



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ELETRODISSOLUÇÃO DE ALUMÍNIO E URÂNIO METÁLICOS EM MEIO AQUOSO

LEVI SÁVIO RODRIGUES

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

Orientadora:
Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini.

**São Paulo
2001**

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

**ELETRODISSOLUÇÃO DE ALUMÍNIO E URÂNIO METÁLICOS
EM MEIO AQUOSO**

LEVI SÁVIO RODRIGUES



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

Orientadora:

Dra. Christina Aparecida Leão
Guedes de Oliveira Forbicini

São Paulo

2001

Aos meus pais,
Antonio Bento Rodrigues e
Alaydes Augusta Rodrigues.

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer à Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini pela oportunidade concedida; à Dra. Neusa Alonso Falleiros pelo fornecimento do Laboratório para a realização dos experimentos e por sua valiosa orientação; à Dra. Mitiko Yamaura pelas sugestões, por seu apoio e sua amizade; à Sra. Isabel Moreno da Silva Souza pelas análises polarográficas; ao MSc. Paulo Ernesto de O. Lainetti pelo incentivo nas horas mais difíceis e pelo fornecimento dos materiais metálicos e equipamentos utilizados nos experimentos; ao Sr. Edson Takeshi Osaki pelo desenvolvimento dos projetos e por seu incentivo; ao Dr. Marcelo Linardi pelo fornecimento da membrana Nafion para realização dos estudos cinéticos do alumínio; Dr. Pedro A. P. Nascente pelas análises de XPS; ao Sr. Isaac Jamil Sayeg pelas micrografias por microscopia eletrônica de varredura; à todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação e à FAPESP pelo suporte financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

ELECTRODISSOLUTION OF METALLIC ALUMINIUM AND URANIUM IN AQUEOUS MEDIA

Levi Sávio Rodrigues

ABSTRACT

The electrochemical technology is being associated to several processes of the nuclear industry, mainly to the management of radioactive waste. This technology is being used in the synthesis of medications with success by the pharmaceutical industry; therefore, it would be able to be used in the purification of radioactive isotopes such as ^{106}Ru and ^{99}Tc from irradiated targets and selective recovery of metallic scraps from production of fuel element, associated or not to other methods. Then in development of this work some preliminary studies were carried out in order to test the viability of employment of electrochemical technology in selective dissolution of irradiated targets for radioisotopes production and recovery of metallic scraps in sodium hydroxide and nitric acid aqueous solutions. The optical and scanning microscopy showed that the aluminium has a homogeneous structure with grains preferential aligned, typical of hot-rolled aluminium; just the structure of uranium is heterogeneous and random, with great and small grains, typical of melted and not refined uranium. The anodic dissolution velocity of aluminium in sodium hydroxide at 30°C is proportional to the square root of the concentration of NaOH and the anodic dissolution velocity of uranium in HNO_3 is independent of the concentration of acid. The curves of potentiodynamic polarization suggest that both aluminium and uranium are selectively dissolved in NaOH aqueous solution. Therefore the electrochemical technology can be used with success in selective dissolution of scraps and radioactive targets of metallic aluminium and uranium.

