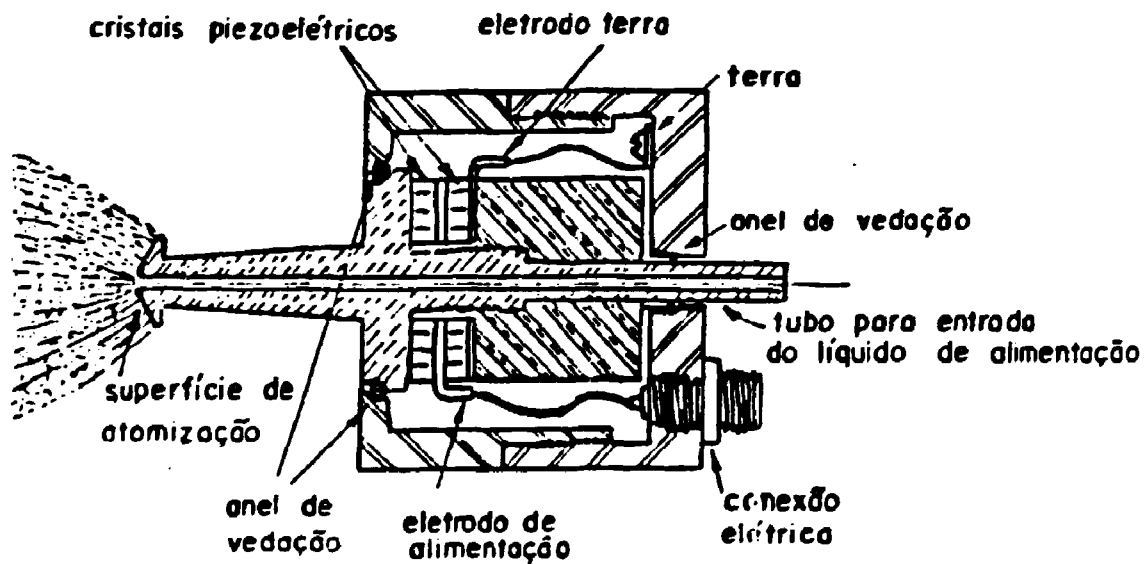
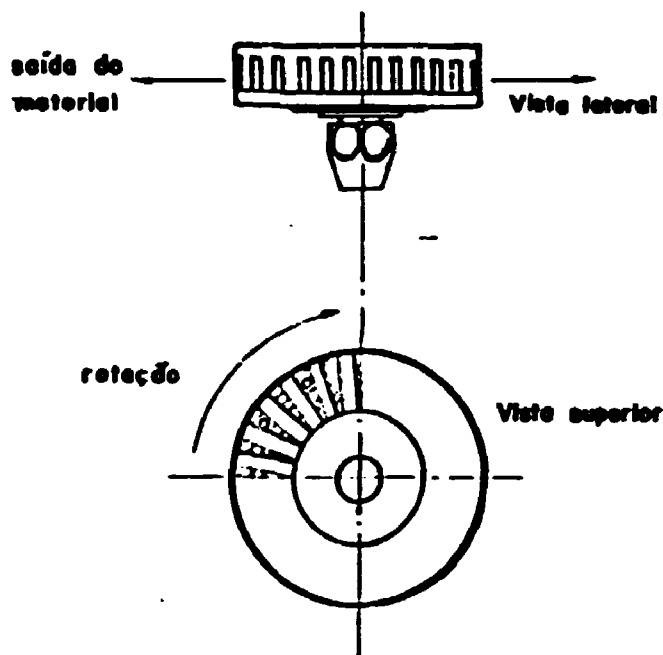
gotícula extremamente uniforme, sem requerer pressão elevada de alimentação e sem imprimir velocidades axiais à gotícula. O fluido é acelerado devido às velocidades elevadas de rotação do disco (6000 a 20000 RPM), sendo forçado para fora do mesmo. A velocidades e vazões baixas o líquido sai na forma de gotas e a velocidades e vazões elevadas sai na forma de um filete contínuo, o qual se quebra em gotas /87/.

Apenas um disco atomizador é usado em equipamentos de secagem, enquanto podem ser usados diversos bicos pneumáticos ou hidráulicos simultaneamente. Desta forma, bicos erodidos ou obstruídos podem ser substituídos com redução mínima da produtividade do equipamento. Portanto, as desvantagens que os bicos apresentam, tais como entupimentos, desgaste e elevado gasto de energia, são compensadas pelo fato da manutenção ser mais simples e o investimento ser menor que no caso dos sistemas de disco rotativo /87/. Este tipo de bico está ilustrado pela figura 33.

Os bocais ultrasônicos representam uma alternativa nos processos de nebulização. O método usual de pulverizar um líquido é o que utiliza bocais de alta pressão e/ou alta velocidade do fluido para "quebrar" o líquido em gotículas. Contudo, um outro sistema que pode ser utilizado é o bocal que utiliza frequências de vibração ultrasônicas (maiores que 20 kHz) para criar a névoa, utilizando menos energia que os sistemas convencionais (os bocais ultrasônicos operam com potências da ordem de 10 W), e sem apresentar os problemas de entupimento comuns a estes últimos /92,93/. Este tipo de bico está desenhado esquematicamente na figura 33.

O jato de gotículas dos sistemas ultrasônicos é caracterizado pela baixa velocidade (aproximadamente 0,2 a 0,4 m/s) comparado aos bocais de pressão (11 a 21 m/s). A redução de cem vezes na velocidade do jato equivale a uma redução de um fator de 10 000 para a energia cinética, aspecto importante em alguns processos, como os de recobrimento, por exemplo, devido ao material rebatido pela superfície devido às altas velocidades. Além disso, a erosão e o entupimento são eliminados devido à menor velocidade de passagem do líquido pelos dutos e ao maior diâmetro destes últimos, respectivamente. As limitações deste tipo de sistema são o custo elevado e a baixa vazão, além de dificuldades com materiais muito viscosos. O princípio de funcionamento dos bocais ultrasônicos é o uso de transdutores piezoelétricos, que convertem energia elétrica em energia mecânica vibracional /92,93/.

Disco de atomização rotativo



Bocal de atomização ultrassônico

Figura 33: Bocais de atomização rotativo (cima) e ultrassônico (abaixo).

III.2.3 Decomposição térmica do nitrato de urânio hexahidratado

Como já foi assinalado, a decomposição térmica do nitrato de urânio hexahidratado (NUH) a trióxido de urânio (UO₃) é um processo importante na indústria nuclear, mais particularmente na etapa do ciclo que antecede à obtenção do UF₄, produto intermediário na produção do UF₆. São descritos diversos trabalhos de desnitração térmica com esse objetivo, seja em processos intermitentes (desnitração em potes) seja em métodos contínuos (fornos rotativos e de leito fluidizado)/35,65 a 75,94/.

O nitrato de urânio é cristalizável a partir de soluções aquosas como UO₂(NO₃)₂.6H₂O por meio de evaporação/3,25/. Os sais de urânio que são cristalizados de soluções por meio de evaporação são geralmente hidratados, e raramente podem ser secados sem que ocorra decomposição /25/. Isso é particularmente verdadeiro para o caso dos nitratos.

Em processos industriais, a decomposição do nitrato de urânio hexahidratado desenvolve-se em duas etapas:

1- a solução de nitrato de urânio é concentrada por evaporação até a composição UO₂(NO₃)₂.6H₂O;

2- o NUH é então aquecido, obtendo-se a desidratação adicional e a desnitração até atingir o UO₃.

A desnitração pode ser executada a pressão atmosférica ou a vácuo, sendo que as condições de desnitração afetam a reatividade do trióxido obtido e, conseqüentemente, a eficiência da redução e da fluoridretação /97/.

O nitrato de urânio hexahidratado, UO₂(NO₃)₂.6H₂O, decompõe-se ao ar a UO₃, em temperaturas de 300 a 500 °C, com liberação de NO₂, segundo a equação global:/35,95/



Alguns autores preferem representar a reação endotérmica de decomposição do NUH através da reação:



sendo que a proporção real dos produtos é função das condições de decomposição, especialmente da temperatura /65/.

O nitrato de urânio em concentrações de urânio de aproximadamente 1200 g/l possui 6 moléculas de água por

cristalização, é sólido à temperatura ambiente e seu ponto de fusão é de 60 °C /67,96,97,98/.

A decomposição do nitrato de urânio hexahidratado a UO₃ geralmente se desenvolve em duas etapas:

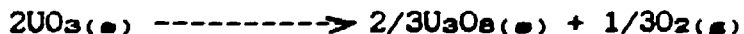
1- a solução de nitrato de urânio é concentrada por evaporação até a composição do NUH;

2- o NUH é então aquecido, obtendo-se a desidratação adicional e a desnitração, até atingir a composição do UO₃.

A decomposição pirolítica do NUH pode ser realizada em bateladas ou continuamente. As características dos produtos, em particular a reatividade, são muito sensíveis à técnica utilizada /17/. No caso da desnitração em potes, por exemplo, as condições de operação dos equipamentos foram estabelecidas empiricamente, no sentido de produzir UO₃ de qualidade satisfatória. Potes de tamanhos diferenciados têm ciclos de operação diferentes, o que acarreta diferenças na reatividade dos produtos /35/.

De fato, o trióxido de urânio obtido através da desnitração térmica pode se apresentar com diferentes estruturas cristalinas, ou seja, diferentes formas alotrópicas. São constatadas 5 estruturas cristalinas (alfa a eta) e uma amorfa UO₃(A) /97/. Esses tipos diferentes de trióxido apresentam reatividades diferentes, com conseqüências sobre as operações posteriores de redução a UO₂ e sobre as propriedades finais do UO₂ /35/.

A desnitração a temperaturas excessivas pode provocar a formação de U₃O₈, já que esta é a fase mais estável a temperaturas acima de 590 °C, com a decomposição do UO₃ se iniciando por volta dos 450 °C /30,35/.



Por outro lado, a desnitração realizada a temperaturas muito baixas resulta em um produto contendo teores excessivos de água e nitrato /35/.

O NUH aproxima-se do estado anidro quando aquecido a 190 °C, tanto a baixas pressões como a pressões atmosféricas, com evolução dos óxidos de nitrogênio ocorrendo principalmente acima de 190 °C /17/. A temperatura de ebulição do NUH, na concentração de urânio de 1200 g/l, é de 120 °C /17,35/.

O UO₃ amorfo é formado quando os gases da decomposição são removidos do sistema, não se permitindo que permaneçam em contato com os produtos da decomposição.

entretanto, os gases da decomposição inicialmente produzidos, em particular o vapor d'água, são mantidos em contato com os produtos da decomposição da pirólise, ocorre a formação de UO_3 cristalino /17,35/.

Os produtos da desnitração realizada em bateladas costumam se apresentar na forma de pós finamente divididos, enquanto que os produtos da desnitração com o uso de métodos contínuos (leito fluidizado ou leito agitado horizontal-forno rotativo) costumam se apresentar na forma de material relativamente denso, de boa escoabilidade e constituído basicamente de partículas esféricas /17,35/.

Nesses sistemas contínuos, as tubulações de alimentação do nitrato costumam ser aquecidas (com vapor, por exemplo) para prevenir a solidificação do nitrato, assim como pode ser necessário o resfriamento dos bocais de nebulização, para evitar entupimentos decorrentes da decomposição do NU, devendo a temperatura ser limitada a cerca de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ /17/.

A utilização de soluções diluídas resulta, de maneira geral, em algum decréscimo do tamanho de partícula dos produtos e no aumento da geração de finos, sendo esse efeito, porém, pouco pronunciado /17/.

São registrados aumentos na reatividade dos pós de UO_3 produzidos quando são feitas adições de enxofre (na forma de ácido sulfúrico, por exemplo) em quantidades da ordem de 1000 a 2000 ppm, sobre a base em urânio /17/.

Complementando as informações referentes à desnitração com vistas à produção de UO_3 , a desnitração sob chama ("flame denitration") gera pós de UO_2 com tamanhos de partículas entre 0,5 a 10 micrometros de diâmetro e áreas de superfície específica da ordem de $2,6\text{ m}^2/\text{g}$. O UO_2 obtido é resistente à oxidação atmosférica à temperatura ambiente, apresentando reatividade comparável à dos pós do tipo MCW (de Mallinckrodt Chemical Works -este tipo de óxido foi usado em reatores PWR, na parcela da carga correspondente à blindagem para nêutrons, constituída de material fértil, conhecida como "blanket") cominuídos. A temperatura no interior do equipamento de desnitração sob chama chega a atingir $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ /35,99,100,101/.

III.2.4 Propriedades do UO_2 como parâmetros para o desenvolvimento do processo

As informações a respeito dos produtos da desnitração térmica do NUH referem-se, principalmente, às propriedades do UO_3 .

Contudo, o UO_2 é o material de interesse deste trabalho, sendo necessário comentar algumas propriedades elementares deste óxido, bem como as propriedades objetivadas nos produtos do processo em desenvolvimento, as quais determinaram uma série de opções na concepção do equipamento de decomposição. Algumas propriedades já foram analisadas em II.2.

Grandes quantidades de UO_2 , obtido da desnitração térmica do NUH a UO_3 seguida de redução com hidrogênio, foram utilizadas diretamente para fabricação do núcleo de reatores. Este tipo de óxido é conhecido como MCW, e as etapas da fabricação podem ser visualizadas segundo as reações simplificadas mostradas a seguir /35,99,100,101/:



Pós de diferentes características físicas, as quais dependem do processo de fabricação e dos tratamentos dos pós antes da fabricação, costumam dar origem a pastilhas cujos valores de densidade sinterizada variam numa faixa bem ampla (80 a 97 % da DT), mesmo sendo usados idênticos procedimentos de conformação e sinterização /100/.

Para esses pós MCW constatou-se a necessidade de moagem intensa (moinho de bolas por 24 horas) para que as densidades das pastilhas sinterizadas fossem elevadas de 82 para 87 % da DT. Obtiveram-se resultados semelhantes com o uso de micronização em substituição à moagem em moinho de bolas. Na micronização as partículas são cominuídas pelo impacto com outras partículas a alta velocidade, através da utilização de correntes de gases /100/.

Contudo, no processo em desenvolvimento, objetiva-se produzir pós de elevada sinterabilidade sem o uso de moagem, além de realizar a decomposição e a redução a UO_2 em um mesmo equipamento. Cabe lembrar o exposto nos objetivos deste trabalho, ou seja, investigar a possibilidade técnica de através da decomposição térmica do NUH , em um equipamento que combine a atomização das soluções e o leito agitado por meio de gases, obter pós de UO_2 com propriedades semelhantes às do UO_2 ex-TCAU, o qual possa ser adicionado ao pó de UO_2 matriz sem alterar significativamente os valores da densidade sinterizada, microestrutura e composição química das pastilhas fabricadas a partir das misturas desses pós.

Com relação às temperaturas utilizadas no processo de decomposição do NUH e tratamentos térmicos posteriores, cabe fazer aqui algumas considerações a respeito do sistema urânio x oxigênio (U-O), em particular para o UO_2 . A figura 34 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases para o urânio x oxigênio.

O comportamento dos óxidos de urânio apresenta características um tanto complexas devido ao fato dos átomos de urânio poderem existir em diferentes estados de valência. Mesmo analisando-se sistemas constituídos de uma única fase, observa-se que esses óxidos apresentam desvios em relação à composição estequiométrica. O íon metálico, no óxido estequiométrico, possui carga +4. Além desse, os estados de valência +5 e +6 também são estáveis. Alguns cátions mudam de valência em relação à estequiométrica para compensar a retirada ou a introdução de íons oxigênio, no sentido de manter a neutralidade elétrica no cristal. Então, os íons de urânio no UO_{2+x} , por exemplo, são misturas de U^{4+} e U^{5+} , e possivelmente U^{4+} e U^{6+} /102,103/.

Vários óxidos de urânio já foram caracterizados, sendo estabelecida a existência de pelo menos quatro fases termodinamicamente estáveis: UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 e UO_3 ; e alguns óxidos adicionais, aceitos como metaestáveis: U_3O_7 e U_2O_6 . Os desvios da estequiometria do UO_2 justificam as mudanças que ocorrem nas suas propriedades físicas /102/.

O UO_2 apresenta estrutura cristalina cúbica de faces centradas do tipo fluorita, que pode ser vista na figura 35. Tal estrutura proporciona considerável espaço para inclusão de oxigênio intersticial, permitindo a formação de regiões de composição não-estequiométrica /30,35,102/. Essa estrutura cúbica se mantém, com o aumento da relação O/U até $UO_{2,20-2,25}$, passando a tetragonal (U_3O_7), a ortorrômbica (no U_3O_8) e hexagonal (para o UO_3) /30,104/. O U_4O_9 possui estrutura muito próxima do UO_2 , possuindo um parâmetro de rede menor, provocado pelo aumento de ânions na estrutura. O decréscimo do parâmetro de rede cristalino com o aumento de x no UO_{2+x} contraria o que seria normalmente esperado /102,104/. A literatura apresenta concordância para os valores dos parâmetros de rede para o UO_2 na segunda casa decimal, sendo de aproximadamente 5,47 Å a temperatura ambiente /30,103,104/.

O óxido mais estável, em temperaturas inferiores a 500 °C, em contato com o oxigênio puro, é o UO_3 . Acima dessa temperatura tem-se o U_3O_8 /102/. A estabilidade do UO_2 à oxidação atmosférica está relacionada com a área de superfície específica. Área de superfície específica da ordem de 2 m²/g, nos pós de UO_2 ,

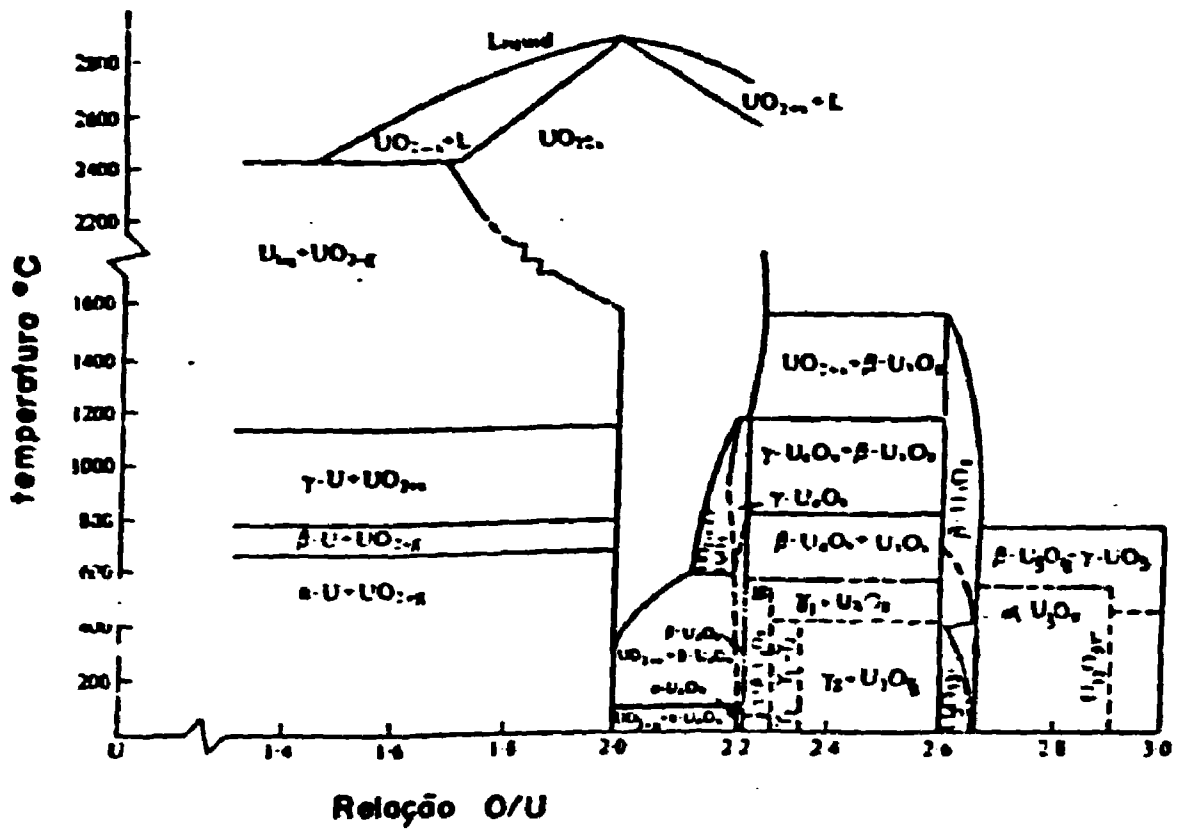
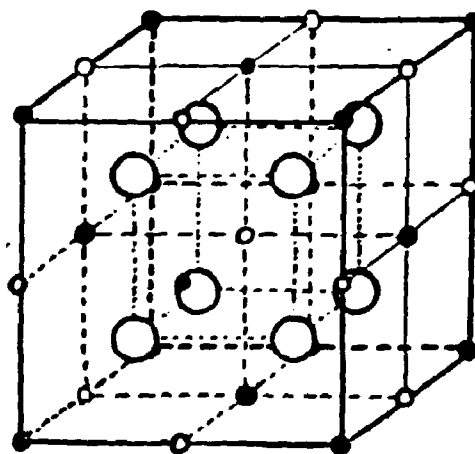


Figura 34: Diagrama de equilíbrio O-U. (W. Joery)



- - oxigênio
- - urânio
- - posições intersticiais

Figura 35: Célula cúbica, do tipo fluorita, do UO₂.

costumam proporcionar pós relativamente estáveis à temperatura ambiente, enquanto que pós com áreas de superfície da ordem de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ou superiores tendem a se oxidar facilmente a U_3O_8 /30/.

III.2.5 Redução do UO_3 a UO_2

Diversos trabalhos descrevem a redução do UO_3 a UO_2 em termos de atmosferas (composição dos gases) e temperaturas utilizadas /105 a 109/. A redução do UO_3 a UO_2 é menos efetiva para o uso de amônia craqueada que para o uso de hidrogênio puro ou misturas 3:1 molar hidrogênio/nitrogênio /30,35,109/. A velocidade de redução é ligeiramente diminuída quando nitrogênio é usado como diluente. O uso de vapor d'água reduz significativamente a velocidade de redução/35/. O H_2 é mais eficiente, sendo contudo mais caro, quando comparado com a amônia craqueada.

Um aumento na velocidade de redução do UO_3 pode ser obtido pela incorporação do grupo sulfato ao UO_3 , através da adição de ácido sulfúrico, por exemplo, à solução de nitrato de urânio antes da etapa de desnitração. Um mínimo de 150 ppm são requeridos para induzir um apreciável aumento na velocidade de redução, embora o mecanismo do processo não tenha sido claramente estabelecido /35/.

Nos fornos de redução do tipo leito estático, com o material sendo carregado em bandejas, a redução é realizada em temperaturas de pelo menos $540 \text{ }^\circ\text{C}$. A redução contínua do UO_3 , produzido a partir da desnitração térmica do NUH , a UO_2 em fornos de leito agitado pode ser realizada em temperaturas nominais de 500 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ /33/. Contudo, devido ao elevado calor que deve ser dissipado, proveniente da reação exotérmica, e às diferenças de reatividade do UO_3 , estas temperaturas podem variar significativamente, tendo sido registradas, para UO_3 extremamente reativo, temperaturas de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, mesmo com os controles mantidos a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperaturas excessivamente altas podem causar sinterização na superfície ou entre partículas. Por outro lado, temperaturas insuficientes durante a redução podem causar conversão incompleta a UO_2 /35/.

O tamanho de cristalito, numa primeira aproximação, é menor para temperaturas de redução mais baixas. As áreas de superfície específica dos pós de UO_2 preparados através da redução do UO_3 com hidrogênio, são sensivelmente dependentes da temperatura, com a área de superfície específica diminuindo com o aumento da temperatura de redução. A estabilidade do UO_2 à oxidação atmosférica é dependente da área de superfície específica, com o

material se oxidando mais facilmente quando essa área é maior. Portanto, a temperatura de redução influi na estabilidade do UO_2 a oxidação, de maneira que quanto maior a temperatura de redução maior a estabilidade. O tamanho de partícula do UO_2 também é maior a temperaturas mais elevadas /35/.

A densidade e o tamanho médio de partícula do UO_2 produzido dependem, além da temperatura de redução, do tamanho de partícula do UO_3 original. Dependendo do método de preparação, o tamanho de partícula teria desde alguns micrometros até alguns milímetros. Esses pós apresentam morfologias que compreendem esferas, agulhas e partículas irregulares (com muitos ângulos). A maioria dos pós apresenta-se sob forma de aglomerados, podendo ser compreendidos como partículas secundárias, formadas a partir das partículas menores (primárias). Alguns pós apresentam partículas cuja estrutura interna assemelha-se à de massas esponjosas /30,35/.

III.3 Procedimento experimental

III.3.1 Construção d equipamento

A construção do equipamento e o desenvolvimento da técnica de obtenção de UO_2 de grau cerâmico a partir da desnitração térmica de soluções de nitrato de urânio hexahidratado esbarrou numa grande dificuldade inicial, já que não foram encontradas, na literatura, informações sobre este processo em particular.

As técnicas de desnitração térmica descritas na literatura visam a obtenção de produtos com propriedades muito diferentes das desejadas na fabricação de pastilhas combustíveis.