ELETRODISSOLUÇÃO DE ALUMÍNIO E URÂNIO METÁLICOS EM MEIO AQUOSO

Levi Sávio Rodrigues

RESUMO

A tecnologia eletroquímica está sendo utilizada em vários processos da indústria nuclear, principalmente no gerenciamento do rejeito radioativo. Esta tecnologia vem sendo utilizada com sucesso na recuperação ou na destruição de intermediários e na síntese de medicamentos pela indústria farmacêutica. Assim, a extração e a purificação de radiofármacos, como ^{106}Ru e ^{99}Tc , a partir de alvos irradiados e a recuperação seletiva de *scraps* metálicos resultantes da fabricação do elemento combustível poderiam ser realizadas através de técnicas eletroquímicas, associadas ou não a outros métodos. Portanto, no desenvolvimento deste trabalho foram realizados alguns estudos eletroquímicos para verificar se alvos irradiados e *scraps* metálicos podem ser dissolvidos seletivamente em soluções aquosas de hidróxido de sódio e de ácido nítrico através do uso de técnicas eletroquímicas. A microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas, respectivamente, na caracterização microestrutural do alumínio e urânio metálicos. O alumínio apresenta uma microestrutura homogênea típica do alumínio trabalhado, com grãos alinhados preferencialmente; enquanto que o urânio apresenta uma microestrutura heterogênea e aleatória, com grãos grandes e pequenos, típica do urânio fundido e não refinado. A 30°C, a taxa de dissolução anódica do alumínio em soluções aquosas de hidróxido de sódio é proporcional à raiz quadrada da concentração da base; enquanto que a dissolução anódica do urânio em soluções aquosas de ácido nítrico independe da concentração do ácido. As curvas de polarização potenciodinâmica sugerem que o alumínio e o urânio podem ser dissolvidos seletivamente em soluções aquosas de hidróxido de sódio. Logo, a tecnologia eletroquímica pode ser utilizada com sucesso na dissolução seletiva de alvos irradiados e de *scraps* metálicos.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo.....	3
2 A TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA NA INDÚSTRIA NUCLEAR E O MEIO AMBIENTE.....	4
2.1 O Ciclo do Combustível Nuclear.....	4
2.2 O Elemento Combustível.....	6
2.3 O Reprocessamento do Combustível Nuclear.....	9
2.4 Produção de radioisótopos.....	10
2.5 Disposição do Rejeito Nuclear.....	12
3 ALUMÍNIO METÁLICO: MATERIAL ESTRUTURAL E DE REVESTIMENTO.....	14
3.1 Introdução Histórica.....	14
3.2 Produção Industrial.....	14
3.3 Propriedades Físicas e Químicas.....	15
3.4 Cinética e Mecanismo de Formação de Óxido Anódico.....	16
3.5 Corrosão.....	17
3.6 Fonte de Energia Eletroquímica.....	18
4 URÂNIO METÁLICO: COMBUSTÍVEL DE ALGUNS REATORES NUCLEARES	19
4.1 Introdução Histórica.....	19
4.2 Processos de Fabricação.....	19
4.3 Propriedades Físicas, Químicas e Nucleares.....	21
4.4 Corrosão.....	23
4.5 Dissolução em Ácido Nítrico.....	23
4.6 Dissolução Eletrolítica.....	25
5 METODOLOGIA.....	26
5.1 Equipamentos, Materiais e Reagentes.....	26
5.1.1 Equipamentos e Materiais.....	26
5.1.2 Reagentes.....	29
5.2 Preparação das Soluções e das Amostras Metálicas.....	30

5.2.1	Preparação das Soluções.....	30
5.2.2	Preparação das Amostras Metálicas	30
5.3	Métodos Analíticos.....	32
5.3.1	Análise Química e Microestrutural do Alumínio e do Urânio.....	32
5.3.2	Análise dos Produtos de Corrosão do Urânio por XPS.....	33
5.3.3	Medida da Concentração de Urânio por Polarografia de Varredura Rápida	34
5.3.4	Medidas de Perda de Massa do Alumínio	35
5.4	Métodos Eletroquímicos.....	36
5.4.1	Potencial de Circuito Aberto.....	36
5.4.2	Polarização Potenciodinâmica.....	37
5.4.3	Polarização Potenciostática.....	38
5.4.4	Polarização Galvanostática	38
5.5	Estudos Cinéticos.....	39
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
6.1	Análise Química e Microestrutural	42
6.2	Potencial de Circuito Aberto	44
6.3	Polarização Potenciodinâmica	55
6.4	Análise dos Resultados Visando a Dissolução Seletiva de Aços e <i>Scraps</i> Metálico Resultantes da Fabricação do Elemento Combustível.....	64
6.5	Estudos Cinéticos	66
7	CONCLUSÕES.....	77
	APÊNDICES.....	79
	Apêndice 1: Célula eletroquímica encamisada de vidro borossilicato.....	80
	Apêndice 2: Célula eletroquímica dotada de eletrodo rotativo.....	82
	Apêndice 3 : Análise das espécies formadas na superfície do urânio polarizado potenciostaticamente em soluções aquosas de NaOH e HNO ₃ termostatizadas a 30°C por XPS	83
	Apêndice 4: Análise de uma alíquota de 3 mL de nitrato de urânio (10µg) por polarografia de varredura rápida, pelo método da adição padrão.....	84
	ANEXOS.....	85
	Anexo 1: Fluxograma do processo PUREX usado na planta de reprocessamento de Wes Valley.....	85
	Anexo 1: Fluxograma do processo PUREX usado na planta de reprocessamento de Wes Valley.....	86
	Anexo 2: Projeto de alvos de folha de urânio metálico de baixo enriquecimento em ²³⁵ U (LEU).....	87
	Anexo 3: Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da USP – EPUSP	88

SUMÁRIO

v

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 89

LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS

λ - comprimento de onda
[] - concentração analítica
AGR - Advanced Gas-cooled Reactor
ALI - Annual Limits Intake
C - concentração teórica
CANDU - Canadian Deuterium Uranium
D - coeficiente de difusão
DAC - Derived Air Concentrations
e - elétron
E - energia
ECA - potencial de circuito aberto
ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
F - constante de Faraday
f - frequência
FBR - fast Breeder Reactor
GCFR - Gas-Cooled Fast Breeder Reactor
GCR - Gas-Cooled Reactor
h - constante de Planck
HEU - high enriched uranium
HTGR - High Temperature Gas-cooled Reactor
HWR - Heavy Water Reactor
i - densidade de corrente
ICRP - international commission on radiation protection
 In_a - intake air
 In_w - intake water
j - espécie química qualquer
 k_{exp} - constante de velocidade experimental

k_p – permeabilidade
LEU – low-enriched uranium
LMFBR – Liquid Metal Fast Breeder Reactor
m – massa
M – massa molar
MeV – mega elétron-volt
PF – produtos de fissão
 p_H – pressão parcial de hidrogênio
PUREX – Plutonium Uranium Redox EXtraction
PWR – pressurized water reactor
Q – vazão volumétrica
R – constante universal dos gases ideais
r – ordem de uma reação química
S – área geométrica superficial
SGWR – Steam Generating heavy Water Reactor
T – temperatura
t - tempo
TBP – tri-n-butyl fosfato
u – gradiente hidrostático
V – volume
XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy
z – número de elétrons transferidos em uma reação eletroquímica

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1: Diagrama esquemático do ciclo do combustível.....	5
Figura 5.1.1.1: Célula eletroquímica encamisada de vidro borossilicato. (Detalhes no Apêndice 1).....	28
Figura 5.1.1.2: Célula eletroquímica de eletrodo de cilindro rotativo usada nos estudos cinéticos da dissolução anódica do alumínio em soluções aquosas de NaOH termostatzadas a 30°C. (Detalhes no apêndice 2).....	29
Figura 5.3.2: Amostras metálicas usadas na análise microestrutural e nos ensaios eletroquímicos: (a) alumínio; (b) urânio; (c) amostra de alumínio usada nos estudos cinéticos.....	31
Figura 6.1.1: Micrografia do alumínio obtida por microscopia óptica sob luz polarizada. Ataque: HF a 0,2%.....	43
Figura 6.1.2: Micrografia do urânio obtida por microscopia eletrônica de varredura após 3 horas de exposição ao ar.....	43
Figura 6.2.1: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH 1 mol L ⁻¹ . (a) 30°C; 45°C; 60°C; 75°C.....	46
Figura 6.2.2: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH 2 mol L ⁻¹ . (a) 30°C; 45°C; 60°C; 75°C.....	46
Figura 6.2.3: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH 3 mol L ⁻¹ . (a) 30°C; 45°C; 60°C; 75°C.....	47
Figura 6.2.4: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH 4 mol L ⁻¹ . (a) 30°C; 45°C; 60°C; 75°C.....	47
Figura 6.2.5: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH a 30°C.; (a) 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	48
Figura 6.2.6: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH a 75°C.; (a) 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	48
Figura 6.2.7: Superfície de resposta da interação da concentração e da temperatura das soluções aquosas de NaOH sobre o potencial de circuito aberto do alumínio.....	50