Ainda que a transformação de nitrato de urânio em UO_2 de grau cerâmico seja atraente pela simplicidade e economia de etapas, e apesar de ter sido utilizada nos estágios iniciais do desenvolvimento dos reatores nucleares, quando a desnitração era realizada em potes /35/, essa técnica foi abandonada em virtude da baixa atividade dos pós produzidos e da acentuada variabilidade das propriedades, decorrente da realização do processo em bateladas. Os processos de desnitração em leito fluidizado desenvolvidos posteriormente, visando a fabricação de UF_4 , são apontados como inadequados para a fabricação de pastilhas combustíveis por apresentarem atividade cerâmica baixa, necessitando de intenso tratamento de moagem para elevar essa atividade /20/.

A falta de dados disponíveis determinou a necessidade de que, na fase inicial do trabalho, fosse adotado um procedimento no qual, a partir de uma primeira suposição em termos de dimensões

e disposição dos componentes do equipamento, pudessem ser obtidos dados sobre a viabilidade do processo e as características do material produzido, e a partir daí fazer as alterações necessárias para obtenção das propriedades desejadas no produto, bem como o aperfeiçoamento da unidade em termos de simplicidade e confiabilidade operacional.

Deve ser assinalado que o objetivo fundamental do trabalho foi determinar se a obtenção de UO_2 de grau cerâmico era viável tecnicamente através da atomização de soluções de nitrato de urânio hexahidratado. A viabilidade do processo estava condicionada primordialmente à atividade cerâmica do pó de UO_2 obtido, de maneira a que este pudesse ser misturado ao pó de UO_2 proveniente da redução do TCAU sem que a atividade dos pós resultantes da mistura fosse consideravelmente prejudicada. Também estava implícita a condicionante de que não deveriam ser necessários tratamentos extras, como a moagem por exemplo, para acerto dessa atividade. Esse requisito quanto à atividade do pó decorre da especificação das pastilhas de UO_2 para utilização em reatores PWR. Um dos aspectos mais rigorosos dessas especificações consiste nos valores de densidade das pastilhas sinterizadas, cujos valores situam-se por volta de 95 % da densidade teórica do UO_2 (DT), assumida como $10,96 \text{ Mg/m}^3$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ /32/. Para que essas elevadas densidades sejam atingidas a atividade do pó utilizado na fabricação das pastilhas é muito importante, sendo a área de superfície específica uma indicação bastante efetiva desta atividade. O teste de sinterização ou de sinterabilidade consiste numa informação mais abrangente a respeito da avaliação da atividade do pó, já que, além da área de superfície específica, a presença de defeitos cristalinos também afeta significativamente a sinterabilidade do material. Outros fatores que afetam a densidade final de uma pastilha de UO_2 , tais como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização, não são propriedades do material. Aspectos como a presença de impurezas também podem afetar a sinterabilidade e desqualificar uma pastilha para uso em reatores, caso os teores máximos admissíveis sejam superados. Contudo, essa condicionante não constituiu uma preocupação muito importante no início deste desenvolvimento, já que, uma vez demonstrada a viabilidade técnica do processo em termos de atividade do pó e havendo interesse na sua aplicação industrial, justificar-se-iam maiores recursos para emprego de materiais mais nobres e mais adequados. Considerou-se também, que a diluição do pó proveniente da desnitração no pó de UO_2 matriz, com um teor de impurezas médio

final mais baixo que o do pó obtido da desnitração, poderia solucionar o problema.

O equipamento foi construído em uma escala que pode ser considerada maior que a escala de laboratório. Poderia ser definida como escala-piloto, já que permite atender às necessidades de reciclagem de material gerado na unidade de fabricação de pastilhas do IPEN, em condições usuais de produção. O aspecto viabilidade técnica foi o principal enfoque deste trabalho, não tendo sido considerado, por ora, o aspecto econômico. A figura 36 mostra um desenho esquemático da unidade de desnitração desenvolvida. Já as figuras 37, 38, 39, 40 apresentam fotografias do equipamento em questão e de alguns componentes mais importantes.

O fato de ter sido escolhido um sistema de atomização combinado com um sistema de leito agitado e/ou fluidizado como equipamento de desnitração baseou-se em critérios tais como: facilidade de operação, confinamento dos materiais em processamento, possibilidade de operação a distância, facilidade de manutenção devido ao pequeno número de peças móveis, características dos produtos obtidos, possibilidade de operação contínua. Além disso, o problema da introdução de um sal dissolvido em uma câmara aquecida, e sua decomposição até a obtenção de partículas sólidas, sem que ocorra aglomeração muito acentuada do material, pode ser solucionado satisfatoriamente pelo emprego da nebulização do líquido e pela agitação dos sólidos oriundos da decomposição /86/.

As propriedades dos pós obtidos, como por exemplo, escoabilidade e distribuição de tamanhos de partículas, podem ser influenciadas pelo tipo de sistema de nebulização adotado, dimensões do bico atomizador, vazão e temperaturas dos gases, pressão/vazão do líquido. Esses aspectos, combinados com as características de troca de calor rápida e eficiente obtidas com a utilização de secagem e decomposição por meio de atomização, devidas ao fato do líquido ser dividido em gotículas de tamanho diminuto, as quais são colocadas em contato íntimo com os gases aquecidos, levaram a escolha da decomposição do material com o uso de bocais atomizadores. A utilização de um sistema de leito agitado e/ou fluidizado, em complementação à pulverização do líquido, objetivou evitar a aglomeração dos sólidos provenientes da decomposição do nitrato, bem como proporcionar um contato uniforme dos gases com todo o material, o que não seria possível no caso de um leito estático. O uso do leito também permite que, no caso de não ocorrer a decomposição/secagem completa do material durante o percurso entre o bico atomizador e o leito, a transformação seja



Figuras 37 A e B Vistas gerais da Unidade de desnitração desenvolvida (acima)

Obs: em primeiro plano o painel de controle, e o sistema de retenção de finos (ciclone e borbulhador de gases)

Figura 38: Vista do sistema de filtros, bocal de nebulização e manômetro (ao lado)

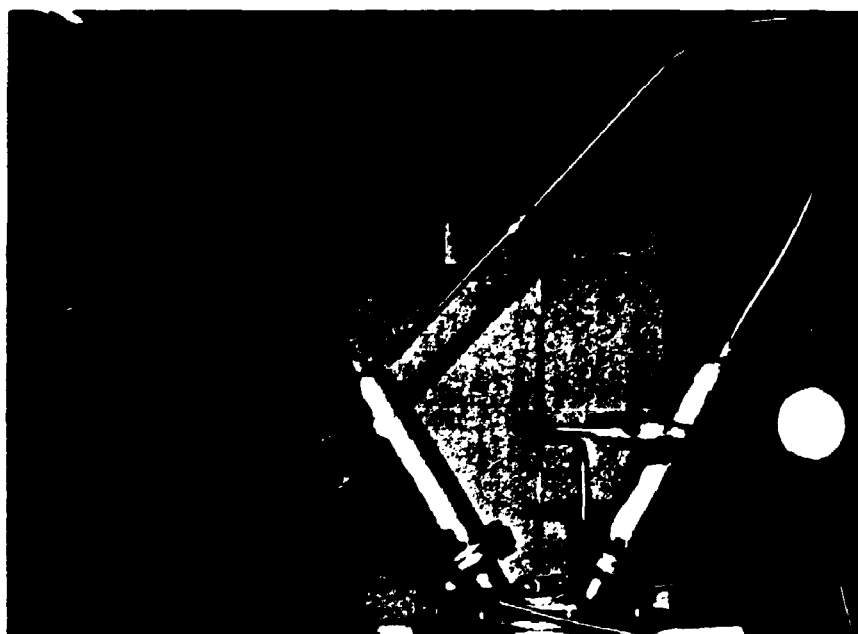
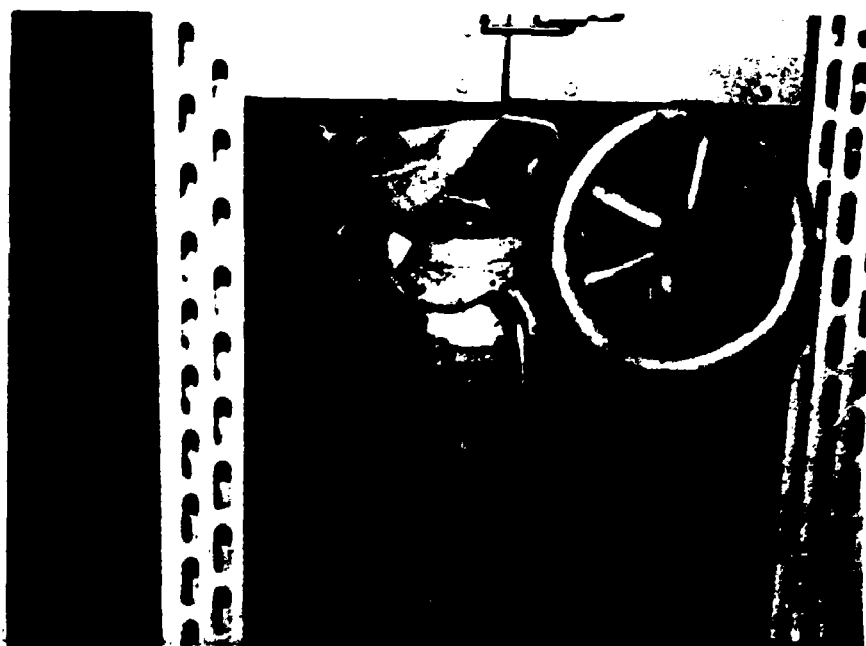




Figura 39: Vista do sistema de introdução de NUH - reservatório pressurizado, manômetro e rotâmetro.

Figura 40: Sistema de válvula - gaveta para introdução dos gases e descarga do material.



concluída durante a permanência dos produtos sobre a placa de distribuição de gases, onde temperaturas mais elevadas podem ser atingidas. Esse aspecto é de fundamental importância principalmente ao se considerar que as temperaturas necessárias para obtenção de UO_2 excedem $500\text{ }^\circ\text{C}$ /35/.

Com relação ao posicionamento do bico atomizador no equipamento, as informações disponíveis na literatura, para sistemas de produção de pós de UO_3 com vistas à fabricação de UF_4 , afirmavam que a montagem dos bocais no fundo do leito fluidizado, isto é, na própria placa de distribuição de gases, com a névoa direcionada para cima, resultava na formação de aglomerados e crostas /65/. A localização do bocal acima do leito, com o jato direcionado para baixo, sobre a superfície do leito de partículas sólidas, resultava na formação de crostas e entupimentos do bico atomizador. Nesse caso, ou seja a produção de UO_3 , adotou-se a localização do bico na lateral do leito, sendo utilizadas "sementes" de UO_2 previamente colocadas no interior do equipamento. Estas partículas vão sendo recobertas por camadas sucessivas de nitrato de urânio, injetado na forma líquida por meio do bico atomizador, o qual está posicionado lateralmente e um pouco acima da placa de distribuição de gases. A decomposição do nitrato gera UO_3 , obtendo-se dessa forma partículas esféricas, de elevada densidade e elevado tamanho relativo (100 a 200 micrometros)/65/, e com aspecto de "cebolas" quando observadas em corte, ao microscópio, devido às sucessivas camadas depositadas. A área de superfície específica desse material apresenta, de maneira geral, valores menores que $1\text{ m}^2/\text{g}$ /35,65/.

No caso do desenvolvimento realizado no IPEN, com vistas à possível obtenção de pós de UO_2 adequados à fabricação de pastilhas combustíveis, objetivaram-se áreas de superfície específica, tamanhos médios de partículas e a distribuição dos tamanhos dessas partículas, o mais próximos possível dos valores dos pós de UO_2 obtidos a partir da decomposição do TCAU. O tamanho médio de partícula, nesse caso, encontra-se por volta de 6 a 8 micrometros e a área de superfície específica na faixa de 5 a 6 m^2/g . Portanto, o tamanho médio de partícula é bem inferior ao do material utilizado na fabricação de UF_4 e a área de superfície específica bem mais elevada.

A solução adotada nos sistemas de produção de UO_3 para fluoridretação revelou-se, com base nas considerações acima, inadequada no caso da obtenção de UO_2 para fabricação de pastilhas. Optou-se, neste caso, por posicionar o bocal atomizador na região superior da câmara de decomposição do equipamento, o que

possibilitaria um bom contato das gotículas de nitrato com os gases injetados através da placa de distribuição de gases posicionada na região inferior da câmara. Esse contato dos gases, injetados em contra-corrente, com as gotículas nas dimensões proporcionadas pelo bocal de atomização, ou seja, sem que ocorresse deposição de nitrato sobre partículas pré-existentes, deveria possibilitar a obtenção das propriedades desejadas. Os bicos de atomização do tipo pneumático, os quais proporcionam a atomização de menores tamanhos de gotícula, dentre os sistemas mais simples, foram escolhidos já que operações posteriores de moagem para aumento da atividade do pó e correção da granulometria são indesejáveis do ponto de vista da racionalização do processo, uma vez que introduzem etapas adicionais, e do ponto de vista da qualidade do produto, no qual podem ser introduzidas contaminações

Considerações prévias sobre o funcionamento dos bocais atomizadores pneumáticos indicavam que seriam necessários volumes de gases relativamente grandes para nebulização do líquido, impossibilitando a construção de uma unidade de dimensões muito pequenas, tendo-se em vista a gama de bocais de atomização disponíveis. Foi projetada, inicialmente, uma câmara construída em chapa de aço inoxidável 304L de 3,2 mm de espessura, calandrada, com 150 mm de diâmetro interno e 1800 mm de comprimento. Após uma série inicial de testes, para avaliação do comportamento geral da unidade, elevou-se o comprimento da câmara para 2500 mm.

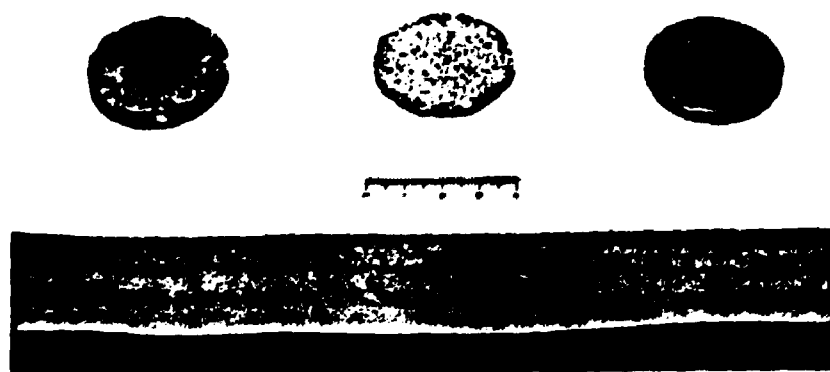
A escolha do aço inoxidável 304L deveu-se às características de resistência à corrosão deste material em meios com presença de ácido nítrico e às suas razoáveis características de desempenho em condições propícias à sensitização, associadas ao seu baixo custo relativo e disponibilidade /94/. Na apresentação dos resultados, como será visto neste trabalho, discutir-se-ão os problemas advindos dessa escolha e as possíveis alternativas.

Com base nos dados disponíveis a respeito dos sistemas de atomização, escolheu-se um bocal atomizador do tipo pneumático, ou de dois fluidos, para o estágio de desenvolvimento do trabalho. Isso porque este tipo de bico proporciona a obtenção de tamanhos de partículas reduzidos, quando comparados aos bicos de um fluido, ou hidráulicos, e por ser mais simples e barato que os sistemas rotativos; é compatível com equipamentos de pequenas dimensões; apresenta um baixo custo relativo e simplicidade operacional. Dentre os bicos disponíveis, foi escolhido um de capacidade de atomização (em termos de litros de solução atomizada por unidade de tempo) intermediária, uma vez que não havia dados que permitissem orientar a escolha. Esses bicos dispõem de dutos

concêntricos para introdução do líquido e do gás de nebulização. O duto interno, para introdução do líquido, tem diâmetro de 0,8 mm para o bico adotado no sistema. O duto para introdução dos gases constitui-se de um anel concêntrico ao primeiro duto, com diâmetro interno de 1,4 mm e diâmetro externo de 2,0 mm. O material de fabricação do bico é o aço inoxidável 304L.

Como sistema de agitação/distribuição de gases foram testadas placas fabricadas com retalhos de malha de aço inoxidável 304 de malha 325, compactados em matriz de 40 mm de diâmetro. Foram testadas também algumas placas de aço inox, sinterizadas a partir de pós compactados em matrizes de 40 mm, desenvolvidas e fornecidas pelo grupo responsável pelos estudos de redução do TCAU em leito fluidizado do IPEN. Esses dois tipos de placas de distribuição de gases testadas revelaram-se inadequados, em virtude das pressões utilizadas serem relativamente baixas e a perda de carga, na placa, ser relativamente alta, restringindo a faixa de vazões de gases possível de ser utilizada nos testes de desenvolvimento do equipamento. Atualmente, o sistema opera com placas de aço inoxidável sinterizado de elevada permeabilidade aos gases, obtidas a partir de amostra fabricada pela firma Krebsöge da RFA. Em função do diâmetro da placa (40 mm) em relação ao diâmetro do tubo que constitui a câmara de decomposição do material (150 mm), o leito pode ser classificado como "de jorro". As placas utilizadas podem ser vistas na figura 41.

Para facilitar as operações de remoção do material obtido em cada teste de decomposição, desenvolveu-se um sistema de válvula-gaveta, construída em aço inoxidável 304, e que substituiu o sistema tradicional de flanges. Essa válvula é responsável pelo posicionamento da placa de distribuição de gases durante a etapa de decomposição, sendo aberta quando, no final da operação, o material vai ser retirado. Este componente foi fabricado na oficina mecânica do IPEN. A válvula-gaveta utilizada possui grande espessura (120 mm), sendo a placa porosa posicionada em um corpo cônico móvel, responsável pela vedação durante a fase de introdução dos gases. A elevada espessura determina uma dificuldade adicional, provocando uma acentuada perda de calor nessa região. Essa válvula foi projetada e utilizada como alternativa a uma outra do tipo corpo plano ("face"), já que por ocasião da fabricação dos componentes esta última se apresentava como de execução mais complexa que a primeira, sendo necessário um período muito longo até que houvesse disponibilidade de máquinas operatrizes para sua confecção. A concepção inicial do equipamento previa o emprego desta válvula plana, sendo executada a alteração para a de corpo cônico por esta



À ESQUERDA — placa confeccionada a partir de retalhos de tela de aço oxidável

AO CENTRO — placa de aço oxidável sinterizado confeccionada a partir de amostra fornecida pela firma Krebsöge (RFA)

À DIREITA — placa de aço inoxidável sinterizado confeccionada no IPEN

Figura 41: Placas utilizadas para distribuição de gases

última ser de execução mais simples e rápida. Posteriormente, projetou-se uma válvula-gaveta aperfeiçoada, visando aumentar a área de introdução de gases, bem como diminuir a perda de calor nessa região. Essa válvula ainda não foi utilizada, sendo este trabalho baseado nos dados obtidos com o uso da primeira. As figuras 42 e 43 apresentam fotografias das válvulas desenvolvidas.

A falta de disponibilidade de uma bomba injetora, para introdução da solução de nitrato de urânio, determinou a necessidade de desenvolver um sistema de reservatório pressurizado por gases, tendo-se como condicionante o fato da variação do nível do reservatório não poder influenciar a vazão de entrada da solução no forno. O sistema desenvolvido utiliza um reservatório de solução de nitrato de urânio, construído em chapa de aço inoxidável 304L, estanque e dotado de tubulações para introdução dos gases e para saída do líquido. Esta última é constituída de um tubo "pescador" imerso no líquido, pelo qual o nitrato é captado e, graças à pressão interna do reservatório, conduzido ao bocal de nebulização. No percurso entre o reservatório e o bocal, o nitrato passa através de um rotâmetro que permite um controle da vazão injetada na câmara de decomposição. A pressão de injeção do nitrato é controlada por um manômetro no reservatório (o qual mede a pressão do N_2 utilizado no sistema). A tubulação do nitrato também dispõe de um desvio ("by pass") que permite a introdução de N_2 no final da operação, evitando-se que o nitrato de urânio permaneça na linha e a obstrua ao se decompor ou ao se cristalizar. Estava previsto um sistema mais eficiente e que possibilitaria a economia de gases, o qual utilizaria a injeção de água para limpeza da tubulação. Esse sistema exigiria a construção de outro reservatório pressurizado e as tubulações anexas. Até o estágio de desenvolvimento em que este trabalho se encontra, não foi possível a execução deste componente, por falta de disponibilidade dos materiais necessários.

Na região superior do equipamento situa-se o sistema de retenção dos finos gerados no processo e arrastados pelos gases de saída. Esse sistema é constituído por duas linhas de saída de gases, cada qual dispendo de um filtro de aço inoxidável 304L sinterizado. Após os filtros, as linhas de gases se unem, conduzindo os gases a um separador do tipo ciclone e, em seguida, a um selo d'água, onde são borbulhados antes de serem lançados na atmosfera. As linhas de gases dispõem de um sistema composto por válvulas e tubulações, conectadas à alimentação de N_2 , que permite direcionar o fluxo de gases. O objetivo deste sistema é a execução periódica de sopros, em contra-fluxo, para a desobstrução dos filtros. Esses filtros trabalham alternadamente, ou seja, enquanto



Figura 42: Vista superior das válvulas - gaveta desenvolvidas: à esquerda válvula cônica, à direita válvula plana

Obs: nota-se no centro das válvulas a placa porosa de distribuição de gases

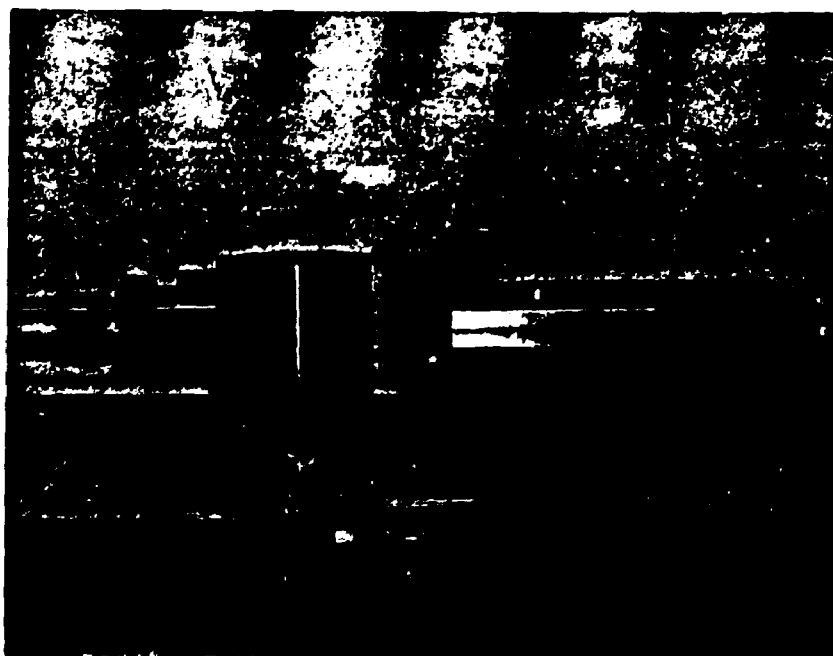


Figura 43: Vista lateral das válvulas - gaveta desenvolvidas

os gases de saída do processo passam por um dos filtros, o outro encontra-se na reserva e recebe o contra-sopro de limpeza.

Inicialmente foram utilizados filtros fabricados no IPEN, seja por compactação de malha de aço inoxidável, seja por meio de sinterização de pó de aço inoxidável. Contudo, esses filtros se revelaram inadequados devido à elevada pressão interna (2 a 3 kgf/cm²) provocada no interior da câmara de reação do equipamento, consequência da elevada perda de carga nos filtros, implicando em perturbações na injeção do nitrato durante o processo. Posteriormente, foram adaptadas algumas amostras de filtros de aço inoxidável sinterizado trazidas da RFA, as quais apresentam maior permeabilidade aos gases e se revelaram mais adequadas à manutenção de baixas pressões no interior da câmara de reação, ou seja, ligeiramente superiores à atmosférica. Todos os componentes do sistema, excetuando-se os filtros, foram executados no IPEN.

O calor para o processo é fornecido através de um sistema de aquecimento elétrico resistivo, composto de 6 circuitos independentes de controle de temperatura, sendo quatro ao longo do comprimento do tubo que compõe a câmara do forno, permitindo o estabelecimento do perfil desejado de temperaturas, e mais dois para pré-aquecimento dos gases de agitação dos produtos de reação, injetados através da placa de distribuição de gases. A potência total dos seis circuitos bifásicos, operando a 220 V, é de cerca de 20 kW. Cada circuito possui controles independentes de temperatura do tipo liga-desliga, que utilizam termopares de Cromel-Alumel (tipo K). Esse sistema permite que o equipamento atinja temperaturas de até 750 °C.

Cogita-se, para um desenvolvimento futuro do processo, a construção de um sistema utilizando microondas em substituição ao sistema de aquecimento elétrico resistivo, dependendo da disponibilidade de recursos. Nesse caso, poderiam ser utilizados fornos de uso doméstico de frequência de 2450 MHz.