Figura 6.2.8: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de NaOH 4 mol L ⁻¹ , (a) 30 °C; (b) 45 °C; (c) 60 °C; (d) 75 °C.....	51
Figura 6.2.9: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de NaOH a 30 °C. (a) 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	52
Figura 6.2.10: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de NaOH a 75 °C. (a) 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	52
Figura 6.2.11: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de HNO ₃ a 30 °C. (a) 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	53
Figura 6.2.12: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de HNO ₃ a 75 °C. (a) 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	54
Figura 6.2.13: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ . (a) 30 °C; (b) 45 °C; (c) 60 °C; (d) 75 °C.....	54
Figura 6.3.1: Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH 4 mol L ⁻¹ , obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ após 600 s de imersão. (a) 30 °C; (b) 45 °C; (c) 60 °C; (d) 75 °C.....	56
Figura 6.3.2: Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 30 °C, obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ após 600 s de imersão. (a) 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	57
Figura 6.3.3: Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 75 °C, obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ após 600 s de imersão. (a) 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	57
Figura 6.3.4: Curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH 4 mol L ⁻¹ , obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ após 600 s de imersão. (a) 30 °C; (b) 45 °C; (c) 60 °C; (d) 75 °C.....	59
Figura 6.3.5: Curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 30 °C, obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ após 600 s de imersão. (a); 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	60
Figura 6.3.6: Curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 75 °C, obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ após 600 s de imersão. (a); 1 mol L ⁻¹ ; (b) 2 mol L ⁻¹ ; (c) 3 mol L ⁻¹ ; (d) 4 mol L ⁻¹	60
Figura 6.3.7: Curvas de polarização do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ , obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ após 600 s de imersão. (a) 30 °C; (b) 45 °C; (c) 60 °C; (d) 75 °C.....	62

Figura 6.3.8: Curvas de polarização do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de HNO_3 a 30°C , obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) 1 mol L^{-1} ; (b) 2 mol L^{-1} ; (c) 3 mol L^{-1} ; (d) 4 mol L^{-1}	63
Figura 6.3.9: Curvas de polarização do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de HNO_3 a 30°C , obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) 1 mol L^{-1} ; (b) 2 mol L^{-1} ; (c) 3 mol L^{-1} ; (d) 4 mol L^{-1}	63
Figura 6.3.10: Curvas de polarização do urânio em soluções aquosas de HNO_3 4 mol L^{-1} termostalizadas a 30°C , obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) (---) solução aerada e agitada; (b) (—) solução desaerada e não agitada.....	64
Figura 6.4: Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio e do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH 4 mol L^{-1} , a 30°C , obtidas numa taxa de varredura anódica de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) alumínio; (b) urânio.....	65
Figura 6.5.1: Curvas corrente-potencial referentes à perda de massa do alumínio nos potenciais relativos às correntes aplicadas. NaOH : (a) 1 mol L^{-1} ; (b) 2 mol L^{-1} ; (c) 3 mol L^{-1} ; (d) 4 mol L^{-1}	68
Figura 6.5.2: Gráfico cinético do alumínio polarizado galvanostaticamente em soluções aquosas de NaOH a 30°C	69
Figura 6.5.3: Gráfico cinético do alumínio polarizado potenciodinamicamente em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 30°C	69
Figura 6.5.4: Concentração de nitrato de urânio versus tempo de polarização potencioestática em HNO_3 1 mol L^{-1} a 30°C	72
Figura 6.5.5: Concentração de nitrato de urânio versus tempo de polarização potencioestática em HNO_3 2 mol L^{-1} a 30°C	73
Figura 6.5.6: Concentração de nitrato de urânio versus tempo de polarização potencioestática em HNO_3 3 mol L^{-1} a 30°C	73
Figura 6.5.7: Concentração de nitrato de urânio versus tempo de polarização potencioestática em HNO_3 4 mol L^{-1} a 30°C	74
Figura 6.5.8: Taxas de dissolução anódica do urânio em HNO_3 4 mol L^{-1} a 30°C calculadas pelo método gráfico das velocidades iniciais.....	74
Figura 6.5.9: Gráfico cinético para o urânio polarizado potencioestaticamente em soluções aquosas de HNO_3 a 30°C	75
Figura 6.5.10: Curvas de polarização potencioestática do urânio em soluções aquosas aeradas e agitadas de HNO_3 4 mol L^{-1} a 30°C . (a) $0,600 \text{ V(Ag/AgCl)}$; (b) $0,650 \text{ V(Ag/AgCl)}$	76

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.2: Tipos de reatores nucleares, combustível nuclear utilizado e espectro de nêutrons.....	8
Tabela 3.3: Propriedades físicas do alumínio metálico.....	16
Tabela 4.2: Entalpias de redução dos compostos de urânio.....	21
Tabela 4.3: Propriedades físicas do urânio metálico.....	22
Tabela 4.6: Dissolução anódica de urânio metálico em ácido nítrico 1,5 mol L ⁻¹	25
Tabela 6.1.1: Composição química do alumínio usado nos experimentos eletroquímicos e nominal do similar alumínio não ligado ABNT 1060.....	44
Tabela 6.1.2: Análise química e composição nominal do urânio do urânio nuclearmente puro.....	44
Tabela 6.2.1: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH.....	45
Tabela 6.2.2: Dados usados na inferência da interação da concentração e da temperatura das soluções aquosas de NaOH sobre o potencial de circuito aberto do alumínio.....	49
Tabela 6.2.3: Potencial do urânio em soluções aquosas de NaOH.....	51
Tabela 6.2.4: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de HNO ₃	55
Tabela 6.5.1: Medidas de perda de massa do alumínio polarizado em soluções aquosas de NaOH termostatizadas a 30°C.....	66
Tabela 6.5.2: Densidades correntes obtidas a partir das medidas de perda de massa do alumínio polarizado galvanostaticamente em soluções aquosas de NaOH termostatizadas a 30°C.....	67
Tabela 6.5.3: Concentrações de nitrato de urânio obtidas durante a polarização potencioestática do urânio em HNO ₃ a 30°C.....	71
Tabela 6.5.4: Densidades de corrente de dissolução anódica do urânio polarizado potencioestaticamente nos potencial de 600 e 650 mV(Ag/AgCl) em soluções aquosas de HNO ₃ a 30°C.....	71
Tabela 6.5.5: Eficiência de corrente do urânio polarizado potencioestaticamente em soluções aquosas de HNO ₃ termostatizadas a 30°C.....	76

1 INTRODUÇÃO

A sobrevivência da humanidade depende de ações inteligentes que proporcionem a preservação e a melhoria da qualidade ambiental [1]. Conseqüentemente, a descarga de uma ampla variedade de substâncias presentes nos efluentes industriais, incluindo vários metais pesados, cianetos, compostos orgânicos e seus derivados, está sendo limitada por normas ambientais internacionais, estabelecidas por ações políticas, econômicas e institucionais que visam o controle e a redução da deterioração do meio ambiente. Muitas dessas espécies são eletroativas, podendo ser removidas ou destruídas por eletrólise [2].