Ao longo dos testes preliminares para avaliação do comportamento da unidade, foi constatada a necessidade de algumas alterações na concepção do equipamento.

Nos testes preliminares, adotou-se o pré-aquecimento dos gases de atomização, constatando-se que esse procedimento não era satisfatório, já que o tamanho médio da partícula obtido para o UO₂ produzido nestas condições era demasiadamente pequeno. Quando o pré-aquecimento foi abandonado, foi criado outro problema, ou seja, o comprimento inicial da câmara de reação era insuficiente para a completa decomposição do material, provocando aglomeração dos

sólidos produzidos. Foi necessária a alteração da câmara, com aumento do seu comprimento, como forma de compensar a diminuição no aporte de calor do sistema, provocado pelo uso de gases de atomização sem pré-aquecimento. O comprimento do forno foi aumentado de 1800 mm para 2500 mm. Deve ser enfatizado que o bico atomizador utilizado nos testes também influiu neste aspecto, já que impõe algumas restrições quanto aos valores mínimos de vazão de gases para os quais o processo de atomização é viável. Para a faixa de vazões/pressões utilizadas para os gases de atomização e para a solução, na configuração inicial, o material chegava à placa de distribuição de gases com muita umidade, formando aglomerados. Os resultados dos testes serão discutidos mais à frente, no capítulo IV.

Para avaliar o comportamento geral da unidade, foram executados testes iniciais, sendo observado o perfil de temperaturas no interior do equipamento para condições dos controles (temperaturas nominais) de 600, 650 e 700 °C. Devido às perdas de calor na região da placa de distribuição de gases, conseqüentes da utilização da válvula de corpo cônico, observou-se a dificuldade de manter temperaturas superiores a 650 °C nesse local.

III.3.2 Controle das principais variáveis do processo

O processo em desenvolvimento consiste, basicamente, numa decomposição térmica de uma solução de um sal hidratado, com vaporização da água de solubilização e da água de cristalização, acompanhadas pelo desprendimento de compostos nitrosos na forma gasosa e, finalmente, a redução do urânio de estados mais oxidados (UO_3 e/ou U_3O_8) para UO_2 .

Devido ao elevado número de testes preliminares para o desenvolvimento do processo, serão discutidos em maiores detalhes, no capítulo correspondente (IV), os resultados obtidos nas condições estabelecidas nos últimos estágios de desenvolvimento que o processo alcançou. Essa observação decorre do fato da compreensão se tornar menos complexa quando os resultados são apresentados de maneira mais concisa e também por ser importante frisar que o processo não se encontra totalmente desenvolvido. Já estão em andamento algumas modificações, sendo visualizados muitos outros aperfeiçoamentos.

Inicialmente, foi planejado o desenvolvimento do processo em três etapas, por razões de economia e segurança. Estas

etapas de desenvolvimento estão baseadas em diferentes atmosferas e procedimentos de decomposição, e são as seguintes:

1- atomização do NUH com o uso de uma atmosfera oxidante (neste caso, o ar é o gás utilizado para fluidização), com os produtos da decomposição (UO_3 e/ou U_3O_8) sendo posteriormente reduzidos a UO_2 em outro equipamento (forno de leito estático, de aquecimento resistivo e atmosfera de hidrogênio);

2- atomização do NUH com o uso de uma atmosfera neutra (N_2 usado como gás de fluidização e de atomização), com os produtos da decomposição sendo reduzidos a UO_2 no próprio equipamento de atomização. Nesse caso interrompe-se a atomização, e através da agitação dos produtos da decomposição com uma mistura gasosa redutora (H_2+N_2), a qual é introduzida através da placa de distribuição de gases, obtém-se a redução do material. Portanto, nesse caso, a decomposição e a redução, ainda que executadas no mesmo equipamento, são realizadas em passos distintos;

3- atomização do NUH e redução dos produtos da decomposição simultaneamente, ou seja, com a introdução da mistura de gases redutora por meio da placa porosa de distribuição enquanto o NUH está sendo injetado por meio do bocal de atomização. Essa etapa do desenvolvimento do processo ainda não foi realizada, procedendo-se uma série de modificações no equipamento de maneira a permitir essa evolução. Essas modificações estão ligadas ao contínuo desenvolvimento a que um processo normalmente está sujeito, estando desvinculadas dos objetivos deste trabalho.

As variáveis significativas para o processo são:

- temperaturas do forno e dos gases utilizados;
- pressões dos gases de atomização e do NUH;
- vazões dos gases e do NUH;
- dimensões/arranjo/geometria do equipamento;
- composição dos gases;
- concentração do NUH.

As temperaturas merecem uma atenção especial, já que, por um lado, temperaturas excessivas provocariam a geração de material de baixa reatividade, podendo apresentar já alguma sinterização entre partículas. Por outro lado, temperaturas muito baixas determinariam que a decomposição/redução do material fosse incompleta, e podendo causar aglomeração excessiva dos produtos. A remoção da água presente no NUH consiste em um processo endotérmico, enquanto a redução do UO_3 a UO_2 é exotérmica.

As temperaturas foram controladas através de termopares externos à câmara de decomposição, ou seja, os termopares dos controles de temperatura do sistema de aquecimento e por meio de termopares no interior da câmara propriamente dita. Esses termopares são introduzidos em um tubo de aço inoxidável posicionado longitudinalmente em relação à câmara, permitindo acompanhar a temperatura do processo em termos de distâncias a partir da saída do bocal de atomização. Esses termopares são acoplados a um registrador gráfico e são do tipo cromel-alumel (tipo K).

Todas as linhas de gases têm manômetros para controle da pressão, dispendo também de rotâmetros para controle da vazão desses gases. A linha de introdução de NUH dispõe de rotâmetro para controle da vazão do líquido, assim como o controle da pressão é exercido por manômetro no reservatório do nitrato.

A válvula-gaveta utilizada nos testes cujos resultados serão aqui descritos é a do tipo corpo cônico. Para esses mesmos testes fixaram-se as temperaturas das três zonas de aquecimento inferiores do forno. A quarta zona, a qual corresponde à região de aproximadamente 800 mm de comprimento a partir da saída do bico atomizador, teve a sua temperatura variada para que se investigasse a influência da temperatura desta região, onde ocorre a nebulização, nas propriedades do material produzido. Essa região teve suas temperaturas nominais estabelecidas em 300, 400, 500, e 600 °C para o procedimento 1; e 300, 600 e 700 °C para o procedimento 2.

Para estas diferentes temperaturas investigou-se a influência da pressão/vazão do gás de atomização (N_2) para 3×10^5 , 4×10^5 e 5×10^5 Pa (3, 4 e 5 kgf/cm², respectivamente). Foram executados alguns testes para 2×10^5 Pa (2 kgf/cm²). Permitiu-se que para cada pressão se estabelecesse a vazão do gás de atomização correspondente (para o bico utilizado), ou seja, 35, 50, 65 e 20 litros/minuto (vazões aproximadas), respectivamente.

Nesses testes, manteve-se a pressão do NUH em $2,5 \times 10^5$ Pa (2,5 kgf/cm²). A vazão do NUH, a qual havia sido variada nos testes preliminares entre 1 e 3 litros/hora, foi fixada em 2 litros/hora, o que corresponde a cerca de 35 ml/min. A concentração do NUH para todos os testes foi de 400 g/l de urânio em solução. A solução de NUH dos testes foi preparada pela dissolução de pó de U_3O_8 em HNO_3 de pureza técnica com concentração de 4M. O procedimento de dissolução e as concentrações de NUH utilizadas são os mesmos adotados no processo de fabricação de TCAU a partir de

NUH. Nessa concentração o NUH não apresenta cristalização nas temperaturas dos ambientes em que os processos são realizados.

Nos testes preliminares investigou-se a influência do uso de pré-aquecimento dos gases de atomização. Neste caso, o N₂ foi pré-aquecido a cerca de 300 °C. Tal procedimento foi abandonado por dar origem a um material de granulometria muito reduzida, além de acentuar os problemas de obstrução do bico, resultantes da decomposição do nitrato antes da saída do bocal.

Os gases de agitação dos produtos foram pré-aquecidos em temperaturas nominais significativamente mais elevadas (900 °C) que as efetivamente atingidas na região da placa porosa (500 °C), decorrentes de perdas de calor na linha e na válvula-gaveta. Esse problema determinou as alterações que ora se processam no equipamento, conforme o anteriormente exposto. As vazões dos gases de agitação/redução foram estabelecidas em 30 litros/min de H₂ e de 10 litros/min de N₂, em pressões nominais de 3 kgf/cm². A tabela 2 fornece um resumo das condições experimentais estudadas.

Os parâmetros de processo, bem como os resultados experimentais, são apresentados em kgf/cm² e em g/cm³ por serem as unidades costumeiramente empregadas no processamento no IPEN, facilitando a análise dos resultados pelas pessoas envolvidas.

Tabela 2: Parâmetros cuja variação foi alvo de estudo no desenvolvimento do trabalho experimental.

Proced.	Lote	Temperaturas-°C					Pressões-kgf/cm ²		Vazões-l/min.			
		Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅ Z ₆	N ₂ atom.	N _{OH}	N ₂ atom.	OH ₂ l/h	g/l. H ₂ O ₂	
1 (desn.c/ red. em F.L.est.)	3	650	600	000			3	2,5	20	3	30	
	4	650	500	000			3	2,5	20	3	30	
	5	650	400	000			3	2,5	20	3	30	
	6	650	300	000			3	2,5	20	3	30	
	7	650	600	000			4	2,5	30	3	30	
	8	650	500	000			4	2,5	30	3	30	
	9	650	400	000			4	2,5	30	3	30	
	10	650	300	000			4	2,5	30	3	30	
	11	650	600	000			5	2,5	40	3	30	
	12	650	500	000			5	2,5	40	3	30	
	13	650	400	000			5	2,5	40	3	30	
	14	650	300	000			5	2,5	40	3	30	
	2 (red. no p/equip.)	R19	650	400	000			3	2,5	30	3	30
		R20	650	600	000			3	2,5	30	3	30
M1		650	600	900			1	2,5	30	2	10/30	
M2		650	700	900			1	2,5	30	2	10/30	
M3		650	600	900			3	2,5	50	2	10/30	
M4		650	600	900			5	2,5	65	2	10/30	
M5		650	600	900			1	2,5	35	2	10/30	
M6		650	600	900			3	2,5	55	2	10/30	
M7		650	600	900			5	2,5	70	2	10/30	
M8		650	300	900			1	2,5	35	2	10/30	

* tempo de redução 30'

** tempo de redução 60'

Os tempos de atomização foram 10' p/ todas experiências.

III.4 Métodos de caracterização físico-química

III.4.1 Área de superfície específica

A área de superfície específica, a qual pode ser mensurada pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, conhecido por essa razão como BET, constitui uma boa medida da capacidade de sinterização de pós fabricados por um mesmo método /110/.

Quando a área de superfície específica é determinada de acordo com o método BET, um gás, normalmente nitrogênio, é usado para cobrir a superfície de uma amostra, mantida à temperatura do nitrogênio líquido (-190 °C). Assume-se que, nestas condições, uma monocamada uniforme de moléculas do gás é adsorvida no material. Através do volume do gás da monocamada e da área coberta por uma única molécula, pode-se calcular a área de superfície /110,111/.

A superfície específica de um pó é afetada pelo tamanho de partícula, pela distribuição de tamanhos, pela forma e pelas condições da superfície das partículas. A área de superfície específica é, normalmente, expressa em m² por grama do material. Em algumas abordagens encontradas na literatura, a área de superfície de um material é expressa em m² por centímetro cúbico de material /112/.

Para determinação das áreas de superfície específica dos pós obtidos neste trabalho, nas diversas condições de processamento, foi utilizado o método volumétrico e empregando-se nitrogênio nas análises. O equipamento da análise foi um Areameter II da Stroelein Instruments, da Coordenadoria para Processos Especiais-MM /113/.

III.4.2 Distribuição de tamanhos de partículas

O princípio do método utilizado na determinação da distribuição dos tamanhos de partículas dos pós obtidos baseia-se na lei de Stokes, a qual estabelece que a velocidade de sedimentação de uma partícula esférica é proporcional ao quadrado do diâmetro /114/.

O valor do tamanho médio de partícula deve ser complementado por informações quanto à distribuição de tamanhos, já que pós muito diferentes podem apresentar idênticos diâmetros médios /112/.

Neste caso, a distribuição dos tamanhos de partículas foi medida usando-se um equipamento Sedigraph 5000ET da Instruments Micromeritics Corp. da Coordenadoria para Processos Especiais-MM, no qual a sedimentação do material em um líquido de viscosidade conhecida é avaliada através da transmitância de um feixe de raios-X de baixa energia. O líquido utilizado para as amostras de UO_2 foi o etilenoglicol. Através dessa técnica, é determinada a distribuição dos tamanhos e o tamanho médio de partículas no intervalo de 0,1 a 44 micrometros /114/.

III.4.3 Determinação da densidade solta e da densidade batida

A determinação da densidade solta foi realizada preenchendo-se um recipiente de volume pré-determinado. A razão entre a massa de material obtida e o volume pré-estabelecido fornece a densidade solta do material. Para reduzir-se a influência de outros fatores no resultado do ensaio, o preenchimento do recipiente é feito através do escoamento do pó do material em um funil padronizado, colocado a uma altura pré-estabelecida, e utilizando-se uma escova, a qual é rotacionada lentamente, para permitir a queda do pó em uma proveta graduada. O resultado da densidade solta é expresso em g/cm^3 /115/.

A densidade batida do UO_2 foi determinada utilizando-se três amostras de 20 g, previamente secas, as quais são introduzidas em uma proveta graduada através de um funil padronizado. A proveta é então deixada cair de uma altura de 5 cm, livremente, sobre uma base de cortiça, por 250 vezes. O volume final ocupado pela amostra é então obtido da leitura da escala da proveta, com aproximação de 0,1 ml. Esse valor e a massa pré-determinada são utilizados no cálculo da densidade batida /113/.

A forma, o tamanho e as características superficiais das partículas afetam a densidade solta e a densidade batida dos pós/116,117/.

III.4.4 Determinação da escoabilidade

A medida da escoabilidade de um pó é uma propriedade útil na comparação de matérias-primas durante o processamento, particularmente nos aspectos ligados à tecnologia de produção de pastilhas combustíveis, tais como o tempo necessário ao preenchimento da cavidade das matrizes no processo de compactação /112/.

O método consiste na determinação do tempo necessário para que uma massa pré-determinada de pó (no caso, 20 g) passe através de um funil com diâmetro do orifício de passagem e o ângulo de inclinação das paredes padronizados. Esse tempo é denominado "índice de escoabilidade", sendo expresso em segundos. O valor é obtido da média de três ensaios /118/.

III.4.5 Peneiramento do pó

Os pós de UO_2 , quando observados por meio de microscópio eletrônico de varredura, revelam-se constituídos principalmente por aglomerados de partículas muito menores, denominadas partículas primárias. Conseqüentemente, as análises dos tamanhos de partículas normalmente averigam o tamanho das partículas secundárias, formadas por aglomeração das primárias.

Para a análise da distribuição de tamanhos de partículas de um material, um ensaio muito utilizado é o realizado através de peneiramento, executado geralmente por meio de vibração. Se os pós em estudo são muito suscetíveis à aglomeração, o peneiramento por vibração pode acentuar os problemas, já que são formados aglomerados novos continuamente, que crescem, tornando-se maiores que as malhas das peneiras. Contudo, apesar dos problemas do ensaio, os pós costumam ser peneirados durante o processamento e este ensaio é útil, no presente caso, no sentido de se obter alguma informação a respeito da parcela de pó aglomerado devido à decomposição/secagem incompleta do material durante a translação no interior da câmara de desnitração. O final da decomposição ocorrendo na placa de distribuição de gases, o que pode ocorrer em determinadas condições do processo, leva ao aparecimento de aglomerados relativamente grandes e desinteressantes na produção de pastilhas (maiores que malha 200), cuja parcela pode ser avaliada de forma razoavelmente precisa por meio do ensaio de peneiramento.

Para o ensaio dos pós produzidos, foram utilizadas peneiras de latão da série Tyler e um aparelho vibrador da marca Prodotest. O critério adotado foi peneirar o material logo após a sua saída do forno, depois do pó ter sido resfriado no interior do equipamento, utilizando-se uma peneira de 200#. pesando-se o material retido e passante pela peneira em uma balança com precisão de 0,01 g.

III.4.6 Teste de compactabilidade

Para avaliar os pós obtidos através da desnitração, ainda que de forma grosseira, em termos do comportamento que os mesmos apresentam durante a compactação, foram medidas as densidades geométricas de pastilhas a verde fabricadas a partir de alguns lotes processados.

Para esse teste foram compactadas pastilhas de UO_2 utilizando-se pressões de compactação de 3×10^8 Pa (3 tf/cm²). Os resultados de densidade geométrica a verde obtidos foram comparados em termos de % da DT. Nesses testes, utilizou-se estearato de zinco em suspensão em acetona como lubrificante da matriz, não sendo adicionado nenhum tipo de lubrificante e/ou aglomerante ao pó. As pastilhas foram compactadas utilizando-se a prensa hidráulica Mecatro do Projeto Combustível Nuclear-MC/IPEN, a qual é utilizada como prensa do processo de produção da unidade de fabricação de pastilhas.

III.4.7 Difratomia de raios-X

A identificação dos óxidos (UO_3 , U_3O_8 , UO_2) e suas respectivas misturas, resultantes do processo de desnitração térmica, foi realizada por meio da difratometria de raios-X.

A distância interplanar "d" é calculada a partir dos ângulos de Bragg " 2θ ", de cada pico de difração, obtido diretamente da leitura do difratograma.

As análises foram realizadas num difratômetro modelo Geiger Flex da Rigaku-Denki do Dep. de Processos Especiais do IPEN, utilizando-se tubo de cobre cujo $\lambda_{CuK\alpha} = 0,154178$ nm /113/.

III.4.8 Densidade aparente e densidade real dos pós-porosimetria de Hg

As densidades aparentes e reais dos pós de UO_2 obtidos foram medidas pela técnica da porosimetria de mercúrio. Essa técnica apresenta resultados bastante satisfatórios para a densidade real se, à pressão máxima de intrusão do mercúrio, não existirem poros inacessíveis à penetração deste último /113,119/. Já para a densidade aparente, o problema da técnica está relacionado à distinção entre o volume entre partículas e o volume dos poros abertos.

Basicamente, nesta técnica, por meio de um aumento progressivo da pressão, obtém-se inicialmente um preenchimento pelo

mercúrio dos vazios entre partículas da amostra colocada no interior do frasco de análise, denominado penetrômetro. A medida que a pressão aumenta torna-se possível o preenchimento dos poros ditos abertos das partículas do material analisado.

O aparelho utilizado nos ensaios foi o Autopore II 9220 da Micromeritics Inst. Corp., da Coord. para Processos Especiais-MM. Este aparelho possui dois sistemas de aplicação de pressão, sendo que o chamado de baixa pressão é acionado por ar comprimido e opera a pressões de 0,5 até 30 psia (de $0,05 \times 10^5$ a 2×10^5 Pa), e o chamado de alta pressão, acionado hidraulicamente, para pressões de até 60 000 psia ($4 000 \times 10^5$ Pa) /113,119/.

Os resultados da análise são apresentados na forma de curvas de intrusão acumulada e incremental, em ml de Hg/g de amostra, em relação ao diâmetro dos poros penetrados.

O preenchimento inicial do penetrômetro com mercúrio foi realizado a pressões da ordem de 10 psia ($0,65 \times 10^5$ Pa). As curvas de intrusão acumulada, para os pós analisados, apresentam um aumento da intrusão de Hg à medida que a pressão aumenta, exceto na região dos patamares. As curvas típicas apresentam um primeiro patamar a baixas pressões. Assumir-se-á que a região anterior ao patamar corresponde ao preenchimento dos vazios entre partículas do pó contido no frasco de análise. Nessa região a intrusão incremental é nula. Após o patamar que segue o preenchimento dos vazios entre partículas, as curvas de intrusão acumulada podem apresentar inclinações bastante acentuadas, correspondendo a uma grande intrusão para um pequeno aumento de pressão relativos. No estágio dito de alta pressão, a penetração ocorreria, numa curva típica, nos poros das partículas. As inclinações dessas curvas podem ser relacionadas à amplitude da distribuição dos tamanhos de poros, sendo mais inclinada quanto menor for a amplitude da distribuição /113,119/.

Para cada pressão, pode-se calcular o diâmetro médio de poro para o qual houve penetração, assumindo-se que os poros têm forma cilíndrica, e podem ser calculados conforme a expressão de Washburn:

$$D = -\frac{4}{P} \gamma \cos \theta$$

onde D é o diâmetro do "cilindro equivalente" preenchido por mercúrio, cuja tensão superficial é γ , e θ o ângulo de contato com o material analisado e P a pressão aplicada, sendo os valores da tensão superficial 485 dina/cm e o ângulo 130° recomendados pelo manual do aparelho. Para a pressão máxima de

intrusão (60000 psi) o menor diâmetro detetado será de 0,003 micrometro /113,119/.

Além da distribuição dos tamanhos de porosidades, os valores obtidos do ensaio permitem o cálculo das densidades aparentes e reais dos pós.

A porosimetria de mercúrio foi também utilizada para caracterizar os filtros de aço inox sinterizados que compõem o equipamento.

III.4.9 Densidade geométrica das pastilhas a verde

Na determinação do volume das pastilhas foram efetuadas quatro medidas de diâmetro, sendo duas medidas da região central e uma medida de cada base. As medidas são efetuadas girando-se a pastilha 180° entre uma medição e outra. O diâmetro médio é utilizado no cálculo.

A altura é medida três vezes, girando-se também a pastilha, utilizando-se o valor médio /120/.

São utilizados micrômetros com três pontas e de disco respectivamente, sendo de 0,01 mm a precisão dos equipamentos.

Para medição da massa utilizou-se uma balança Marte com precisão de 0,01 g.

Os volumes correspondentes aos chanfros e às calotas esféricas ("dishing") não foram debitados no cálculo, ou seja, o volume considerado no cálculo da densidade da pastilha é maior que o real. Portanto, a densidade geométrica a verde real da pastilha será maior do que os valores obtidos. Contudo, já que esse procedimento foi adotado para todos os pós, ter-se-á um valor relativo que permite avaliar o comportamento dos pós durante a compactação.

III.4.10 Microscopia eletrônica de varredura

Para verificar a morfologia das partículas dos pós de UO_2 , bem como a microestrutura das pastilhas sinterizadas, além da microestrutura dos filtros de aço inoxidável sinterizados utilizados no equipamento, foram examinadas amostras dos materiais em microscópio eletrônico de varredura.

As características estruturais das partículas de pó, as quais determinam comportamentos como a sinterabilidade e a escopabilidade, não podem ser observadas no microscópio ótico. Tais estruturas somente podem ser detetadas por meio de um microscópio

As amostras de pó de UO_2 foram dispersas a seco em um suporte (porta-amostra) de alumínio e recobertas com ouro.

Para realização das análises utilizaram-se os microscópios da Metalurgia-Ipen (Stereoscan S4 da Cambridge Scientific Inst.Limited), do IPT, do Dep. de Eng. Elétrica da Escola Politécnica e da UFMG.

III.4.11 Teste de sinterização

Pastilhas fabricadas a partir de dois pós obtidos da decomposição térmica do NUH, cujas propriedades se adequavam aos objetivos, e de um pó ex-TCAU, seja nas respectivas formas puras seja na forma de misturas, foram sinterizadas em um forno de sinterização para testes, por três horas a 1650 °C, em atmosfera de H_2 . O teste foi realizado no equipamento da CDTN-CNEN/BH.

O objetivo deste teste é determinar se a reatividade dos pós obtidos corresponde às indicações fornecidas pela área de superfície específica, sendo um fator decisivo e imprescindível em termos de informações a respeito da qualidade de um pó de UO_2 com vistas à fabricação de pastilhas combustíveis em conformidade com as especificações de reatores do tipo PWR.

III.4.12 Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas

As densidades das pastilhas sinterizadas a partir de pós de UO_2 provenientes da desnitração e misturas desses pós com pós de UO_2 provenientes da decomposição do TCAU foram avaliadas utilizando-se o método de imersão/impregnação com xilol.

Essa técnica também foi utilizada para determinar as frações de porosidade aberta e fechada dessas pastilhas. Os valores de densidade e de fração de porosidade foram obtidos da média das medidas executadas em 5 pastilhas para cada uma das condições investigadas. Essa análise foi executada na Divisão de Tecnologia do Combustível-DITCO da CDTN-CNEN/Belo Horizonte /121/.

III.4.13 Determinação do tamanho de grão e do tamanho de poros das pastilhas sinterizadas

Pastilhas sinterizadas obtidas a partir de algumas das condições investigadas foram submetidas a exame ceramográfico com objetivo de revelar as respectivas microestruturas.

Para avaliação do tamanho de grão foi realizado um ataque térmico para definição dos contornos de grão do material. A distribuição dos tamanhos de grãos foi obtida da classificação destes últimos em 12 classes ou categorias de acordo com o diâmetro médio aproximado, a partir de fotografias em microscópio ótico. No caso da determinação da distribuição de porosidades, o ataque térmico não é realizado, sendo utilizadas 25 classes de tamanho para classificação dos poros encontrados.