A energia nuclear está sendo vista de maneira mais favorável por boa parte dos ambientalistas, mas alguns inconvenientes oriundos das atividades do setor nuclear, como a fabricação do elemento combustível, o reprocessamento do combustível irradiado, a produção de radioisótopos e o gerenciamento do rejeito radioativo, cujos efeitos são cumulativos nos seres vivos e variam conforme a intensidade e a duração da exposição à radiação, ainda precisam ser resolvidos.

Os *scraps* gerados no processo de fabricação do elemento combustível poderiam ser recuperados e reutilizados na confecção de novos elementos.

Devido ao tempo despendido nas etapas de separação e purificação, os processos químicos tradicionais de produção de radioisótopos de meia-vida curta apresentam baixo rendimento, além disso, geram uma grande quantidade de rejeito radioativo [3].

O rejeito radioativo gerado no reprocessamento do combustível irradiado contém produtos de fissão e reagentes químicos altamente corrosivos.

Embora, inicialmente, a tecnologia eletroquímica tenha sido utilizada como ferramenta analítica e tenha a reputação de ser dispendiosa, graças ao desenvolvimento de

novos materiais de construção, aos avanços no projeto de células e de eletrodos e de uma compreensão melhor da química das espécies eletroativas, esta tecnologia vem sendo empregada em novas aplicações, principalmente, quando aliada a outros métodos, tais como colunas de troca iônica ou membranas semipermeáveis a íons, por isso, esta tecnologia é, muitas vezes, a opção menos custosa para o tratamento de rejeitos [4, 5]. Portanto, a tecnologia eletroquímica poderia ser utilizada na resolução de parte dos problemas apresentados pelo setor nuclear poderiam ser solucionados ou, pelo menos, minimizados; pois esta tecnologia é bastante seletiva e não produz subprodutos tóxicos, sendo utilizada pela indústria farmacêutica na síntese de medicamentos [4].

A tecnologia eletroquímica está sendo usada com sucesso em vários processos da indústria nuclear, principalmente, no descomissionamento de instalações nucleares e na remoção de resíduos do rejeito do processo PUREX (Plutonium Uranium Redox EXtraction) [6] por eletrorefino em sais fundidos [7, 8, 9]; pois os sistemas eletroquímicos podem ser automatizados e manipulados por controle remoto e os elementos de interesse podem ser recuperados seletivamente. Além disso, as técnicas eletroquímicas apresentam algumas vantagens em relação aos processos químicos tradicionais, como, por exemplo, o controle de todas as etapas da reação, a não introdução de substâncias estranhas ao processo, temperaturas de operação relativamente baixas, menor formação de rejeito e condições seguras de operação no manuseio de materiais radioativos [2, 4].

Devido as vantagens apresentadas pela tecnologia eletroquímica em relação aos processos químicos tradicionais, pensou-se em realizar alguns estudos preliminares sobre a eletrodissolução seletiva de alvos irradiados para produção de radioisótopos e de *scraps* metálicos resultantes da fabricação do elemento combustível em meio aquoso, usando-se medidas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, polarização galvanostática e polarização potencioestática.

A composição química das amostras metálicas de alumínio e de urânio foi determinada por espectroscopia de emissão e suas microestruturas foram obtidas, respectivamente, por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. As espécies formadas sobre a superfície do urânio metálico foram determinadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. As taxas de dissolução anódica do alumínio e do urânio foram obtidas, respectivamente, a partir de medidas de perda de

massa e das tangentes às curvas tempo de polarização versus concentração de nitrato de urânio e as ordens de reação, bem como, as constantes de velocidade, a partir de seus respectivos gráficos cinéticos.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem por objetivo verificar a interação da concentração e da temperatura das soluções aquosas de hidróxido de sódio e de ácido nítrico sobre a dissolução eletrolítica do alumínio e do urânio metálicos, através de medidas de potencial de circuito aberto, polarização galvanostática, polarização potenciodinâmica e polarização potencioestática, a fim de obter informações para o estabelecimento de um processo eletrolítico de dissolução seletiva de alvos irradiados e de *scraps* metálicos resultantes da fabricação do elemento combustível em larga escala.

2 A TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA NA INDÚSTRIA NUCLEAR E O MEIO AMBIENTE

O crescente consumo de combustíveis fósseis devido ao crescimento populacional e ao desenvolvimento econômico é, sem dúvida, o maior responsável pela degradação do meio ambiente e pela alteração do clima global. Tais problemas estão sendo resolvidos através de pesquisa e desenvolvimento de novas fontes de energia [10, 11].

Embora a energia nuclear seja uma fonte alternativa viável e esteja sendo vista de maneira mais favorável por alguns ambientalistas [11] os riscos associados a ela são muito maiores que os inerentes a outras fontes e como a radiação não pode ser percebida pelos sentidos humanos, sua exploração tem sido severamente prejudicada.

A tecnologia eletroquímica vem sendo utilizada com sucesso em várias etapas da indústria nuclear, como, por exemplo, no gerenciamento do rejeito radioativo, onde sistemas eletrolíticos modernos, seguros e adequados ao controle remoto estão sendo utilizados no seu tratamento. Tais sistemas reduzem os níveis de espécies perigosas, a corrosão do equipamento e o volume do rejeito aquoso gerado; podendo ser utilizados na recuperação seletiva de espécies químicas úteis [2].

2.1 O Ciclo do Combustível Nuclear

A maioria dos elementos químicos apresenta um ou mais isótopos radioativos. Os núcleos desses radioisótopos são instáveis e decaem espontaneamente até alcançarem a estabilidade.

Os combustíveis nucleares são compostos por isótopos fisséis (^{235}U , ^{233}U e ^{239}Pu) e férteis (^{232}Th , e ^{238}U). O ^{235}U é único isótopo fissil natural, os demais são obtidos pela transmutação nuclear dos átomos férteis [12, 13]. Existem aproximadamente 50 tipos diferentes de fissão espontânea para o ^{235}U e diferentes números de nêutrons com energia variável são emitidos em cada processo, como, por exemplo:



Em média são liberados aproximadamente 200 MeV de energia e 2,5 nêutrons na fissão do ^{235}U . Se os nêutrons não se perderem, a fissão de um núcleo pode levar à fissão de dois ou três outros e assim por diante, iniciando uma reação em cadeia. Quando realizada de maneira controlada, em reator nuclear, este processo de fissão em cadeia torna-se uma fonte útil de energia, uma vez que 200 MeV por processo de fissão correspondem à cerca de um milhão de vezes ao calor produzido na queima da mesma massa de carvão [12].

O ciclo do combustível nuclear compreende todos os processos associados ao elemento combustível, desde a mineração do urânio até a estocagem final do rejeito radioativo (Figura 2.1) [14].