A fração em volume da porosidade pode também ser determinada desta maneira com a aplicação do método Saltikov. Essa análise foi executada na Div. de Tecnologia do Combustível-DITCO da CDTN /121/.

III.4.14 Determinação da permeabilidade das placas porosas

Com o intuito de caracterizar os filtros e placas de aço inoxidável sinterizado empregados no equipamento de desnitração, foram realizados ensaios para medir a permeabilidade desses componentes.

O método utilizado está descrito em /122/. De forma simplificada, poder-se-ia dizer que a permeabilidade de um material poroso é uma propriedade que traduz a facilidade de um fluido atravessar este meio.

A lei estabelecida por Darcy, válida para um único fluido escoando através de um meio poroso, relaciona a velocidade superficial de escoamento (q) ou a vazão (Q) com o gradiente da pressão /122/:

$$q = K/u \cdot dP_f/dx$$

onde K é a permeabilidade, u é a viscosidade do fluido, e dP_f/dx é o gradiente de pressão. A unidade da permeabilidade é o Darcy, o qual é definido segundo:

$$1 \text{ Darcy} = 9,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$$

O sistema para medir a permeabilidade das placas porosas utilizadas consiste, basicamente, de tomadas de pressão em dois pontos, entre os quais encontra-se a placa porosa cuja permeabilidade procura-se determinar. Para a determinação da permeabilidade das placas empregadas no equipamento, utilizou-se parte de um equipamento fornecido por empréstimo pela Universidade Federal de S. Carlos, o qual havia sido desenvolvido em conjunto com

o IPEN. Esse equipamento foi montado nas dependências do Proj. Combustível Nuclear, onde as medidas foram efetuadas.

III.4.15 Determinação da razão estequiométrica e do urânio total nos pós de UO_2

A determinação do urânio total e do urânio tetravalente foi obtida diretamente por titulometria volumétrica, obtendo-se o urânio hexavalente pelo cálculo da diferença. A relação estequiométrica, também conhecida como razão O/U, pode então ser obtida através de cálculos que relacionam as três grandezas previamente determinadas. As análises foram realizadas no Dep. de Processos Especiais do IPEN /113.123/.

III.4.16 Determinação do nitrogênio residual

Para determinação dos gases residuais presentes nos pós obtidos através da desnitração, foi utilizada a técnica de extração a vácuo em altas temperaturas, associada à técnica de análise por cromatografia gasosa, a qual qualifica e quantifica os gases liberados. Para essa análise, foi utilizado o determinador de gases Evolograph VH-9 da Leybold-Heraeus Co. do Dep. de Processos Especiais do IPEN /124/.

III.4.17 Teor de impurezas

Os teores das principais impurezas metálicas foram determinados, nos pós de UO_2 obtidos da desnitração, de maneira semiquantitativa por espectrografia de emissão.

O espectro gerado pelas amostras, colocadas em eletrodos Scribner-Mullin e excitadas em arco de corrente contínua, é registrado em placas fotográficas e as raias são comparadas visualmente com placas de referência.

A determinação das impurezas metálicas foi realizada também em amostras do NUH utilizado.

Para as análises foi utilizado o espectrógrafo da Jarrel-Ash Company do Departamento de Processos Especiais do IPEN.

III.4.18 Determinação do teor de urânio na água de lavagem de gases

A determinação do U residual na água de lavagem dos gases foi determinada por voltametria.

A técnica baseia-se na oxiredução do U^{5+} a U^{4+} . Faz-se uma varredura nos potenciais de redução. Com a variação do potencial, os elétrons livres presentes determinam o aparecimento de uma corrente, que é proporcional ao conteúdo de U da amostra. Essa análise foi realizada no Dep. de Processos Especiais do IPEN.

III.4.19 Determinação da concentração de HNO_3 na água de lavagem de gases

A determinação do total de ácido livre na água de lavagem de gases foi determinada por titulação.

Nessa análise, o ion urânio é complexoado com oxalato de potássio a fim de se evitar a precipitação do urânio na titulação do ácido livre em solução padronizada de hidróxido de sódio. Utiliza-se um pHmetro para controle da análise. Essa análise foi realizada no Dep. de Processos Especiais do IPEN /1257.

III.4.20 Termogravimetria

Com o objetivo de tentar caracterizar a matéria prima utilizada (solução de NOH em água, em concentrações de urânio de 400 g/l), foram levantadas as curvas termogravimétricas (variação da massa em função da temperatura-TG) e de termogravimetria derivada (velocidade da variação da massa em função da temperatura-DTG) desse material, ao ar e em atmosfera de H_2 , no intervalo de temperaturas de 25 até 800 °C, sob um fluxo de ar e de H_2 de 100 ml/min. e a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

Essas análises foram realizadas no Analisador Termogravimétrico da Du Pont Instrumente do Dep. de Processos Especiais do IPEN.

III.4.21 Umidade dos pós de UO_2

A umidade de algumas amostra de UO_2 , obtidas através da desnitração e redução executadas no próprio equipamento, foi analisada através de um aparelho Karl-Fischer, pertencente ao Dep. de Engenharia Química do IPEN.

O objetivo dessa análise foi avaliar o comportamento dessas pós em termos de presença de umidade, após um período de estocagem (3 meses aproximadamente), e compará-lo aos valores encontrados nos pós de UO_2 provenientes da desposição do TCAU.

III.4.22 Composição química de inclusões nas pastilhas

As pastilhas sinterizadas a partir de pós de UO_2 , tanto obtidos da desnitração como a partir do TCAU, apresentaram inclusões, as quais foram analisadas através de um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EEDS), cujo limite de detecção é de 0,5 % em peso de amostra.

Essa análise foi executada na Div. de Tecnologia do Combustível-DITCO da CDTN-CNEN/Belo Horizonte.

Capítulo IV- Resultados e discussões

Além dos resultados dos pós produzidos a partir dos procedimentos adotados na desnitração térmica do NUH, serão apresentados os resultados da caracterização da matéria-prima e dos filtros de aço inoxidável sinterizado utilizados na construção do equipamento.

IV.1 Caracterização da matéria-prima

A solução aquosa de nitrato de urânio hexahidratado, em concentrações de urânio de 400 g/l foi caracterizada através de ensaios termogravimétricos e quanto ao teor de impurezas metálicas presentes. Para esta concentração, a viscosidade da solução está entre 8 e 12 cp (centipoise) a 25 °C /82/ e a densidade é de cerca de 1,54 Mg/m³ a 20 °C /126/. A figura 44 apresenta as curvas da perda de massa para amostras de NUH, com a análise sendo realizada ao ar e em atmosfera de H₂. Observa-se que há diferenças no comportamento do material para cada um dos casos.

Os teores de impurezas metálicas do NUH, assim como alguns valores obtidos para o TCAU, podem ser vistos na tabela 3.

Tabela 3: Comparação entre os teores de algumas impurezas metálicas do TCAU e do NUH utilizados nas experiências.

Composto	TCAU(ex-UF ₆)	NUH
Elemento (ug/g de U)		
Fe	14	95
Cr	5	11
Ni	4	6
Si	16	25
Al	24	82
Cu	>51*	>100**
Zn	10	> 70**
Mg	15	40

* atípico ** contaminação ocorrida durante o processo

IV.2 Caracterização das placas porosas

As placas de aço inoxidável sinterizado empregadas no equipamento de desnitração como placas de distribuição de gases do leito e como filtros do sistema de exaustão de gases foram caracterizadas em termos de distribuição de tamanhos de poros, permeabilidade e microscopia eletrônica de varredura.

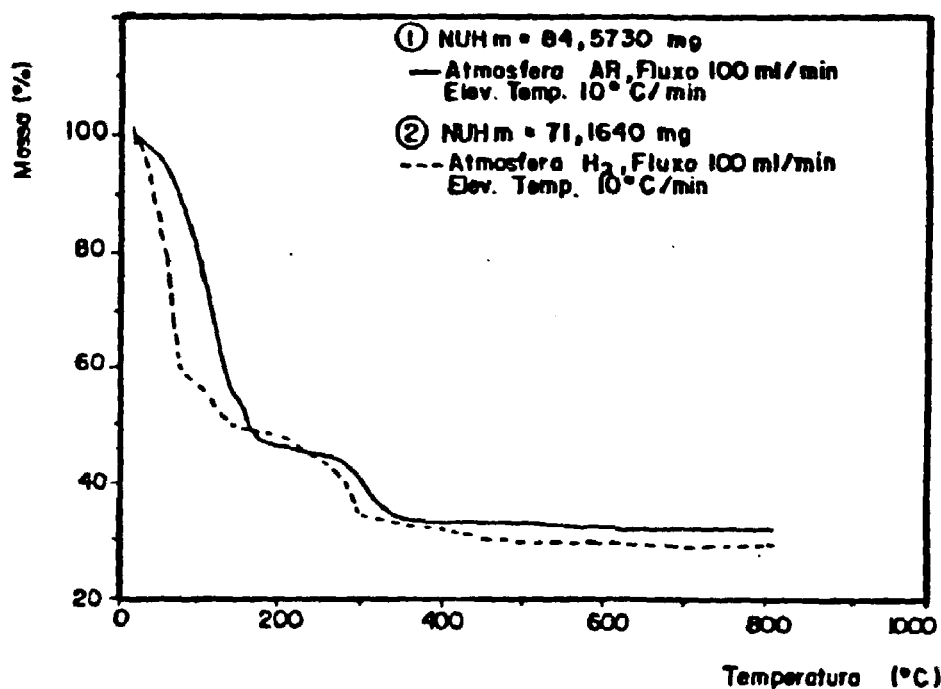


Figura 44: Curvas da perda de massa (em %) da solução de NUH (com conc. de U de 400g/l) em função da temperatura, obtidas por análises termogravimétricas

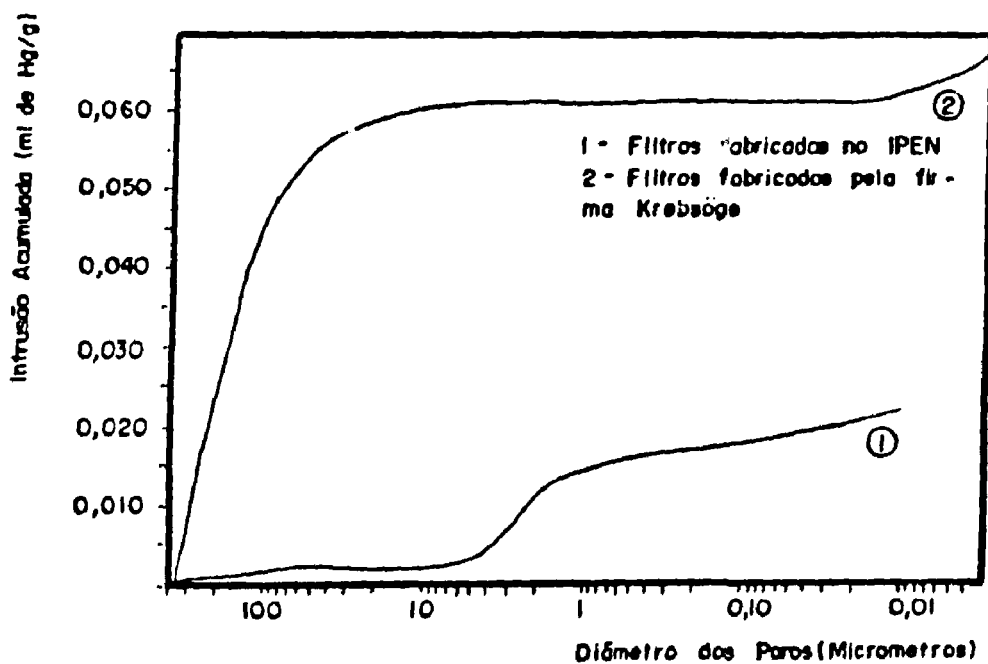


Figura 45: Curvas da intrusão de mercúrio acumulada x diâmetro dos poros para os filtros de aço inoxidável utilizados no equipamento

Os resultados relativos à distribuição de porosidades, que podem ser vistos na figura 45, associados à observação das microestruturas nas figuras 46 e 47, para os dois tipos de placas sinterizadas, comprovam que os filtros produzidos no IPEN possuem estrutura de poros com tamanhos muito menores que as placas produzidas na firma Krebsöge-RFA.

Essa diminuição no tamanho médio de poros se traduz também em menor permeabilidade aos gases utilizados no processo e, conseqüentemente, em maior perda de carga. Os valores obtidos para a permeabilidade das placas empregadas encontra-se na tabela 4, onde podem ser vistos também os valores encontrados para placas fabricadas a partir da simples compactação de pequenos pedaços dobrados de tela de aço inoxidável de malha 325, os quais também foram empregados nas fases iniciais do desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4: Comparação entre as permeabilidades dos filtros porosos utilizados no equipamento.

Tipo de Filtro	Permeabilidade	
	K(cm ²)	K(Darcy)
1- Sinterizado no IPEN	2,78 X 10 ⁻⁸	0,3
2- Sinterizado/Krebsöge	8,59 X 10 ⁻⁷	86,8
3- Tela de aço compactada	6,59 X 10 ⁻⁸	6,7

Tanto os filtros produzidos a partir de tela, como os filtros produzidos pelo IPEN através de sinterização, mostraram-se pouco adequados ao processo, já que o seu uso implicou em aumento significativo da pressão interna do forno, devido à elevada perda de carga, com perturbações na alimentação do bico atomizador. A utilização desses filtros como placas de distribuição de gases também não foi satisfatória, devido novamente à elevada perda de carga, a qual limita o aumento de vazão dos gases de fluidização, para os valores de pressões admissíveis nos componentes do equipamento. Os filtros mais adequados foram os número 2(Krebsöge).

IV.3 Resultados dos produtos da desnitração

Os resultados serão apresentados segundo o procedimento de desnitração adotado. Até o presente foram desenvolvidos dois procedimentos, ou seja: desnitração em atmosfera oxidante (ar) seguida de redução em outro equipamento, e desnitração acompanhada de redução no próprio equipamento.

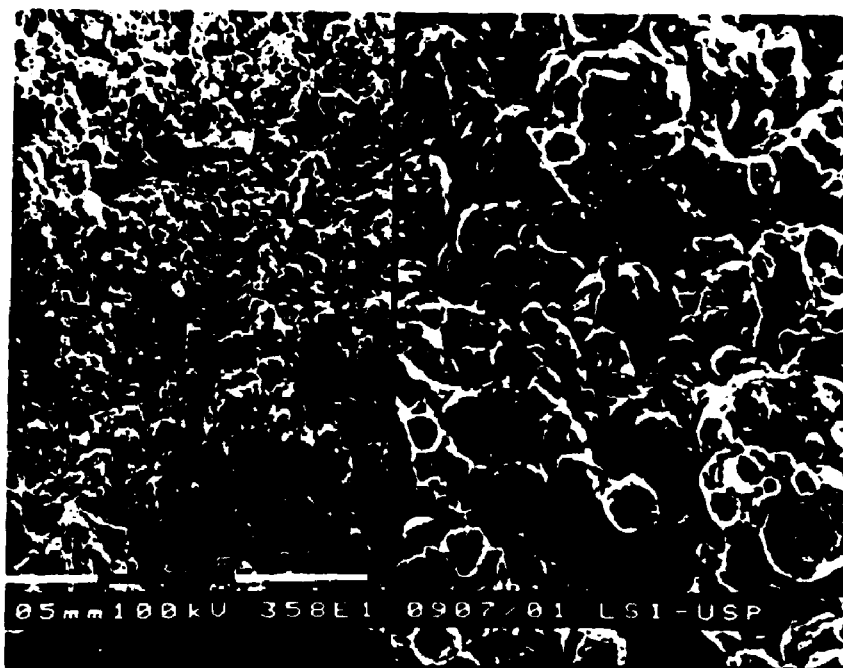


Figura 46: Fotografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um filtro fabricado no IPEN

Aumento: esquerda 40x , direita 320x

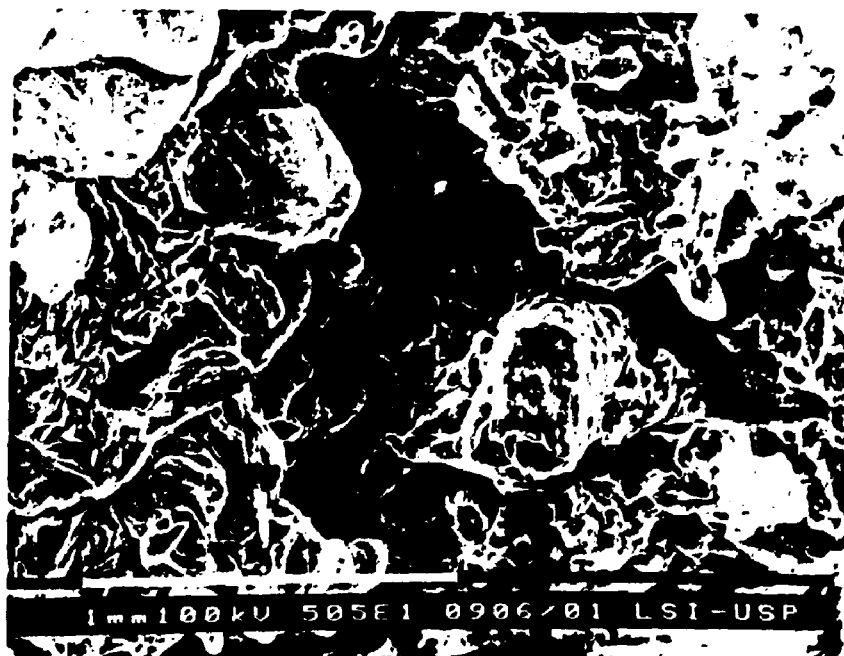


Figura 47: Fotografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um filtro fabricado a partir de amostra fornecida pela firma Krebsöge

Aumento 55x

IV.3.1 Desnitração e redução em equipamentos distintos

Os testes de desnitração realizados segundo o procedimento no qual o NUH é transformado em UO_3/U_3O_8 , ou seja, a solução é atomizada com N_2 e o pó obtido é fluidizado com ar comprimido, para posteriormente ser reduzido a UO_2 em um outro equipamento (forno elétrico resistivo do tipo tubular) com o uso de H_2 , indicaram a possibilidade de se obter um pó com propriedades bastante aproximadas às dos pós de UO_2 obtidos do TCAU.

As figuras 48 a 53 apresentam a influência da temperatura e da pressão de atomização na distribuição de tamanhos de partículas, na área de superfície específica e densidade solta para os pós de U_3O_8 resultantes da desnitração, e para os pós de UO_2 obtidos a partir da redução em forno de leito estático desses pós de U_3O_8 .

Dentre as condições experimentais investigadas, podem ser selecionadas aquelas cujos produtos possuam propriedades semelhantes às dos obtidos do TCAU. Observa-se, pelas figuras 54 e 55 (distribuição de tamanhos de partículas de UO_2 ex-TCAU), que o tamanho médio de partícula do U_3O_8 obtido da desnitração é relativamente pequeno, quando comparado aos pós de UO_2 provenientes do TCAU, para pós de áreas de superfície específica equivalentes.

A etapa de redução do U_3O_8 a UO_2 provoca um aumento do tamanho médio de partícula dos pós obtidos via desnitração, decorrente da aglomeração que ocorre no leito estático, obtendo-se dessa forma um material com características muito próximas às do material proveniente da decomposição do TCAU, em termos de distribuição de tamanhos de partículas. Contudo, ocorre nessa transformação um decréscimo significativo da área de superfície específica, devido à aglomeração existente na etapa de redução. Essa aglomeração é provocada pela elevada atividade inicial do pó e pelas temperaturas relativamente altas (600 °C) utilizadas no processo. Também é significativa a influência que o leito estático exerce para a formação de aglomerados. As figuras 50 a 53 e 55 mostram algumas propriedades dos pós de UO_2 , obtidos dos pós de U_3O_8 provenientes da desnitração, através da redução em forno de leito estático e atmosfera de H_2 . A figura 55 apresenta alguns resultados de pós obtidos quando a redução é realizada no próprio equipamento de desnitração, ou seja, o procedimento 2, que será discutido no cap. IV.3.2. Estes resultados foram apresentados antecipadamente, de forma a permitir uma avaliação das diferenças nas propriedades obtidas com os diferentes procedimentos.

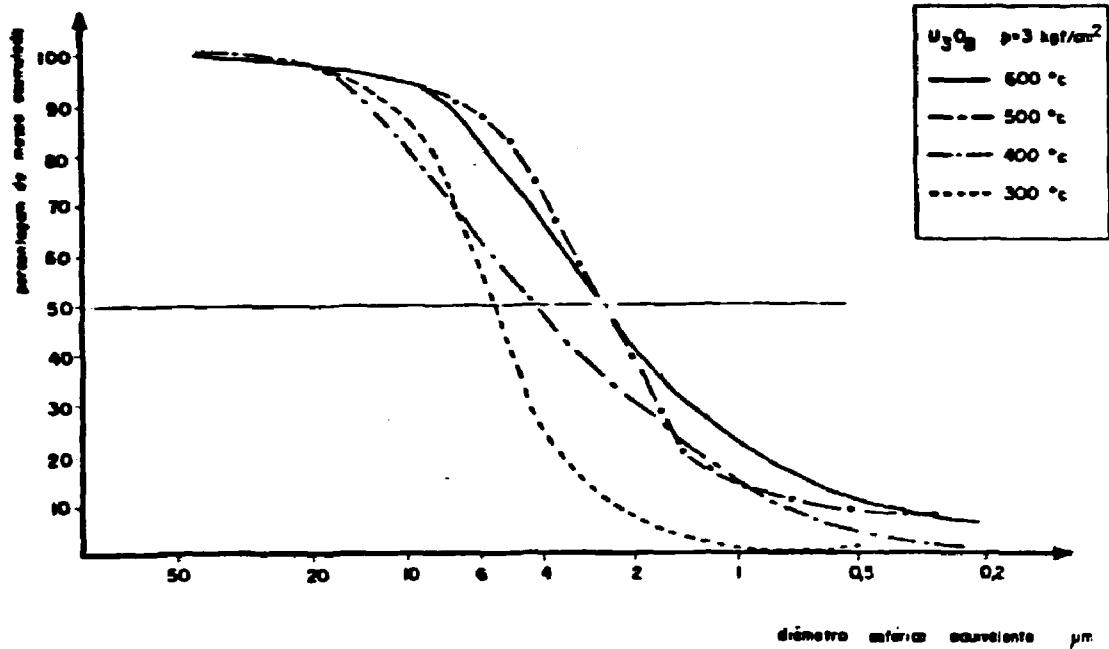


Figura 48. Distribuição das tamanhos de partículas para pó de U_3O_8 , obtidas por desnitração, para uma pressão de atomização de 3 kgf/cm^2 , e várias temperaturas

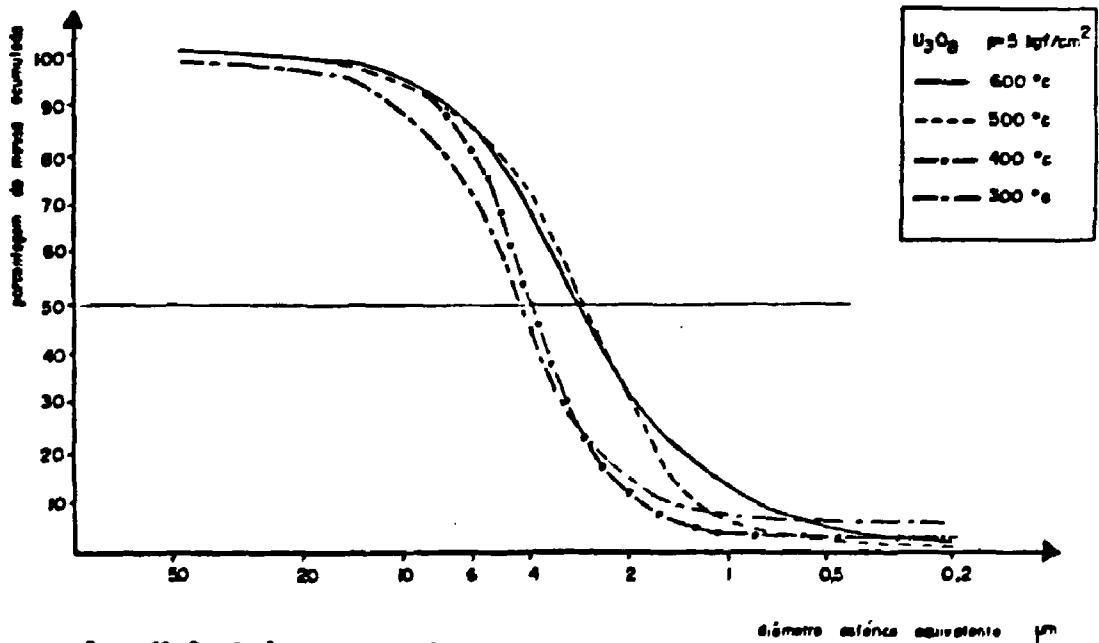


Figura 49. Distribuição das tamanhos de partículas para pó de U_3O_8 , obtidas por desnitração, para uma pressão de atomização de 5 kgf/cm^2 , e várias temperaturas

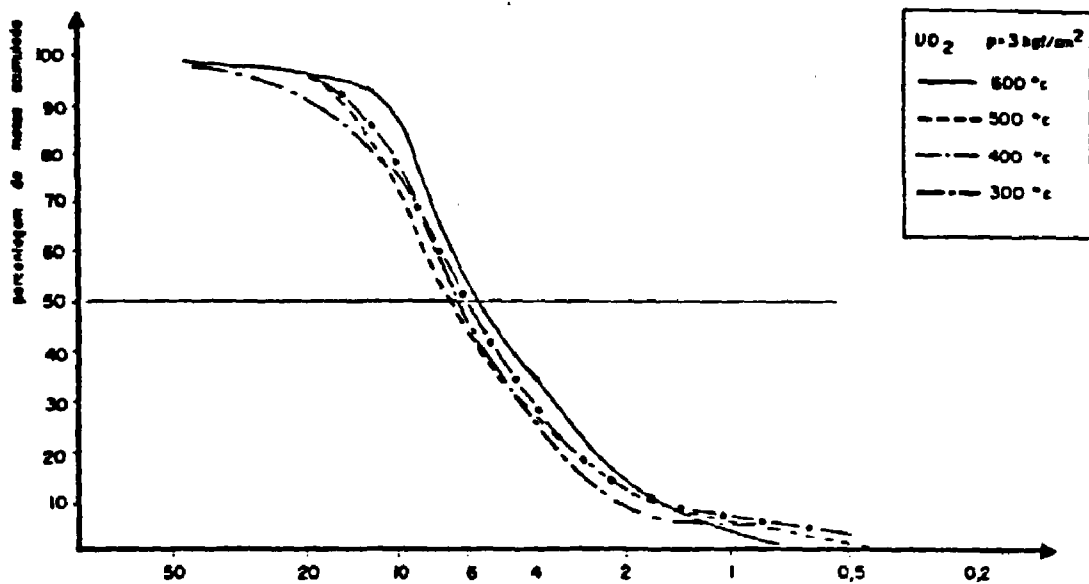


Figura 50: Distribuição dos tamanhos de partículas para pó de UO₂ para 3 kgf/cm² de pressão

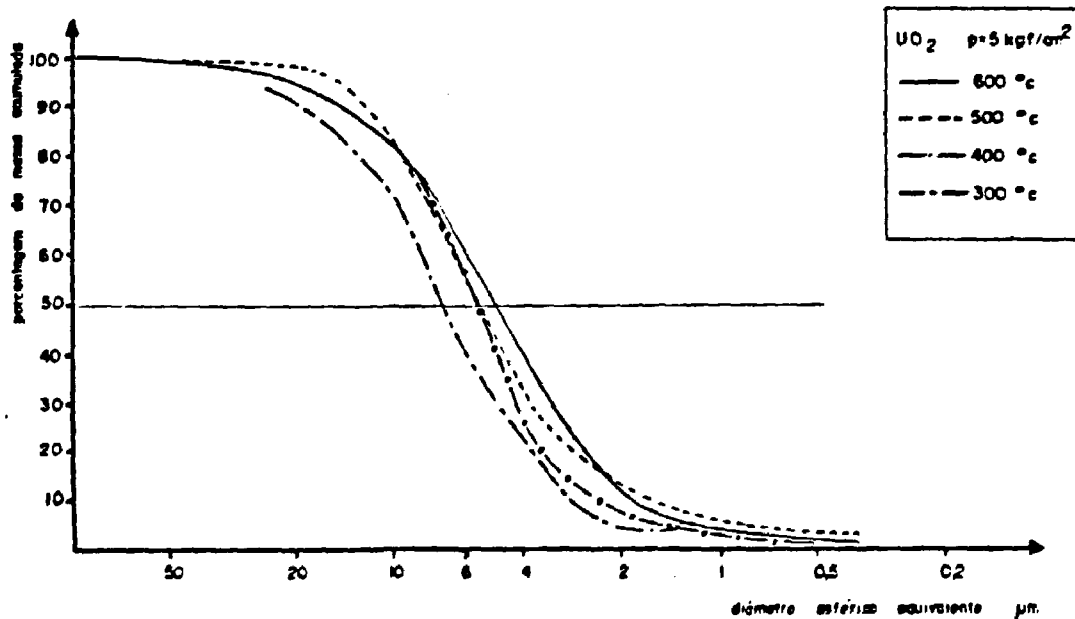


Figura 51: Distribuição dos tamanhos de partículas para pó de UO₂ para 5 kgf/cm² de pressão

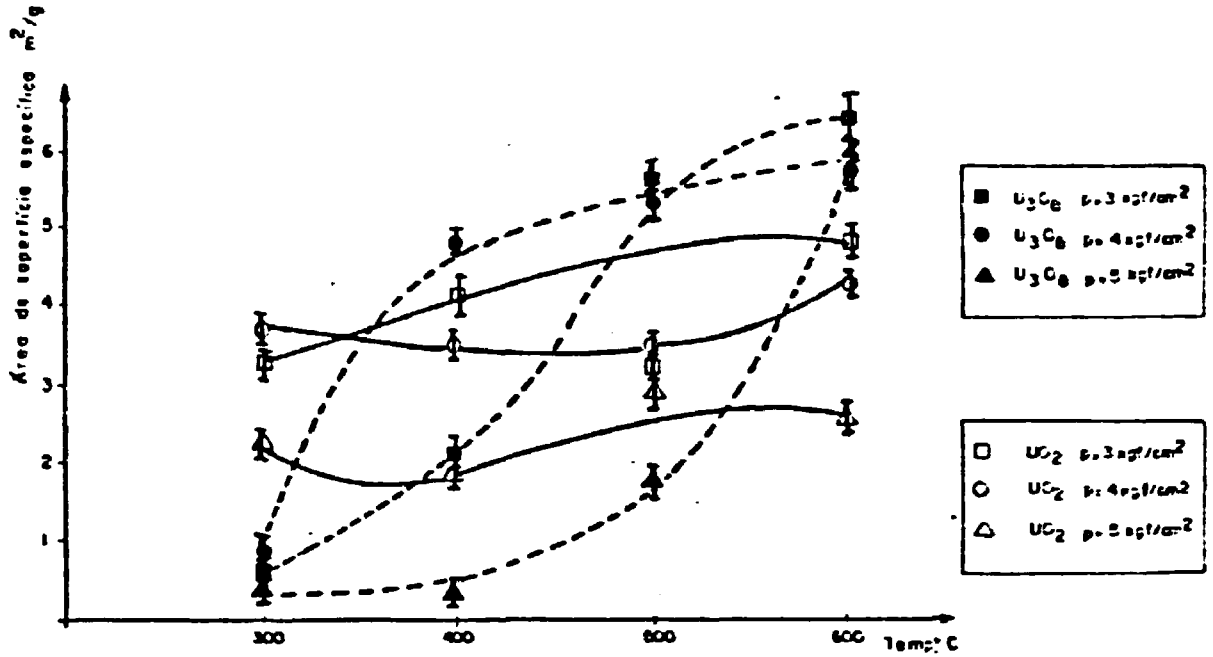
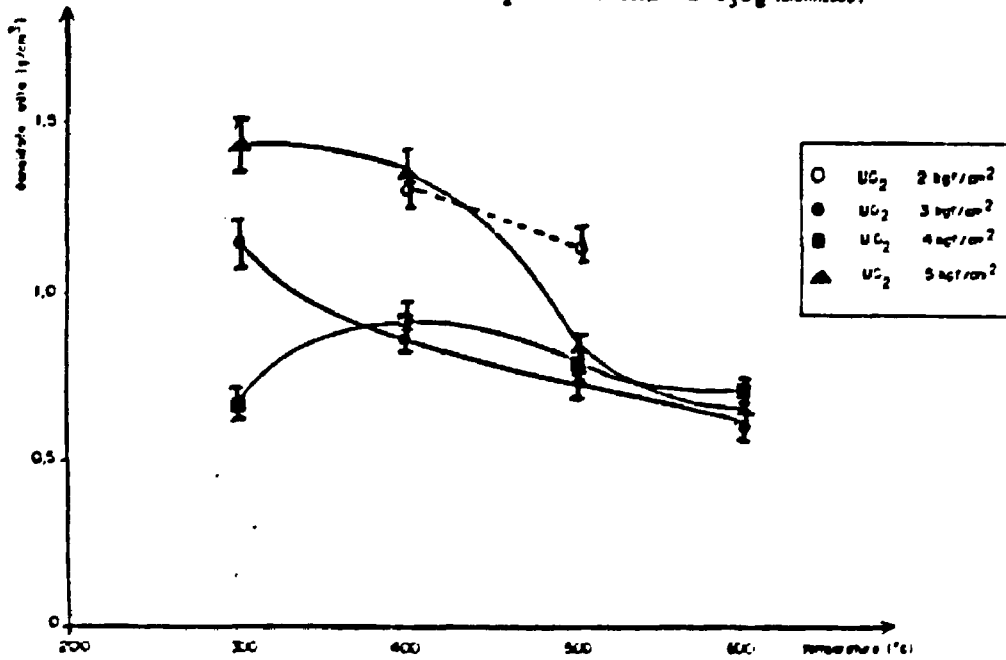


Figura 52 Áreas de superfície específica para os pós de U₃O₈, obtidos da oxidação e várias temperaturas e várias pressões de atomização, e para os pós de UO₂ obtidos dos mesmos, por redução

Figura 23 Densidade volúmica para os pós de UO₂ obtidos da redução de U₃O₈ (atomizado)



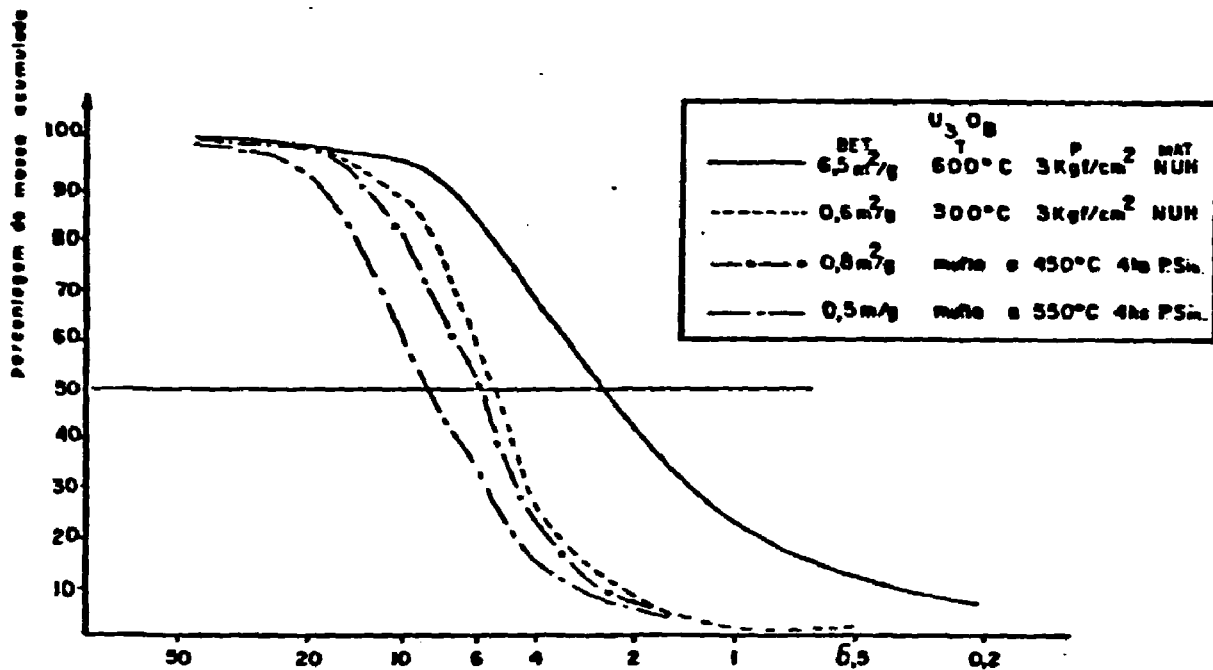


Figura 54 Comparação entre as distribuições de tamanhos de partículas de pó de U_3O_8 obtidas através da desnitração e da calcinação de pastilhas autorizadas

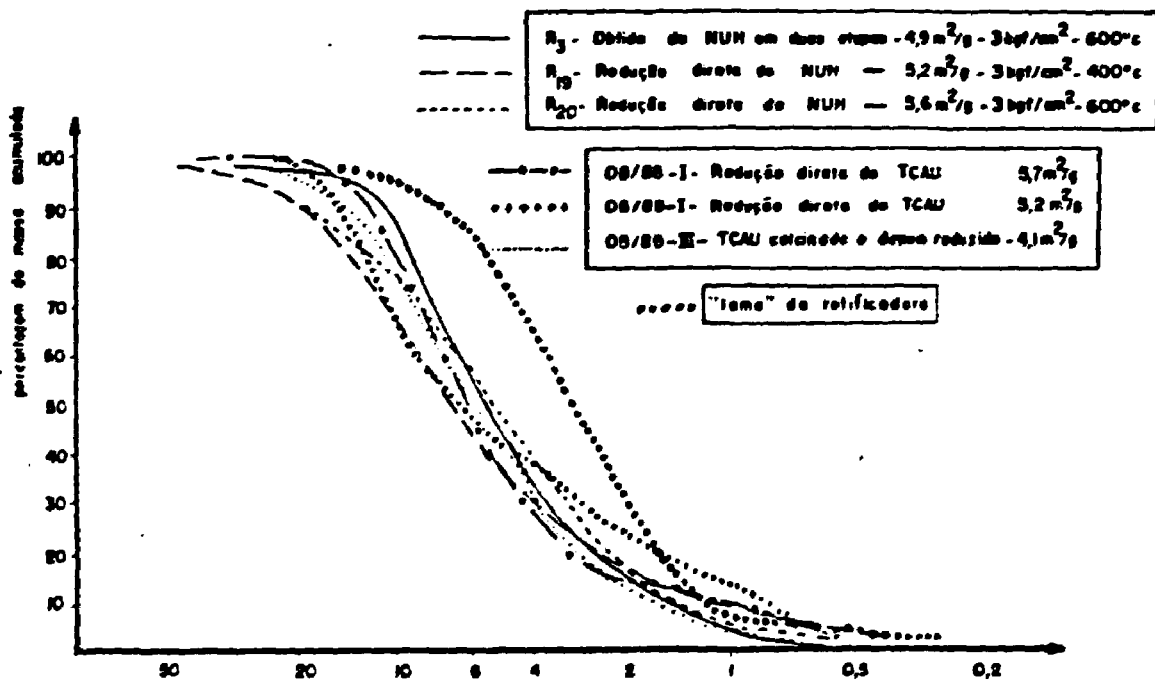


Figura 55 Comparação entre distribuições dos tamanhos de partículas para pó de UO_2 obtidas por meio de vários procedimentos

Os pós obtidos segundo esse procedimento de deanitração, cujas propriedades mais se aproximaram das desejadas, foram os produzidos nas temperaturas mais elevadas da região superior do forno. Quanto à pressão, ainda que o seu efeito tenha sido menos evidente, parece ser mais satisfatório o emprego de valores mais baixos.

As temperaturas mais baixas determinaram o aparecimento de UO_3 , identificado imediatamente após a retirada do material pela presença de um composto de cor alaranjada característica, e confirmada posteriormente através da difração de raios-x.

Ocorre também um aumento acentuado da aglomeração, decorrente da decomposição incompleta do NUH ao longo da trajetória de descida na câmara de reação. Dessa forma, a decomposição só termina na placa de distribuição de gases, com as gotículas se reagrupando e, ao se decomporem, provocarem o aparecimento de grandes aglomerados (alguns mm de diâmetro) de UO_3 . A temperaturas mais altas, a decomposição parece ocorrer principalmente no trajeto entre o bocal de pulverização e a placa de distribuição de gases, com as gotículas tendo a sua identidade preservada, ou seja, sem que se reagrupem. Dessa forma, a aglomeração é significativamente reduzida, assim como é eliminada a presença de UO_3 .

Aparentemente, a temperatura da região de nebulização ("spray") tem um efeito mais acentuado que a pressão na diminuição do tamanho de partícula e no aumento da área de superfície específica. Possivelmente, a temperaturas mais altas, com velocidades elevadas de transporte de calor para o interior das gotículas, a vaporização da água e a expansão dos gases gerados na decomposição do NUH, ocorrendo de maneira mais violenta, determinam a fragmentação das gotículas originalmente formadas no bocal. Esse mecanismo ocorre em detrimento de outros possíveis a temperaturas mais baixas, tais como a difusão e/ou a capilaridade, quando a forma original da gotícula tenderia a ser preservada.

A uma mesma temperatura, o aumento de pressão parece determinar uma diminuição no tamanho médio de partícula, sem que ocorra, contudo, um aumento na área de superfície específica. Os valores da densidade solta sofrem um acentuado decréscimo com o aumento da temperatura. Uma das razões dessa diminuição é o aumento substancial da porosidade (volume total de poros) das partículas com o aumento da temperatura de deanitração, como pode ser verificado na figura 56 e na tabela 6.

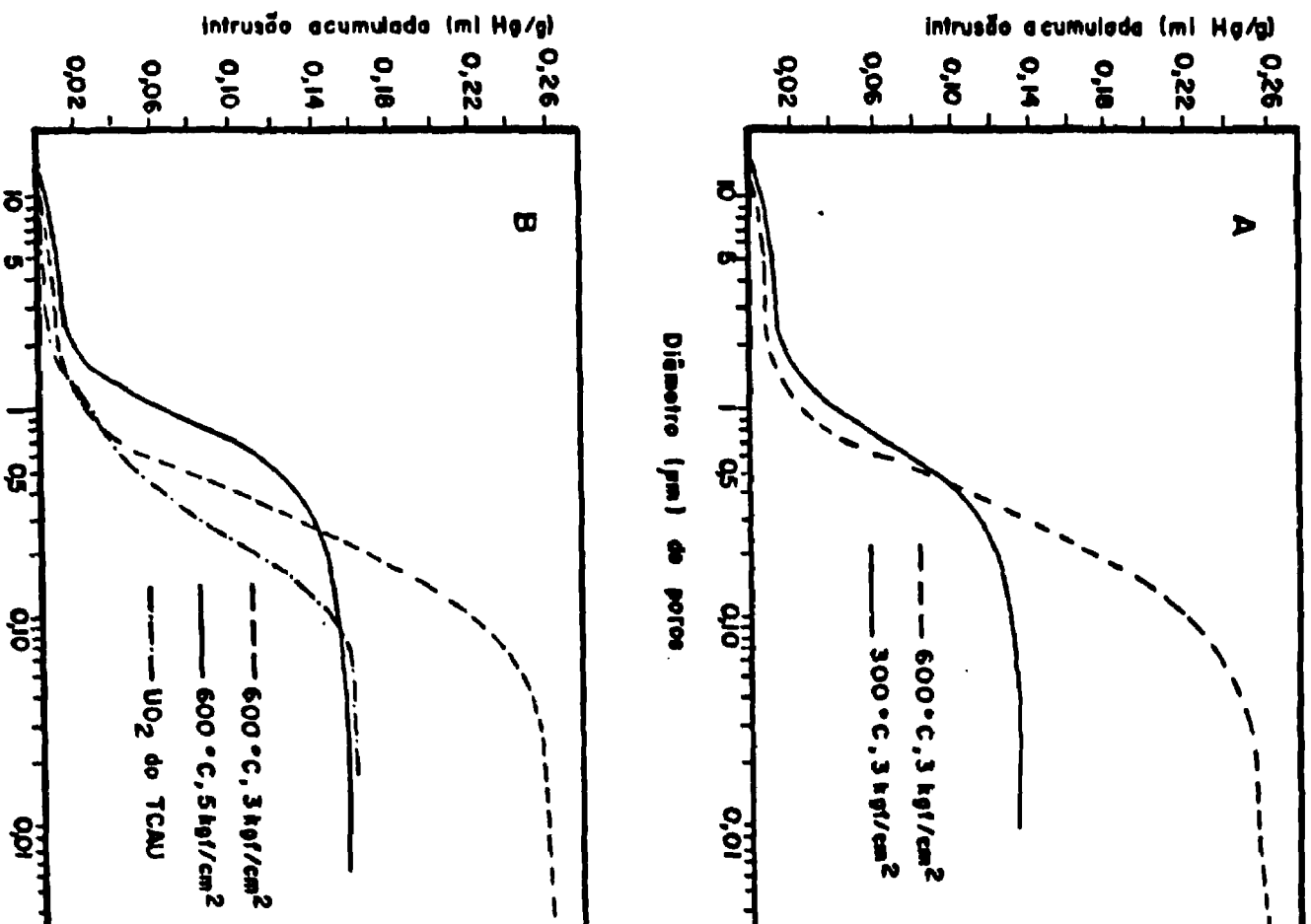


Figura 56: Distribuição dos tamanhos de poros para o UO₂ obtido em várias condições de P e T

O efeito da variação da pressão é menos pronunciado que o da variação da temperatura nos valores da densidade solta. A temperaturas baixas e pressões elevadas obtém-se os maiores valores de densidades soltas, devidos à aglomeração provocada nessas condições. Nesse caso, as maiores pressões proporcionam maiores energias cinéticas às gotículas que, ao percorrerem velozmente o comprimento da câmara de reação, apresentam um comportamento diferente em termos de transmissão de calor. Ocorre nessas condições, provavelmente, uma diminuição na velocidade de transmissão de calor para o interior da gotícula de NUH. Dessa forma, o material chega à placa porosa ainda com umidade, ocorrendo a decomposição em condições que permitem a formação de aglomerados de forma mais acentuada.

É significativo que pressões de atomização maiores, as quais deveriam determinar em princípio a obtenção dos menores tamanhos de gotículas, tenham determinado o aparecimento de quantidades de aglomerados maiores que as obtidas a pressões mais baixas. Contudo, parece óbvio que gotículas de tamanho diminuto, geradas por pressões mais altas, possam se reagrupar, quando não totalmente decompostas, ao chegarem à placa de distribuição de gases.

Também há indicações de que aglomerados podem ser formados a partir de partículas primárias muito pequenas. Estas partículas, as quais seriam resultantes de altas pressões combinadas com elevadas temperaturas na região de atomização, apresentariam originalmente áreas de superfície específica bastante elevadas. Nesse caso, a aglomeração ocorreria por mecanismos de sinterização, decorrente da elevada atividade desses pós. As evidências desse comportamento, ou seja, de partículas secundárias maiores serem formadas a partir de diminutas partículas primárias, parecem ser confirmadas pela observação da morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura. Ver as figuras 57 e 58.

A tabela 5 apresenta o efeito da pressão e da temperatura na distribuição dos tamanhos de partículas. A tabela 6 mostra o efeito da pressão e da temperatura sobre a densidade solta, densidade aparente, área de superfície específica e frações de poros abertos e fechados. Em ambos os casos, utilizaram-se os pós de UO_2 para a realização das análises, uma vez que esse é o material de interesse para o processo, o que permite uma comparação com os resultados do outro procedimento de desnitração e com resultados de outros processos descritos na bibliografia. De maneira geral, a fração de poros abertos diminui com a diminuição



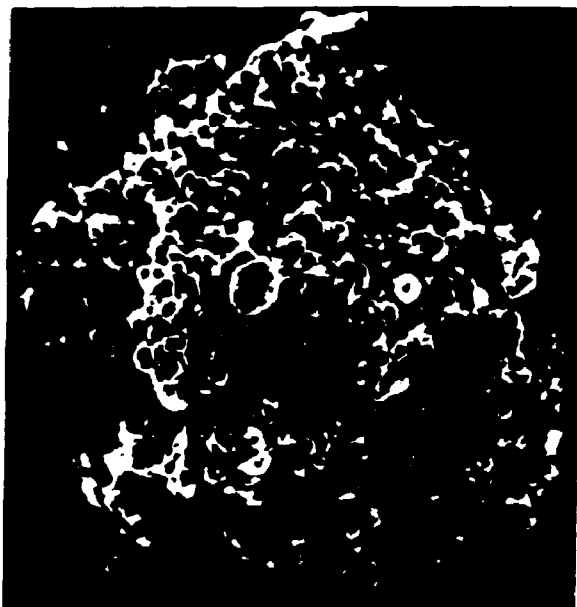
— 10 μm

3 kgf/cm² 300° C



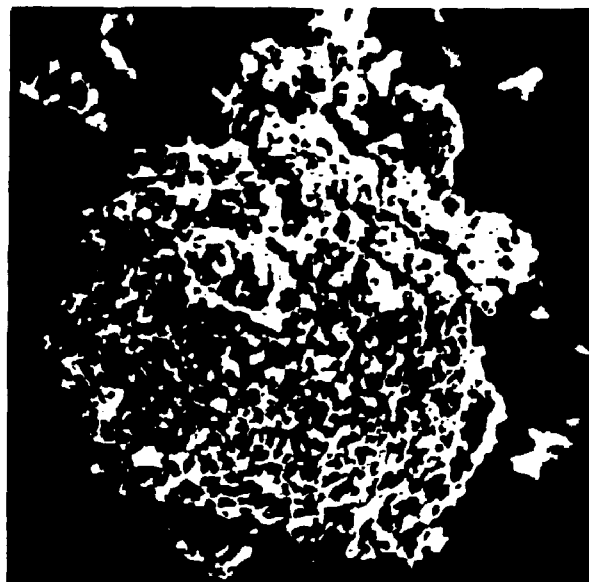
— 10 μm

3 kgf/cm² 600° C



— 10 μm

5 kgf/cm² 300° C



— 10 μm

5 kgf/cm² 600° C

Figura 57: MEV para pós de UO_2 resultantes da redução de pós de U_3O_8 obtidos em várias condições de P e T, provenientes da desnitração (procedimento 1)

da temperatura e com o aumento da pressão do gás de atomização. Observa-se, com o aumento da pressão, uma diminuição da área de superfície específica, acompanhando a diminuição da fração de poros abertos. Isso pode ser uma consequência da aglomeração devida à umidade ainda presente no material que chega à placa ou da aglomeração devida a uma atividade muito elevada das partículas primárias diminutas geradas a pressões elevadas.

Se um material muito ativo é produzido durante a fase de atomização, essa atividade pode não ser detetada nos produtos, já que esses pós apresentam uma tendência muito grande de formar aglomerados durante a permanência no leito, às custas de uma diminuição na área de superfície específica.

Poder-se-ia considerar a existência de dois mecanismos possíveis de agregação:

a- aglomeração decorrente do material atingir o leito com conteúdo de umidade bastante elevado, com formação de grande quantidade de aglomerados maiores que 20#;

b- aglomeração decorrente da elevada atividade inicial dos pós, devida à existência de partículas primárias de tamanho diminuto e, provavelmente, com áreas de superfície específica elevadas, formando-se partículas secundárias (ou aglomerados) acompanhadas de queda na área de superfície específica ainda no equipamento de desnitração.

Durante a fase seguinte de redução ocorreria uma continuação do mecanismo "b", embora a atmosfera redutora provoque um efeito menos acentuado na sinterização das partículas que o ar usado durante a desnitração.

A baixas temperaturas (faixa de 300 a 400 °C) na região do "spray" haveria tendência de formação de aglomerados do tipo "a", que geralmente se apresentam na forma de uma mistura de fases UO_3 e U_3O_8 . O aumento da pressão de atomização tende a aumentar a aglomeração devido à maior velocidade com que as gotículas de NUH se deslocam ao longo do tubo de reação. A altas temperaturas na região de atomização, a tendência é a predominância de aglomerados do tipo "b". Percebe-se, pelas fotos obtidas através de MEV, que o material é composto de partículas decorrentes da aglomeração de partículas primárias diminutas, as quais podem ser encontrados às vezes individualizadas (partículas "satélites"). Figuras 57 e 58.

A análise da influência da pressão e da temperatura nas propriedades dos pós obtidos fica prejudicada devido a aspectos ligados à permanência do material na placa porosa e aos efeitos

de transporte de calor para gotículas dotadas de elevadas energias cinéticas.

Outros parâmetros cuja variação merece um cuidadoso estudo para possibilitar uma melhor compreensão do fenômeno são a temperatura do leito, o tempo de permanência, as condições de agitação e a composição dos gases utilizados para esse fim.

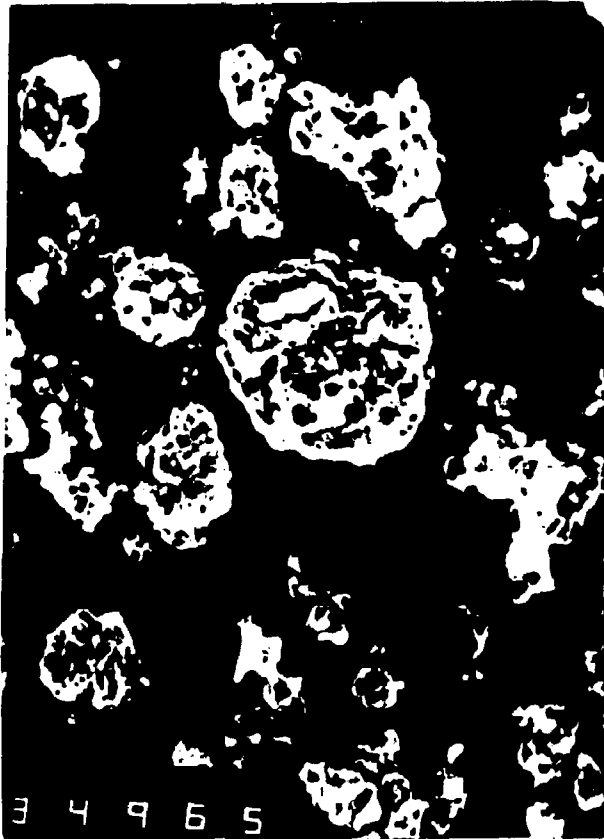
IV.3.2 Desnitração e redução no mesmo equipamento

Após os testes de desnitração acompanhados de redução do material obtido em outro equipamento, iniciaram-se os testes de um procedimento no qual o NUH era desnitrado com o uso de N_2 como gás de atomização e também como gás de fluidização, seguido de um período no qual a atomização era interrompida e a fluidização passava a ser realizada com $H_2 + N_2$ (75%-25% em volume, respectivamente), para a redução do material a UO_2 .

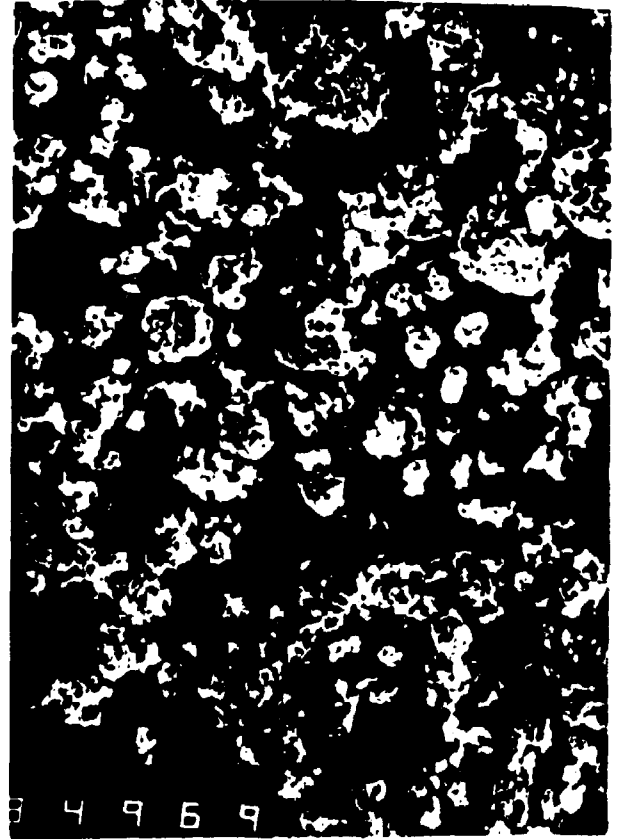
Inicialmente, o período de fluidização foi estabelecido em 30 minutos, por razões de economia de gás. Em função de problemas ligados à decomposição incompleta do material, com a presença de UO_3 em alguns dos pós obtidos, constatada posteriormente através da difração de raios-x, o período de tempo da fluidização foi elevado para 60 minutos. Sem dúvida, o problema está relacionado também com a perda de calor na região da válvula-gaveta, o que se constituiu em obstáculo quanto à faixa de variação das condições experimentais. O aumento do tempo de permanência do material no leito foi a maneira encontrada para compensar as temperaturas relativamente baixas (cerca de 500 °C) dessa região do forno.

Além da óbvia economia de etapas de manuseio e melhor controle de algumas variáveis de processo, como por exemplo a relação O/U, uma vez que a passivação do pó passou a ser executada após a etapa de fluidização, utilizando-se o N_2 durante o resfriamento para agitar os pós produzidos, o UO_2 obtido segundo esse procedimento apresentou propriedades significativamente mais adequadas à sua utilização no processo de fabricação de pastilhas. Pode-se observar nas figuras 59 e 60 que pós com tamanhos médios de partículas semelhantes aos obtidos no procedimento anterior (redução em outro equipamento) apresentaram áreas de superfície específica significativamente mais elevadas, com pós obtidos em algumas condições mostrando-se muito semelhantes, nesses aspectos, aos obtidos da decomposição do TCAU.

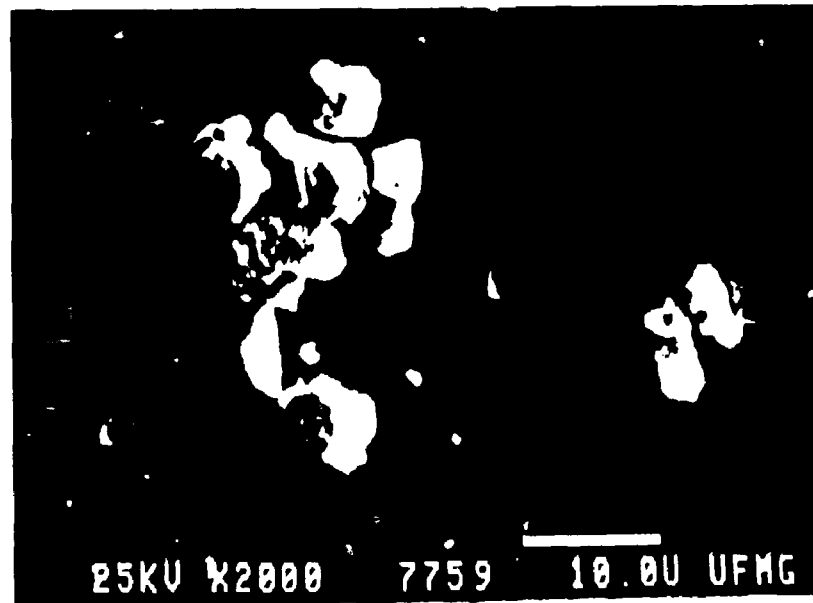
Em termos de densidade solta e escoabilidade, os pós reduzidos diretamente nas alifas



UO₂ Lote R 20
1000 X



UO₂ Lote R 20
300 X



UO₂ do TCAU
2000 X

Figura 58 : MEV de pós de UO₂ obtidos da desnitração (pelo procedimento 2) acima e pó ex-TCAU abaixo

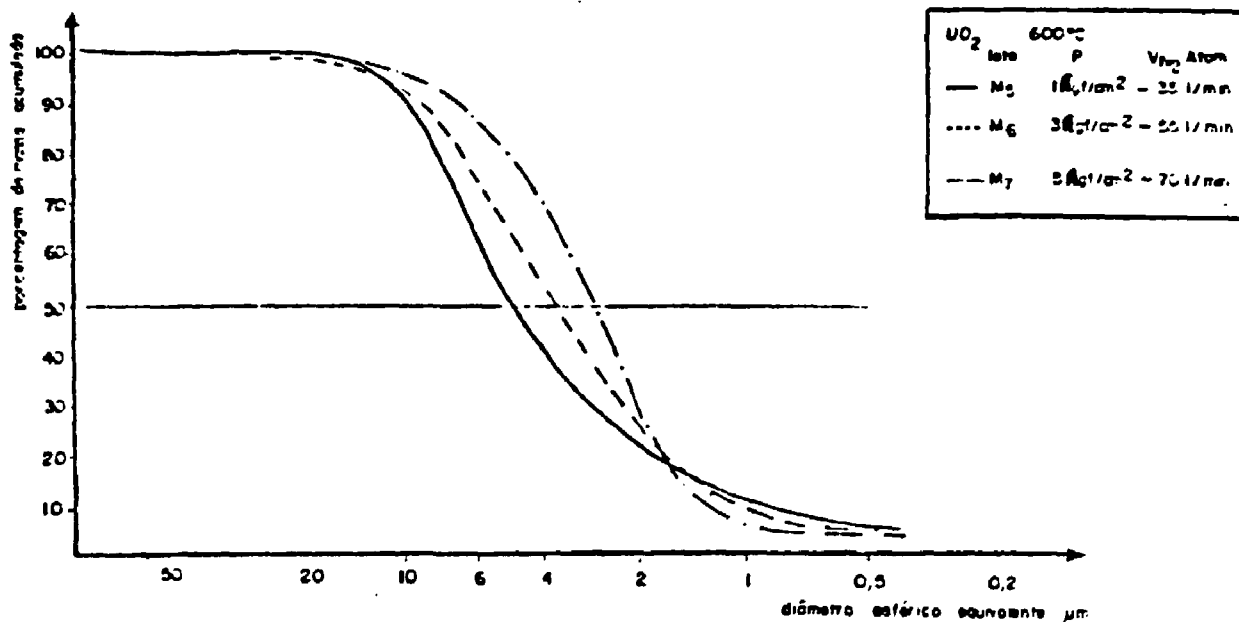


Figura 59 - Influência da vazão/pressão do N₂ de atomização na distribuição dos tamanhos de partículas de UO₂ de (A) atomizadas e reduzidas diretamente (procedimento 2)

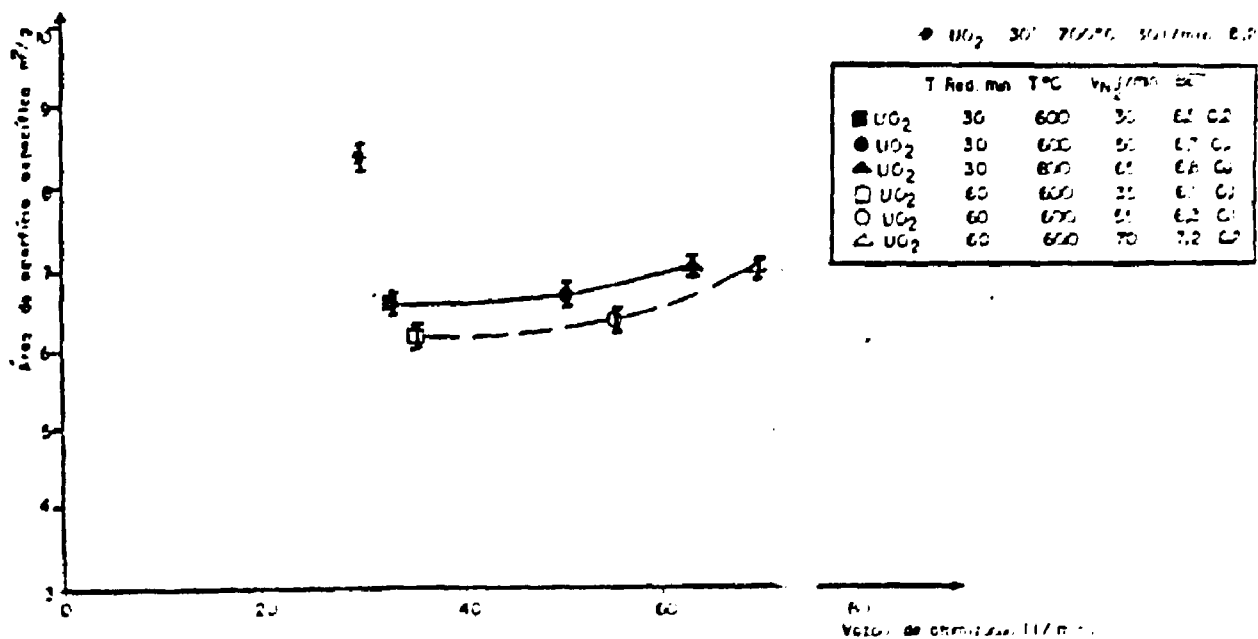


Figura 60 - Área de superfície específica dos pós de UO₂ a partir de (A) atomizadas e reduzidas diretamente (procedimento 2) para 20 e 60' de tempo de redução, a 600 e a 700°C e

obtidos na decomposição e redução realizadas em etapas distintas. Basicamente, a densidade solta dos pós obtidos é baixa em relação aos ex-TCAU (1,7 a 1,9 g/cm³), como pode ser constatado na figura 61. A escoabilidade parece ser superior à dos pós provenientes do TCAU, principalmente se observarmos que estamos comparando pós com densidades soltas bem mais baixas (da ordem de 0,7 a 1,5 g/cm³).

De maneira geral, a diminuição da temperatura da região superior do forno provocou aumento na aglomeração, assim como acentuou significativamente a presença de material não reduzido a UO₂ no produto final, ou seja, constata-se visualmente a existência de UO₃, pela cor alaranjada de parcelas do material produzido, confirmada posteriormente pela difração de raios-x. Inicialmente, estavam previstos testes com temperaturas na região de atomização de 600 e 300 °C, com variação da pressão/vazão do gás de atomização em cada uma destas condições. Foi realizado um teste adicional a 700 °C, para uma única vazão de gás de atomização. Os testes realizados em temperaturas mais baixas foram interrompidos em virtude do insucesso das primeiras tentativas. Para que estes testes tenham continuidade é necessário solucionar os problemas de perda de calor na região da placa de distribuição de gases, decorrentes da válvula-gaveta utilizada. Esses problemas devem ser solucionados com o emprego da válvula plana, que se encontra em fabricação, e com o novo arranjo dos componentes do equipamento.

Basicamente, investigou-se a influência da vazão do gás de atomização nas propriedades dos pós provenientes da desnitração. A vazão está vinculada à pressão do gás e à geometria do bico, sendo que esta última não variou. Optou-se pela ênfase no controle da vazão do gás, e não no controle da pressão. A experiência adquirida no primeiro procedimento, ou seja, desnitração/redução em etapas distintas, demonstrou que podia ser exercido um controle mais efetivo quando era exercido um monitoramento da vazão, já que pequenas obstruções do bico alteravam a vazão do gás, sem que fossem identificadas alterações na pressão. Além disso, procurou-se reduzir o número de testes, já que havia um considerável número de informações do procedimento anterior. Além disso, eram necessários muitos ensaios de caracterização para cada pó produzido, demandando tempo muito longo até que se obtivessem as informações necessárias para prosseguimento dos testes que forneceriam um dado fundamental em termos de qualidade dos pós, ou seja, a sinterização e determinação da densidade das pastilhas produzidas a partir desses pós.

Neste procedimento, a elevação da vazão/pressão de

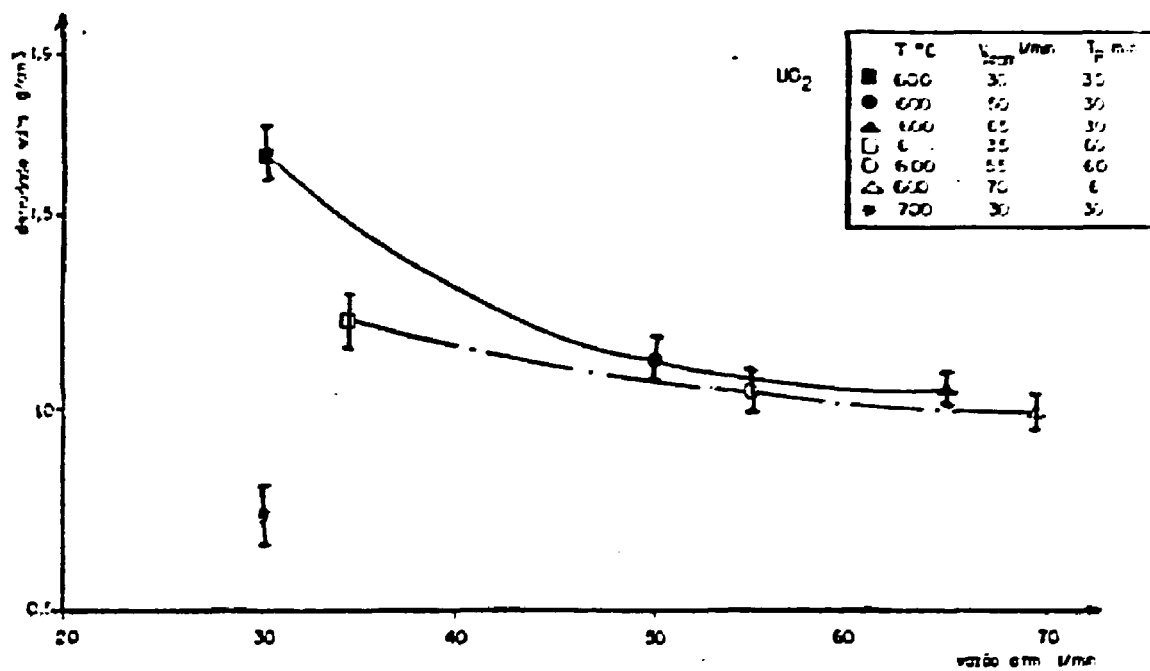


Figura E1: Influência da velocidade de atomização e do tempo de redução na densidade dos pós de UO₂ (série 2) para T = 600 °C. Observa-se também um resultado anômalo para 700 °C.

um aumento na área de superfície específica, ainda que pouco acentuada, assim como uma diminuição nos valores da densidade solta. O aumento no tempo de fluidização de 30 para 60 minutos determinou uma queda nos valores da área de superfície específica, como pode ser visto na figura 60.

Deve ser feita uma ressalva quanto aos resultados das áreas de superfície específica, uma vez que em alguns pós foi acusada a presença de UO_3 . Contudo, os resultados fornecem uma indicação razoável da influência de determinados parâmetros, principalmente ao se considerar as limitações existentes no início do desenvolvimento de um processo. A figura 62 apresenta o resultado de uma análise de difratometria para dois pós, sendo um constituído principalmente por UO_3 (desnit. a $300\text{ }^\circ\text{C}$) e outro pó cujo difratograma apresentou apenas UO_2 (desnit. a $600\text{ }^\circ\text{C}$). O difratograma serviu como critério fundamental para a escolha dos pós para continuidade do trabalho, ou seja, a fabricação de pastilhas a partir dos pós atomizados.

Dentre os pós produzidos através da desnitração do NUH e redução no próprio equipamento, foram escolhidas duas condições para prosseguimento dos testes. O critério de escolha foi a semelhança de propriedades com pós de UO_2 provenientes da decomposição do TCAU. Foram descartadas as condições para as quais os respectivos produtos apresentaram UO_3 . Foram fabricadas pastilhas constituídas por 100 % de cada um desses pós, denominados M5 e M6. Foram fabricadas também pastilhas a partir de misturas desses pós com um pó de UO_2 resultante da decomposição do TCAU. Essas misturas foram constituídas de 5, 10 e 50 % em peso de pó da desnitração com relação ao pó ex-TCAU. Foram fabricadas, também, pastilhas com 100 % de pó ex-TCAU, pastilhas com 100 % do pó M5 précompactado e 100 % do pó M6 com o uso de uma pressão de compactação de $3,5 \times 10^8\text{ Pa}$ ($3,5\text{ tf/cm}^2$). Para todas as demais condições foi utilizada uma carga de $3,0 \times 10^8\text{ Pa}$ ($3,0\text{ tf/cm}^2$). Não foram utilizados aglomerantes nem lubrificantes no pó. Para lubrificação das matrizes utilizou-se uma suspensão de 5 % em peso de estearato de zinco em acetona. Portanto, os 2 pós de UO_2 provenientes da desnitração e o pó de UO_2 proveniente da decomposição do TCAU, combinados conforme as condições descritas acima, deram origem a 11 lotes de pastilhas. Os resultados das densidades geométricas das pastilhas a verde são apresentadas na tabela 7.

A sinterização das pastilhas foi realizada em

Tabela 7 : Resultados das densidades a verde, densidades sinterizada e fração em volume da porosidade total e dos poros abertos.

Lote	$\rho_{\text{CON}}^{\text{I}}$ tf/cm ²	DU g/cm ³	DU %DT	N ^o de past.	DS g/cm ³	DS %DT	Porosidade Total(%Vn)	Porosidade Aberta(%PI)
M5-100%	3	4,86 ±0,05	44,4 ±0,5	6	10,32 ±0,04	94,25 ±0,44	5,75 ±0,44	6,74 ±1,97
M5- 5%	3	5,33 ±0,07	48,6 ±0,6	5	10,23 ±0,07	93,31 ±0,62	6,69 ±0,62	1,65 ±2,29
M5- 10%	3	5,35 ±0,05	48,9 ±0,5	5	10,20 ±0,03	93,70 ±0,27	6,21 ±0,27	3,00 ±2,17
M5- 50%	3	4,93 ±0,12	45,0 ±1,1	5	10,22 ±0,04	93,24 ±0,32	6,76 ±0,32	2,21 ±1,55
M6-100%	3	4,84 ±0,07	44,2 ±0,6	5	10,27 ±0,04	93,73 ±0,36	6,27 ±0,36	6,02 ±3,23
M6- 5%	3	5,43 ±0,05	49,6 ±0,5	5	10,20 ±0,04	93,70 ±0,36	6,22 ±0,36	2,64 ±2,26
M6- 10%	3	5,29 ±0,12	48,3 ±1,1	5	10,29 ±0,03	93,92 ±0,31	6,00 ±0,31	3,07 ±2,55
M6- 50%	3	5,09 ±0,05	46,4 ±0,4	5	10,19 ±0,05	93,00 ±0,46	7,00 ±0,46	2,00 ±1,99
M5-100% (FAICOM)	3	5,23 ±0,06	47,5 ±0,0	4	10,42 ±0,10	95,03 ±0,92	4,97 ±0,92	10,02±5,16
M5-100% (CARGA)	3,5	5,00 ±0,06	46,3 ±0,6	4	10,36 ±0,07	94,50 ±0,62	5,50 ±0,62	2,52 ±2,75
ICAU-100%	3	5,40 ±0,03	49,5 ±0,6	5	10,30 ±0,02	93,97 ±0,19	6,03 ±0,19	0,14 ±0,30

Obs.: DU=densidade a verde; DS=densidade sinterizada; Vn=volume aparente, ou seja, $V_{\text{PARTI SÓLIDA}} + V_{\text{POROS TICHADOS}} + V_{\text{POROS ABERTOS}}$; PI=porosidade total. As pastilhas foram compactadas em matriz de 10,76 mm de H e prensa hidr. O complemento para obter-se 100% nos lotes M5 e M6 foi constituído pelo mesmo pó ex-ICAU utilizado no teste com 100% ICAU.

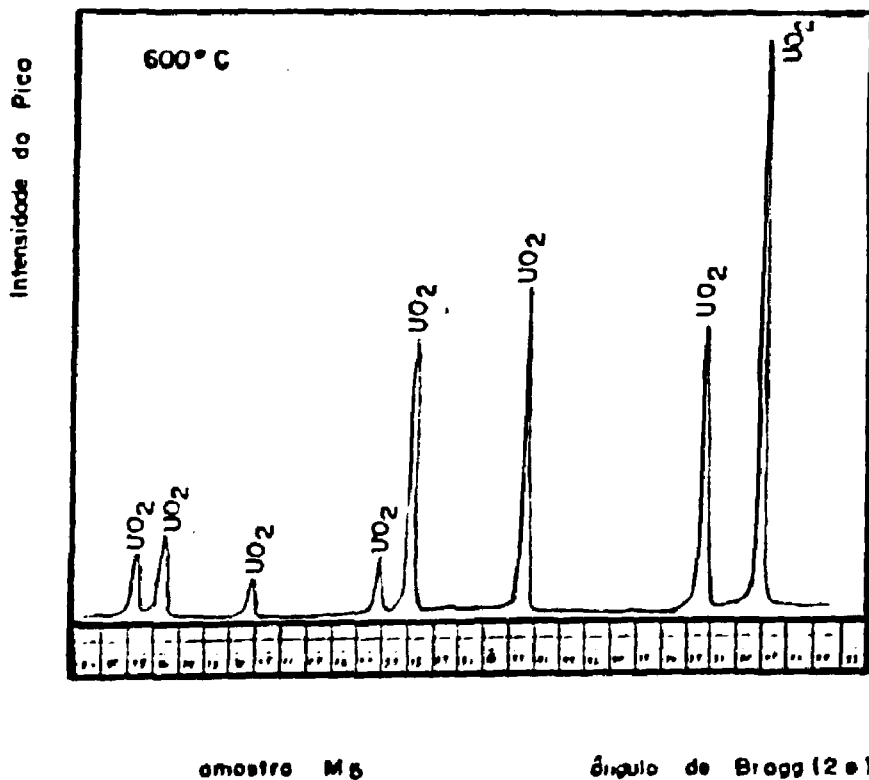
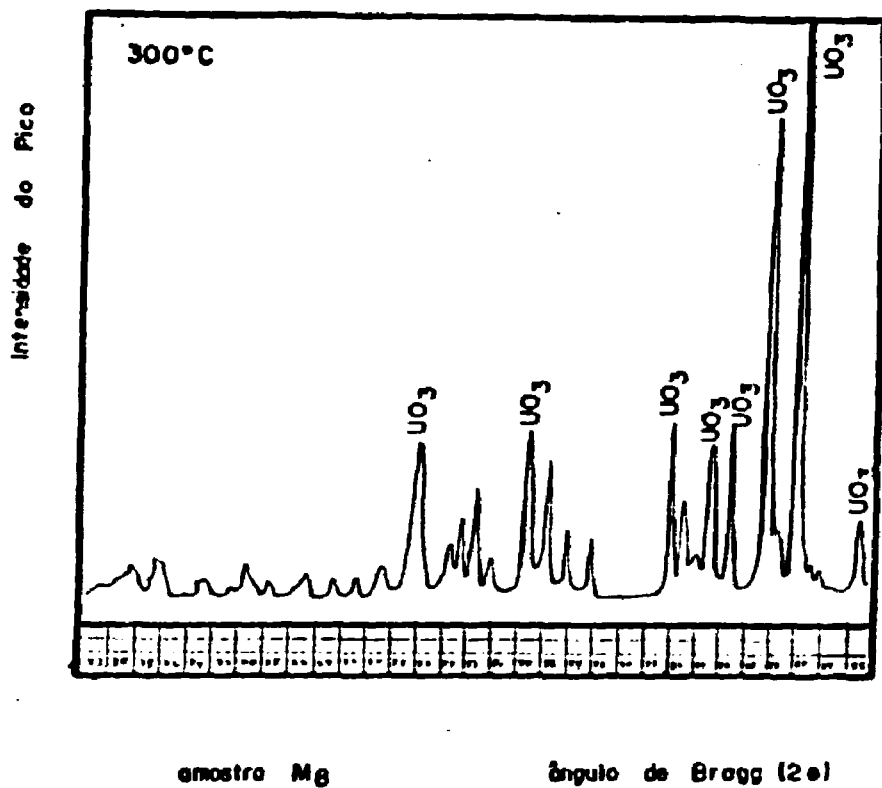


Figura 62: Difractogramas mostrando pós de UO₂ puro M₅ (arizka) desn. 600°C e pó constituído principalmente por ²³⁸UO₃·M₈ (actina) desn. 300°C

condições analisadas. As densidades hidrostáticas das pastilhas sinterizadas, obtidas por imersão em xilol, bem como as respectivas frações de porosidade aberta e fechada, encontram-se sumarizadas na tabela 7.

Os objetivos destes testes foram:

- avaliar a reatividade dos pós puros resultantes da desnitração;
- avaliar a influência da adição desses pós ao pó ex-TCAU, em termos de reatividade.

A reatividade foi avaliada em termos de densidades atingidas pelas pastilhas sinterizadas, constatando-se valores superiores a 94 % da DT, para pastilhas fabricadas com pós puros provenientes da desnitração.

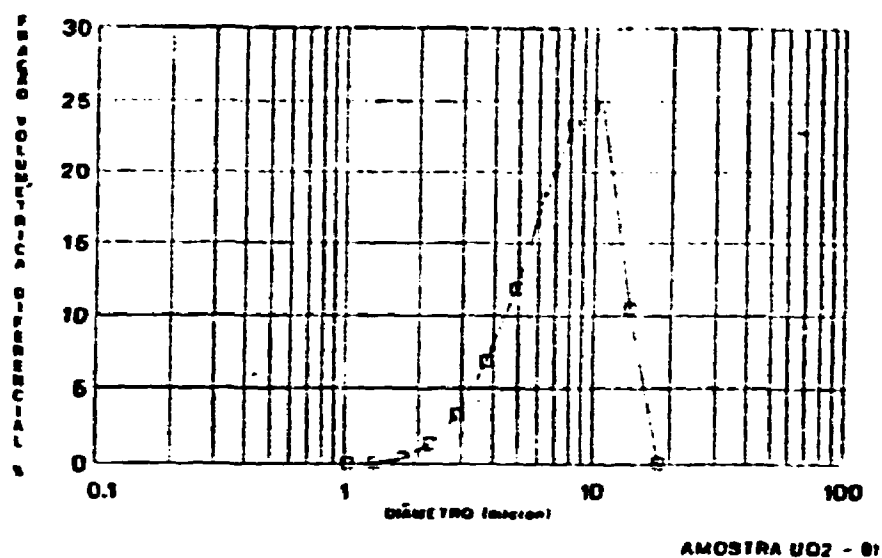
Os resultados das frações em volume da porosidade total e dos poros abertos podem ser vistos na tabela 7. A fração em volume dos poros fechados pode ser obtida facilmente pela subtração do valor da fração relativa aos poros abertos da porosidade total.

As figuras 63 e 64 apresentam as distribuições de tamanhos de grãos e de tamanhos de poros para pastilhas obtidas a partir de pós da desnitração (100 % do lote M5) e ex-TCAU (100 % do lote 03/89-III). Observa-se uma semelhança grande entre as duas situações, mesmo tendo sido comparadas duas situações extremas, ou seja, pastilhas constituídas por pós puros oriundos da desnitração e pós puros oriundos da decomposição do TCAU. Cabe lembrar que, segundo os objetivos deste trabalho, os pós da desnitração seriam utilizados na forma de adições ao pó ex-TCAU. Essa forma de recuperação de rejeitos do processo de produção de pastilhas, portanto, não excederia o percentual comum de defeitos de fabricação, ou seja, cerca de 10 % da massa processada.

As microestruturas das pastilhas dos lotes 100 % M5 e 100 % ex-TCAU podem ser vistas na figura 65. Já a figura 66 apresenta algumas pastilhas fabricadas com pós provenientes da desnitração.

Finalmente, é interessante fazer alguns comentários com relação a algumas características químicas dos pós obtidos via desnitração. Os teores de impurezas metálicas diminuíram ao longo dos testes. Inicialmente, apresentavam-se relativamente altos. Contudo, nos últimos testes atingiram valores totalmente satisfatórios, como pode ser visto na tabela 8.

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃOS



DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃOS

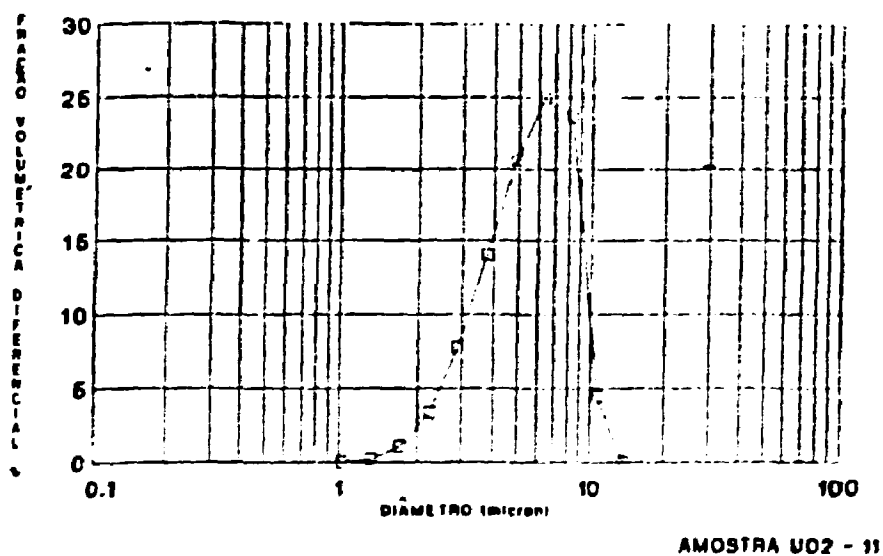
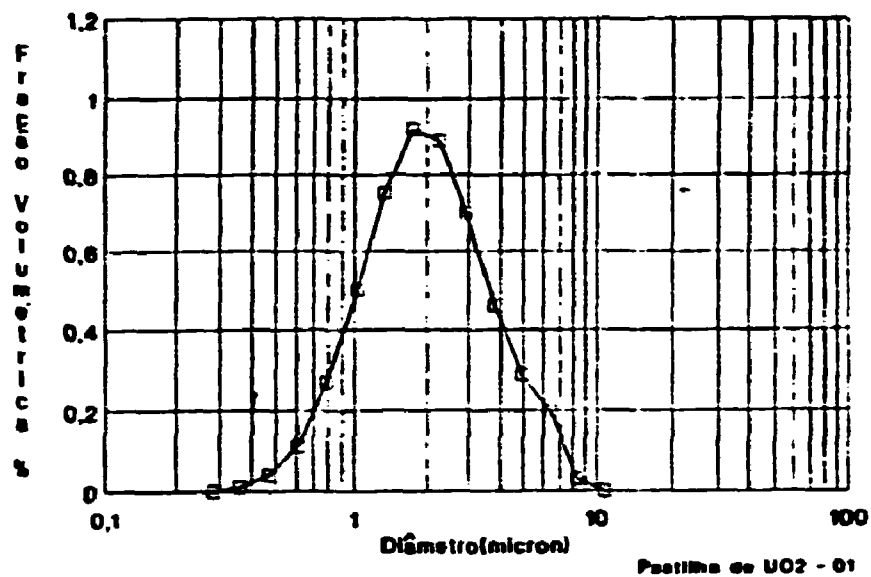


Figura 63: Distribuição dos tamanhos de grãos para pastilhas sintetizadas fabricadas de pós da desnitração (01) e ex-TCAU (11)

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE POROS



DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE POROS

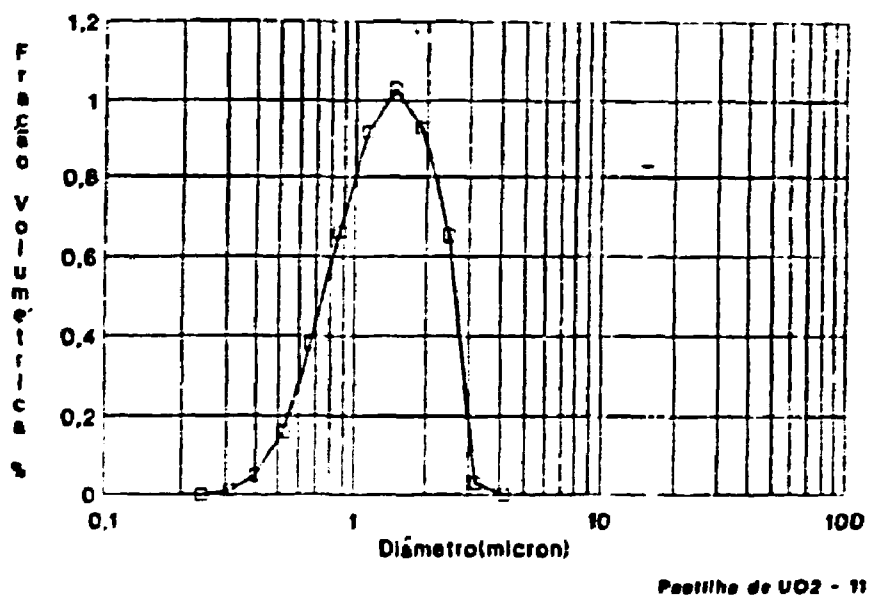
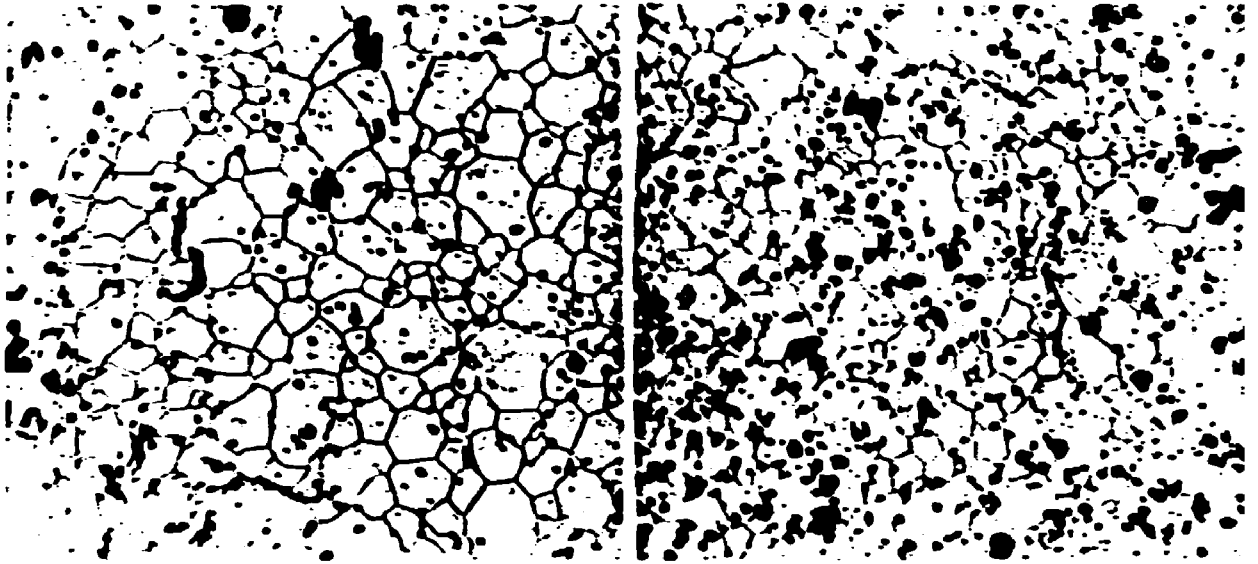


Figura 64: Distribuição dos tamanhos de poros para pastilhas sinterizadas fabricadas de pós do desnitroço (01) e ex-TCAU (11)



**Figura 65: Microestrutura de pastilhas sinterizadas: à esquerda Lote M₅, à direita ex - TCAU
aumento 1000 X**

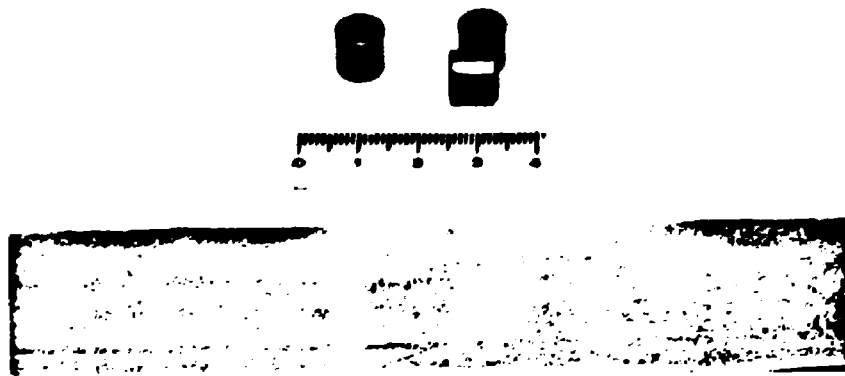


Figura 66: pastilhas fabricadas a partir de pós provenientes da desnitração (M₅)

Tabela 8: teores das principais impurezas metálicas para pós de UO_2 dos lotes M5, M6 e ex-TCAU

Lote	M5	M6	ex-TCAU
Elemento ($\mu\text{g}/\text{g}$)			
Fe	124	66	66
Cr	33	14	33
Ni	24	18	6
Zn	50	50	10
Si	25	25	20
Al	14	14	14
Mn	12	6	2
Mg	30	30	30
Cu	>100	>100	5

As relações oxigênio/urânio (O/U) mantiveram-se em torno de 2,15, exceto nos pós que acusaram redução incompleta do material. A elevação da relação O/U, e a conseqüente passivação dos pós, foi obtida através da agitação dos pós depois da redução por meio de um fluxo de nitrogênio comercial, durante 1 hora e a temperaturas da ordem de 500 °C. Para esses pós, o urânio total nas amostra manteve-se entre 86 e 87 % em peso. Os resultados podem ser vistos na tabela 9, estando na faixa de valores típicos encontrados para os pós de UO_2 ex-TCAU.

Tabela 9: Relação O/U e U total para pós de UO_2 obtidos por desnitração e ex-TCAU.

Lote	Relação O/U	U_{total} (% em peso)
M5	2,13	86,9
M6	2,14	86,8
TCAU	2,12	87,0

Para que as propriedades dos pós da desnitração possam ser melhor avaliadas, é apresentada a tabela 10, com um resumo das principais propriedades físicas para alguns processos de produção de UO_2 .

Tab.10-Propriedades dos pós de UO_2 p/vários proces.

Processo	BET (m^2/g)	Densidade solta (g/cm^3)	Tam. médio de partícula μm
Desnitração a UO_3 , Red. c/ H_2	0,5	2,77	10
Desnitração a UO_3 , re- dução em leito fluidiza- do c/ H_2	2,8	4,19	150 - 200
Desnitração sob chama direta	2,6	2,6	0,5 a 10
DUA obtido do NH_4OH redução dir. com H_2	3,4	0,83	—
DUA - obtido do NH_3 redução dir. com H_2	3,7	1,79	—
IDR	2-3	0,7-1,0	2,5
TCAU - dados de proc. do IPEN	4 a 7	1,6-1,9	5 a 9
MDD	7	1,0	2,5
NITROX	6	1,7	—
MWD	4	2	0,5
Critérios propostos por HAAS	6 a 4	—	4 a 3
Processo de atomiz. do NUH, em desenv.	4 a 6	0,7 a 1,2	4 a 6

Capítulo V- Conclusões

A técnica em estudo apresentou resultados bastante satisfatórios quanto à qualidade dos produtos obtidos, seja pelas propriedades dos pós: área de superfície específica, distribuição dos tamanhos de partículas, morfologia, compactabilidade, composição química; seja pelas propriedades e características das pastilhas: densidade sinterizada, microestrutura, distribuição de tamanhos de grãos e de poros. Os resultados indicam que o processo pode ser adotado como método para reciclar rejeitos do processo de produção de pastilhas. Além disso, os resultados, contrariando o afirmado na literatura/20,55/, ou seja: " que a desnitração térmica simples não proporciona a obtenção de pós com atividade cerâmica adequada à produção de pastilhas combustíveis, a não ser com intensa moagem"; mostraram que a atomização e o leito agitado por meio de gases, combinados com aquecimento resistivo, tornam possível a adoção da desnitração térmica como método de produção de pós ativos.

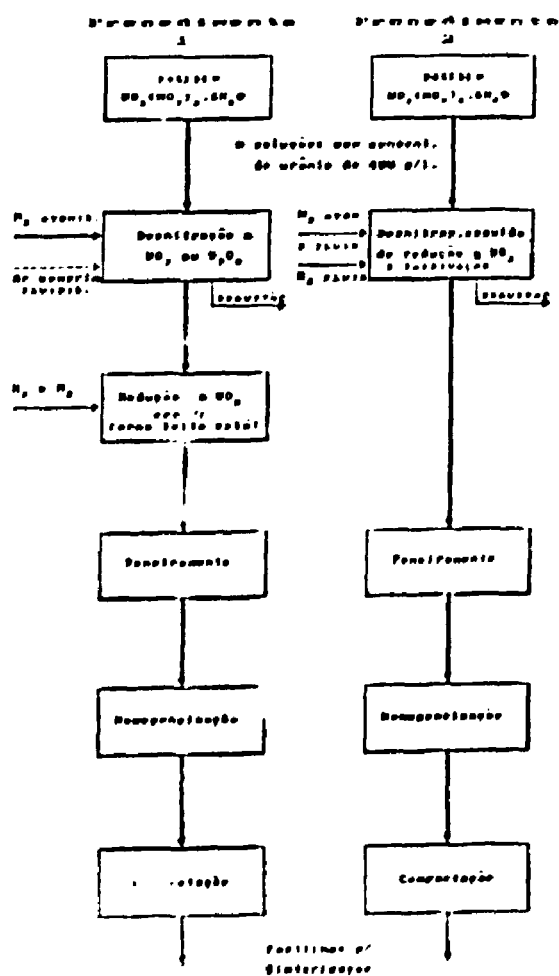
Os resultados também mostraram que é possível realizar um controle bastante efetivo nas propriedades dos pós através da variação de parâmetros como temperatura e vazão dos gases de atomização, entre outros. A variação destes parâmetros permitiu a otimização das propriedades dos pós, aproximando-as das propriedades do UO₂ ex-TCAU, de acordo com os objetivos primordiais deste trabalho.

Sem dúvida, o desenvolvimento de um processo é algo bastante dinâmico, e dificilmente pode-se considerar que o mesmo esteja completamente concluído. Durante a execução de determinada fase surgem, inevitavelmente, idéias para aprimoramento do equipamento/procedimentos, que demandam um novo ciclo de construção de componentes, montagem, testes operacionais e caracterização dos produtos. Esse ciclo é relativamente demorado. Contudo, o principal objetivo foi alcançado: demonstrar a viabilidade técnica de um processo alternativo de produção de pós que evitasse a geração de rejeitos líquidos. A técnica e o equipamento utilizados podem inclusive ser uma alternativa para o tratamento de rejeitos líquidos de elevada atividade, para transformação dos mesmos em material sólido, de estocagem mais simples e segura. Um exemplo destes materiais seriam os efluentes do reprocessamento.

O aço inoxidável 304L, utilizado como material construtivo, devido ao seu baixo custo relativo e razoáveis propriedades, adequado portanto a um desenvolvimento inicial, poderia ser substituído por materiais mais sofisticados, os quais

apresentariam melhor desempenho, em termos de introdução de contaminações nos produtos. Um exemplo destes materiais seria o Incoloy (38 a 46 % Ni, 37 a 42 % de Fe, 19 a 23 % de Cr, 2,5 a 3,5 de Mo, 1,5 a 3,0 de Cu) ou o Inconel /127/. Contudo, os teores dos elementos metálicos subiram relativamente pouco, e não constituiriam problema com relação às especificações normalmente adotadas para pastilhas de emprego em reatores a água pressurizada, principalmente se considerarmos que os pós da desnitração seriam diluídos no pó matriz.

A água de lavagem de gases apresenta concentr. de urânio de cerca de 1,5 g/l e uma concentração de ácido nítrico de cerca de 1 molar (após um período de cerca de 30 horas de operação, no qual foram decompostos aproximadamente 30 litros de NUH com concentração de urânio de 400 g/l). Através de técnicas adequadas, o ácido poderia ser recuperado, assim como a solução contendo urânio poderia ser reintroduzida no processo como novo NUH, em caso de operação rotineira. A figura 67 apresenta esquematicamente as operações dos dois procedimentos de desnitração desenvolvidos.



Esquema simplificado dos procedimentos de desnitração de UO_2 por N_2 e O_2 .

Figura 67

Sugestões para trabalhos futuros

- Poder-se-ia investigar o potencial de aplicação do processo na produção de óxidos mistos, tais como: $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ (usando o óxido de cério para simulação), e $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$.

- A adição de determinados dopantes para aumentar a reatividade dos pós produzidos, como por exemplo ácido sulfúrico para o UO_2 e o hidróxido de alumínio para os óxidos mistos com gadolína.

- Como método alternativo à precipitação na obtenção de outros óxidos de interesse nuclear ou cerâmico.

- Investigar outros arranjos do equipamento e/ou sistemas mais complexos, tais como: atomização com o uso de bocais ultrasônicos e/ou aquecimento por microondas.

Referências bibliográficas

- 1 Graves Jr., H.W.: Nuclear Fuel Management, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 2 Knief, R.A.: Nuclear Energy Technology - Theory and Practice of Commercial Nuclear Power, Hemisphere Publishing Corporation, USA, 1981.
- 3 Cooper, A.R.: Chemical Processing in the Atomic Energy Industry, Iliffe Books Ltd., London, 1964.
- 4 Pigford, T.H.: Fuel Cycle Alternatives for Nuclear Power Reactors, Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol. 16, No. 1, 1977, p. 75-81.
- 5 Marshall, W.: Nuclear Power Technology. Volume 2 - Fuel Cycle Clarendon Press - Oxford, G.B., 1985.
- 6 Glasstone, Samuel and Sesonske, Alexander: Nuclear Reactor Engineering, Third Edition, van Nostrand Reinhold Company, New York, 1980.
- 7 Grupo de Estudo da Política de Energia Nuclear (EUA): Relatório: Energia Nuclear. Problemas e Opções Editora Cultrix, S.Paulo, 1983.
- 8 Silvenoinen, P.: Reactor Core Fuel Management, Pergamon Press, 1976
- 9 Murray, R.L.: Introduction to Nuclear Engineering, Second Edition, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.Y., U.S., 1961.
- 10 Hardy, C.J.: The Chemistry of Uranium Milling, Radiochimica Acta No. 25, 1978, p.135-138.
- 11 Naylor, A., Ellis, J.F., and Watson, R.H.: Chemical Aspects of Nuclear Fuel Fabrication Process, J. Chem. Tech. Biotechnol., No. 36, 1986. p.162-168.

- 12 Baba, S.: Operação de uma Unidade Semi-Industrial de Produção de UO_2 . Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP, 1982.
- 13 Perez, A.: From Uranium Concentrate to Hexafluoride. Nuclear Europe, No. 10, 1982.
- 14 Ruch, W.C.; Peterson, D.A.; Gaskill, E.A. and Tepp, H.G.: Production of Pure Uranium Hexafluoride from Ore Concentrates. Chemical Engineering Progress Symposium Series, Nuclear Engineering No. 28, Vol. 56.
- 15 Aimone, J.V. and.; Canales, H.O.: Enriquecimiento de Urânio. Comision Chilena de Energia Nuclear, Nucleotécnica año 9 No. 17, octubre 1989.
- 16 Bacher, W. and Jacob, E.: Uranhexafluorid - Chemie und Technologie eines Grundstoffs des nuklearen Brennstoff-Kreislaufes. Chemiker-Zeitung, 106. Jahrgang 1982 Nr.3.
- 17 Patton, F.S.; Googin, J.M.; Griffith, W.L.: Enriched Uranium Processing, Pergamon Press, New York, 1963.
- 18 Freundlich, A.; Hedley, D.: The World Nuclear Handbook, First Edition, Euromonitor Publications Ltd., London, 1988.
- 19 Duderstadt, J.J.; Kikuchi, C.: Nuclear Power - Technology on Trial, The University of Michigan Press, U.S., 1979.
- 20 Haas, Paul A.: A Comparison of Process for the Conversion of Uranyl Nitrate into Ceramic-Grade UO_2 , Nuclear Technology, vol.81, June 1988.
- 21 Lerch, R.E.; Norman, R.E.: Nuclear Fuel Conversion and Fabrication Chemistry, Radiochimica Acta 36, 1984, p.75-88.
- 22 Assman, H.: Überblick über Zusammenhänge zwischen LWR-Brennstoff Eigenschaften und Verfahrensabläufen bei der Brennstoffproduktion. Journal of Nuclear Materials 106, 1982, p.15-34.

- 23 Assman, H.; Dörr, W.; Peehs, M.: Oxide Fuels with Controlled Microstructure, Journal of the American Ceramic Society, vol.67, No. 9, Sept. 1984.
- 24 Dörr, W.; Maier, G.; Peehs, M.: Einstellung und Charakterisierung der Strukturgrößen von LWR-Brennstoff, Journal of Nuclear Materials 106, 1982, p. 61-68.
- 25 Peterson, S.; Wymer, R.G.: Chemistry in Nuclear Technology, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, 1965.
- 26 Assman, H. and Mathieu, V.: Technology and In-Reactor Performance of UO₂ Fuel from the AUC Powder Process, 78th Annual Meeting of American Ceramic Society, Cincinnati, Ohio, USA, May, 1976.
- 27 Banerjee, S.; Critoph, E.; Hart, R.G.: Thorium as a Nuclear Fuel for CANDU Reactors, Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.53, June 1975.
- 28 Veeder, J.; Donnelly, J.V.: CANDU - The Versatile Option, Trans. American Nuclear Society No. 40, 1982, p. 172-176.
- 29 Kasten, P.R.; Dahlberg, R.C.; Wymer R.G.: The Thorium Fuel Cycle - A Nuclear Strategy and Fuel Recycle Technology, Trans. American Nuclear Society V.29, 1978.
- 30 Ribas, A.G.S.: Tecnologia de Preparação de UO₂ Apropriado para Conversão a UF₄, Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1973.
- 31 Brandberg, S.G.: The Conversion of Uranium Hexafluoride to Uranium Dioxide, Nuclear Technology vol.18, May 1973.
- 32 Thümler, F.; Gebhardt, E.: Reaktorwerkstoffe-Teil 2: Keramische und Pulver-Metallurgische Werkstoffe, B.G.Teubner, Stuttgart, 1969.

33 Vollath, Dieter; Wedemeier, Horst : Uranium - Supplement Volume C4, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 1984.

34 Bairiot, H., Vanderborck, V.; Dumbruck, G.: Performance-Related Characteristics of Water Reactor Fuel, Journal of Nuclear Materials 106, 1982, p.35-44.

35 Belle, J.: Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, United States Atomic Energy Commission, July 1961.

36 Pan, Yi-Ming; Ma, Che-Bao; Hiu, Nien-Nan: The Conversion of UO₂ via Ammonium Uranyl Carbonate: Study of Precipitation, Chemical Variation and Powder Properties, Journal of Nuclear Materials 99, 1981, p.135-147.

37 Assman, H.; Becker, M.: Technology of UO₂ Fuel Fabrication by the AUC-Powder Process, Trans. American Nuclear Society 31, 1979, p.147-148.

38 Mathieu, V.: UO₂ - Fuel Fabrication by Means of the AUC-Powder Process, American Nuclear Society 1978 Annual Meeting, S.Diego, California, 1976.

39 Sondermann, T.: Die Qualitätskontrolle als Hilfsmittel zur Festlegung der Produktionsparameter bei der Herstellung von LWR - Brennstoffen, Journal of Nuclear Materials 106, 1982, p.45-52.

40 Santos, L.R. dos: Unidade Piloto de Obtenção do Tricarbonato de Amônio e Urânio, Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP, 1989.

41 Riella, H.G.; Lainetti, P.E.O.; Fogaca F., N.: Análise da Influência da Temperatura e atmosfera no Processo de Redução do Tricarbonato de Amônio e Urânio-TCAU, Anais do 7º CBECIMAT, Florianópolis, dez. 1986.

42 Gomes, R.P. e Riella, H.G.: Desenvolvimento do Processo de Redução de Tricarbonato de Amônio e Urânio a Dióxido de Urânio em Leito Fluidizado, Anais do 2º Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio, abril 1988.

- 43 Heal, T.J.; Littlechild, J.E.: Fabrication of UO₂ Powder and Pellets (IDR Process), Trans. American Nuclear Society, V.28, 1978.
- 44 Radford, K.C.; Lyon, W.L.; Hart, J.E.: Fluid-Bed Conversion of UFe to UO₂, Ceramic Bulletin, Vol. 58, No. 2, 1979.
- 45 Caldwell, C.S. and Thomas, I.D.: Plutonium-Uranium Mixed Oxide Preparation and Fabrication Experience, Nuclear Engineering - Part XVIII, Chemical Engineering Progress SyUV A680, vol. 63.
- 46 Lyon, W.L.; Ryer, C.M.; Craig, C.N.: Laboratory Scale Preparation of Plutonia-Urania Fast Reactor Fuel, Nuclear Engineering - Part XVIII, Chemical Engineering Progress Symposium Series, No. 80, Vol. 73.
- 47 Levitz, N.; Grosvenor, D.E.; Vogler, S.; Teats, F.G.; Quattropiani, N.: Continuous Conversion of Uranium/Plutonium Nitrates to Oxides, Nuclear Technology Vol.20, october 1973.
- 48 Roepenack, H.; Schneider, V.W.; Druckenbrodt, W.G.: Experience with the Ammonium Uranyl Plutonyl Carbonate Coconversion Process for Mixed-Oxide Fuel Fabrication, Ceramic Bulletin Vol. 63, No. 8, 1984.
- 49 Hann, M.; Ramney, H.D.; Yearwood, D.D.: The Preparation of Ceramic-Grade Plutonium Dioxide for the United States Breeder Program, Trans. American Nuclear Society, No. 40, 1982.
- 50 Schneider, V.W.; Druckenbrodt, W.G.: Recent Operating Experience with the AUPuC-Coconversion Process, Trans. American Nuclear Society No. 40, 1982, p.50-52
- 51 Cogliati, G.; Gerontopoulos, P.; Richter, K.: Gel - Supported Precipitation Conversion and Preparation of (U,Pu)O₂ Pellets, Trans. American Nuclear Society No. 31, 1979, p.175 -176.

- 52 Schneider , V.; Herrmann, F.; Druckenbrodt, W.G.: The AUPuC - Process: A Coprecipitation Process with Good Product Homogeneity to the Full Scale of Plutonium Concentration, Trans. American Nuclear Society No. 31, 1979, p.176 - 177.
- 53 Förthmann, R. and Blass, G.: Fabrication of Uranium - Plutonium Oxide Microspheres by the Hydrolysis Process, Journal of Nuclear Materials No. 64, 1977, p.275 -280.
- 54 Bairiot, H.: Laying the Foundations for Plutonium Recycle in Light Water Reactors, Nuclear Engineering International, January 1984, p. 27-33.
- 55 Lemblanc, J.M.; Bendem, E.V.: Chemical Aspects of Mixed Oxide Fuel Production, Radiochimica Acta No. 25, 1978, p. 149 - 152.
- 56 Brian, G.H.; Wheelweight, E.J.; Browne, L.M.; Brian, G.H.; Wheelweight, E.J.; Browne, L.M.: Direct Denitration of Plutonium Nitrate - Nitric Acid Solution in a Screw Calciner, Trans. American Nuclear Society Vol. 33, 1979, p. 468.
- 57 Kincaid, C.B.; Zimmer, J.J.; Wadekamper, D.C.; Taylor, I.N.: COPRECAL - Co-conversion of Pu,U Mixed Nitrate to Mixed Oxide, Trans. American Nuclear Society Vol.33, 1979, p.470-471.
- 58 Palmer, B.J.F.; Sconberg, J.A.; Gin, A.Y.H.: Improving the Ceramic Quality of Thoria Powders Produced via Hydrothermal Denitration, Ceramic Bulletin No. 6, Vol.62, 1982, p. 627-631.
- 59 Sridhar, T.S.: The ELASCHCAL Process for the Fabrication of Fuel-Metal Oxides Using the Whiteshell Roto-Spray Calciner, Nuclear Technology, Vol. 80, Mar. 1988.
- 60 Palmer, B.J.F.; Bahlen, L.E.; Celli, A.: Thoria - Urania Powders Prepared via Bulk Microwave Denitration, Ceramic Bulletin No. 8, Vol. 63, 1984.
- 61 Feraday, M.A.: Remote Fabrication of (Th, ²³³U)O₂ Pellet-type Fuels for CANDU reactors, Nuclear Technology, Vol. 53, May, 1981.

- 62 Haas, P.A.; Kitts, F.G.; Beutler, H.: Preparation of Reactor Fuels by Sol-Gel Process, Nuclear Engineering - Part XVIII, Chemical Engineering Progress Symposium Series No. 80, Vol. 63.
- 63 Johnson, J.R.; Curtis, C.K.: The Technology of UO₂ and ThO₂, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy - Vol. 9, Reactor Technology and Chemical Processing, Geneva, Aug. 1955.
- 64 McGinnis, C.P.; Collins, E.D.; Hall, R.; Johnson, J.K.; Krichinsky, A.M.; Patton, B.D.; Shor, J.T.; Vedder, R.J.: Development and Operation of a Unique Conversion/Solidification Process for Highly Radioactive and Fissile Uranium, Nuclear Technology, vol.77, may 1987.
- 65 Jonke, A.L.; Petkus, E.J.; Loeding, J.W.; Lawroski, S.: The Use of Fluidized Beds for Continuous Drying and Calcination of Dissolved Nitrate Salts, Nuclear Science and Engineering No. 2, 1957, p.303 - 319.
- 66 Wildhagen, G. R. S.; Silva, G.C.: Decomposição Térmica do Nitrato de Urânio pelo Processo Spray-Dryer, Anais do 2º Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, abril de 1988.
- 67 Santos, W. R.; Costa, P.A.: Obtenção do UO₂ por Desnitração do Nitrato de Urânio, em Leito Fluidizado, Anais do 3º Congresso Geral de Energia Nuclear, abril de 1990.
- 68 Robinson, S.N.; Todd, J.E.: Pilot-Scale Fluid-Bed Denitrator, Mallinckrodt Chemical Works, Aug. 1966, MCW-1509.
- 69 Fane, A.G.; Charlton, B.G.; Alfredson, P.G.: The Thermal Denitration of Uranyl Nitrate in a Fluidised Bed Reactor, AAEC/E - 284, jul. 1974.
- 70 Allen, A.L.; Bernhardt, H.A.; Bernstein, S.; Harrinson, R.H.; Powell, E.W.: Spray Decomposition of Uranyl Nitrate Solutions to Uranium Trioxide, Carbide and Carbon Chemical Corporation, K-25 Lab. Div., 1949, K-444.

- 71 Robinson, S.N.; Terril, J.W.: Fluid-Bed Denitration, Mallinckrodt Chemical Works, Uranium Division, november 1960, MCW-1459.
- 72 Terril, J.W.; Robinson, S.N.: Fluid-Bed Denitration, Mallinckrodt Chemical Works, Uranium Division, February 1961, MCW-1463.
- 73 Simecek, S.; Trask, W.T.: The Integrated Fluid-Bed System, Mallinckrodt Chemical Works Uranium Division, MCW - 1478, june 1963.
- 74 Bjorklund, W.J.; Offutt, G.F.: Fluidized Bed Denitration of Uranyl Nitrate, AIChE Symposium Series No. 128, Vol.69, 1973, p.128 - 129.
- 75 Philoon, W.C.; Sandersw, E.F.; Trask, W.T.: Uranium Trioxide in a Fluidized Bed Reactor, Chemical Engineering Progress Vol.56 No. 4, april 1960.
- 76 Vogler, S.; Grosvenor, D.E.; Levitz, N.M.; Teats, F.G.: Development Studies on a Fluidized-Bed Process for Conversion of U-Pu Nitrates to Oxides. Part 1-Laboratory-Scale Denitration Studies, Argonne National Laboratory, Apr.1972, ANL-7917.
- 77 Oshima, H.; Tamura, T.; Koizumi, M.: Outline of the Conversion Facility of Pu-U Nitrate Solution to the Mixed-Oxide Powder Using a Microwave Heating Method, Trans. American Nuclear Society 40. 1982, p. 48-50.
- 78 Koizumi, M.; Ohtsuka, K.; Isagawa, H.; Akyama, H.; Todokoro, A.: Development of a Process for the Co-Conversion of Pu-U Nitrate Mixed Solutions to Mixed-oxide Powder Using a Microwave Heating Method, Nuclear Technology, Vol. 61, april 1983, p.55-70.
- 79 Gilissen, R.; Pauwels, H.; Sleurs, J.; Smolders, A.: The Fabrication of (U,Pu)O₂ Fuel Pellets from Gel Microspheres. Trans. American Nuclear Society 40, 1982, p.52-54.
- 80 Abdel- Halim, A.S.; Afifi, Y.K.; El-Adham, K.A.: Fabrication of UO₂ Microspheres by Hydrolysis Process. Powder Metallurgy International No. 5. Vol.19, 1987.

81 Lainetti, P.; Riella, H.G.: Preparation of Ceramic Grade UO₂ Powder by Atomization from Uranyl Nitrate Solutions, Journal of Nuclear Materials 178, 1991, p. 135-142.

82 Dados do Processo de Produção - Campanha de Produção da Carga Combustível do Reator IPEN-MB 01 (Unidade Crítica), 1986/1987.

83 Sutton, W.H.: Microwave Processing of Ceramic Materials, Ceramic Bulletin, No. 2, Vol. 62, 1989.

84 Freitas, C.T.: Processamento de Cerâmicas Avançadas Utilizando Tratamentos Térmicos por Microondas, Trabalho apresentado no II ENOMAT, Rio, agosto 1989.

85 Masters, K.: "Spray Drying" - Apostila do Curso: Fundamentos e Práticas de Secagem, Dep. de Engenharia Química da EPUSP, outubro de 1982.

86 Vanecek, V.; Markvart, M.; Drbohlán, R.: Fluidized Bed Drying, Chemical and Process Engineering Series, Leonard Hill, London, 1986.

87 Foust, Alan S.; Wenzel, L.A.; Clump, C.W.; Maus, L.; Anderson, L.B.: Princípios das Operações Unitárias, Segunda Edição, Ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1982.

88 Equipment Testing Procedures Committee: Spray Dryers: A Guide to Performance Evaluation, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1988.

89 Niro Atomizer: Instruction Manual for N.A. Spray Drying Plant Mobile-Minor.

90 Arrotec Spraying System Com. Ltda.: Catálogo sobre Bicos e suas Características, Divisão de Bicos Spray, Sistemas e Equipamentos.

91 Máquinas Excelsior Ind. e Com. S.A.: Catálogo Industrial e Agrícola Sobre Características de Bicos Aspersores.

92 Veistinen, M.K.; Lavernia, E.J.; Baram, J.C.: Jet Behavior in Ultrasonic Gas Atomization. The International Journal of Powder Metallurgy, No. 2, Vol. 25, 1989, p.89-92.

93 Berger, H.: Ultrasonic Nozzles Atomize Without Air. Machine Design No. 17, vol. 60, July 1988.

94 Webster, D.S.; Jonke, A.A.; Bernstein, G.J.; Levitz, N.M.; Pierce, R.D.: Chemical Engineering Division Fuel Cycle Technology Quarterly Report, Argonne National Lab., Dec. 1971, ANL 7871.

95 Gray, L.W.: An Explosion and Fire During Conversion of Liquid Uranyl Nitrate to Solid Uranium Oxide. Nuclear Safety, Vol. 19, No. 1, Jan. - Feb. 1978.

96 Hartland, S.; Neabitt, R.J.: Thermal Decomposition of Uranyl Nitrate Hexahydrate. J. Appl. Chem., Sept. 1964.

97 Ondrejcin, R.S.; Garret Jr., T.P.: The Thermal Decomposition of Anhydrous Uranyl Nitrate and Uranyl Nitrate Dihydrate. Journal of Physical Chemistry, Vol. 65, March 1961.

98 Ondrejcin, R.S.: Thermal Denitration of Uranyl Nitrate Hexahydrate. Journal of Chemical and Engineering Data No.1, Vol. 11, January 1966.

99 Belle, J.: Properties of Uranium Dioxide. Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 6, Basic Metallurgy and Fabrication Fuels, Geneva, Oct. 1958.

100 Stenquist, D.R.; Anicetti, R.J.: Fabrication Behavior of Some Uranium Dioxide Powders. U.S. Atomic Energy Commission, Washington, December 1957, HW-51748.

101 Stenquist, D.R.; Mastel, B.; Anicetti, R.J.: Correlation of Surface Characteristics with the Sintering Behavior of Uranium Dioxide Powders. U.S. Atomic Energy Commission, July 1957, HW 51712.

- 102 Teixeira, S.R.: Estudo do Comportamento Estrutural e Cinético da Oxidação de Dióxido de Urânio, Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP, (1991).
- 103 Olander, D.R.: Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, National Technical Information, U.S. Department, Springfield, 1976.
- 104 Hausner, H.H.; Mills, R.G.: Uranium Dioxide as a Nuclear Fuel Material, Powder Metallurgy in Nuclear Engineering, 1958.
- 105 Shearer, R.W.: Reduction of Uranium Trioxide to the Dioxide with Various Gases, 1946, MCW-7.
- 106 Kuhlman Jr., C.W.: Reduction of Uranium Trioxide to Uranium Dioxide with Hydrogen - Reaction Rates at Various Temperatures, 1948, MCW-142.
- 107 Kuhlman Jr., C.W.: Reduction of Uranium Trioxide with Hydrogen-Nitrogen Mixtures, 1949, MCW-215.
- 108 Kuhlman Jr., C.W.: Reduction of Uranium Trioxide to Uranium Dioxide with Anhydrous Ammonia, 1949, MCW-217.
- 109 Harrington, C.D.; Ruehle, A.E.: Uranium Production Technology, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, USA, 1959.
- 110 Vollath, D.; Elbel, H.; Mainka, E.I.; Wachtendonk, H.J.: Fabrication, Characterization and Quality Control of Nuclear Fuel Ceramics, Nuclear Fuel Cycle in the 1990's and Beyond the Century: Some Trends and Foreseeable Problems, IAEA, Vienna, 1989.
- 111 Haertlein, J.; Sachse, J.F.: The Surface Area of Metal powders, Handbook of Metal Powders - Chapter 10, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- 112 Hausner, H.H.: Powder Characteristics and their Effect on Powder Processing, Powder Technology No. 30, 1981 p.3-8.

113 Leal Neto, R.M.: Estudo de Processos de Obtenção de Pó de U_3O_8 Empregado em Elementos Combustíveis Tipo MTR, Dissertação de Mestrado. IPEN-CNEN/SP, 1989.

114 Método IPEN-MC/042: Determinação de Distribuição do Tamanho de Partículas para Pó de U_3O_8 e Al_2O_3 .

115 Método IPEN-MC/019: Determinação da Densidade Solta

116 Balasubramanian, V.; Singh, P.N.; Ramakrishnan, P.: Effect of Some Particle Characteristics on the Bulk Properties of Powders. Powder Metallurgy International No. 2, Vol. 16. 1984.

117 Hausner, H.H.: The Role of Interparticulate Friction in Powder Technology, Proceedings of the First International Conference on the Compaction and Consolidation of Particulate Matter, London, 1972, p. 7-12.

118 Método IPEN-MC/020: Determinação do Índice de Escobabilidade

119 Papini, C.; Fogaça Filho, N.; Leal Neto, R.M.: Determinação da Densidade de Pó por Meio de Porosimetria de Mercúrio: Aspectos a Considerar, Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau-SC, Maio 1990.

120 Método IPEN-MC/ : Determinação da Altura e Diâmetro Médio de Pastilhas de UO_2 .

121 Cardoso, P.E.; Ferraz, W.B.; Lameiras, F.S.; Lopes, J.A.M.; Santos, A.M.M.; Ferreira, R.A.N.: Caracterização de Materiais Cerâmicos - Alguns Métodos Empregados no Controle de Qualidade de Combustíveis Nucleares. Cerâmica 32. Agosto 1986, p. 191-194.

122 Leitão Jr., C.B.; Zorzetto, L.F.: Estudo e Desenvolvimento de um Sistema para Determinação da Permeabilidade de Placas Porosas. Publicação IPEN-257, S.Paulo. Julho de 1989.

123 Método IPEN-MC/03: Determinação Volumétrica da Razão Estequiométrica e do Urânio Total para Pó e Pastilhas de UO_2 .

124 Procedimento IPEN-QI/025: Det. de Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio em Compostos de Urânio.

125 Procedimento IPEN-QI/048: Determinação da Concentração da Acidez em Soluções de Nitrato de Urânio.

126 Otero, A. R.; Hernández, B.R.; Rodríguez, L.F.: Densidades - Concentraciones de Soluciones Acuosas de Nitrato de Urânio . J.E.N. 166 - DMA/I 20, Madrid, 1966.

127 Telles, Pedro C. da S.: Materiais para Equipamentos de Processos, 3ª edição, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 1986.