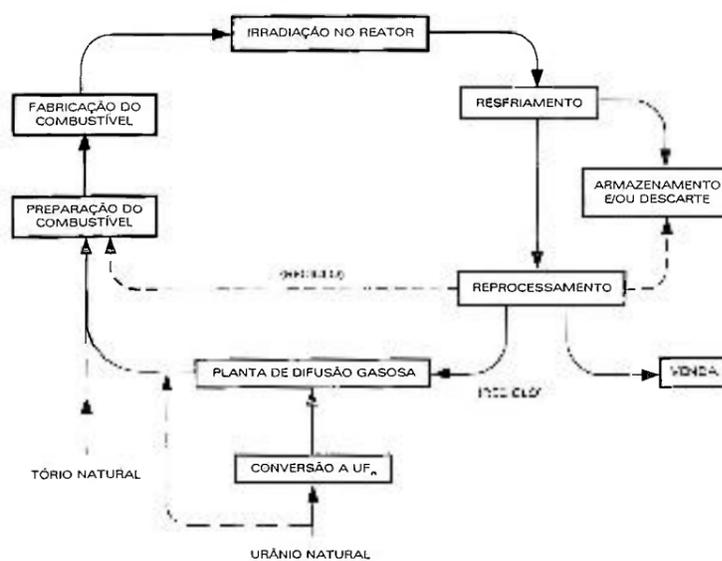


Figura 2.1: Diagrama esquemático do ciclo do combustível

Fonte: Costa, J.R. Curso de introdução ao estudo dos ciclos de combustível. São Paulo, 1972. (IEA-Pub-21).

Os diversos óxidos do minério de urânio são purificados em colunas de troca iônica ou por extração com solvente. Em seguida, esses óxidos são calcinados a U_3O_8 e convertidos, por hidrogenação, a UO_2 , conforme a seguinte reação:



O UO_2 reage com fluoreto de hidrogênio e forma tetrafluoreto de urânio



que é convertido em hexafluoreto de urânio por reação com flúor, segundo a equação:



O urânio deve ser enriquecido no isótopo físsil ^{235}U para compensar a absorção inevitável de nêutrons pelos prótons da água. Entre os métodos desenvolvidos de enriquecimento isotópico, somente a difusão gasosa e a ultracentrifugação são utilizadas em escala comercial [12-14].

2.2 O Elemento Combustível

O revestimento constitui-se em material estrutural para o elemento combustível e serve de barreira para os produtos de fissão, evitando a contaminação, a ativação e a ação corrosiva do fluido refrigerante. O material de revestimento do elemento combustível deve ser resistente à corrosão, econômico, altamente resistente a esforços, ter boa condutividade térmica e sua ductilidade não pode ser afetada pela radiação. Os materiais mais usados no revestimento do elemento combustível são: alumínio, aço inoxidável, ligas de zircônio, ligas ricas em níquel, ligas de magnésio (Magnox) e materiais cerâmicos [14].

A Tabela 2.2 [14] apresenta os vários tipos de elementos combustíveis desenvolvidos. Barras de urânio metálico natural encamisadas com Magnox são usadas nos reatores nucleares do tipo GCR e varetas de aço inoxidável contendo pastilhas de UO_2 enriquecido a 2,5% em ^{235}U são usadas nos reatores AGR.

Nos reatores PWR e HWR são usadas varetas de aço inoxidável ou de zircaloy preenchidas com pastilhas de UO_2 enriquecidas a 2,4%. Já, nos reatores nucleares HTGR são usados elementos combustíveis prismáticos ou esferas contendo partículas combustíveis dispersas na matriz de grafite [14].

Nos reatores FBR são usadas misturas de óxidos (UO_2 e PuO_2) e nos reatores nucleares tipo MTR são geralmente utilizadas placas contendo ligas de UAl , UAl_x , UAlSi , UO_2 ou U_3O_8 revestidas com ligas de alumínio 1100 ou 8001 [14; 15]

Tabela 2.2: Tipos de reatores nucleares, combustível nuclear utilizado e espectro de nêutrons

Tipos de reatores			Espectro	Combustível
GCR		Gás-Cooled Reactor	Térmico	U
AGR		Advanced Gás-Cooled Reactor	Térmico	UO ₂
PWR		Pressurized Water reactor	Térmico	UO ₂
HWR	CANDU	Canadian-D ₂ O-Natural Uranium Heavy Water Reactor	Térmico	UO ₂
	SGHWR	Steam Generating Heavy Water		
HTGR	PEBBLEBED	High Temperature Gas-Cooled Reactor	Térmico	UC
	PRISMATIC			
FBR	LMFBR	Liquid Metal Fast-Breeder Reactor	Rápido	UO ₂ + PuO ₂ (mixed oxids)
	GCFR	Gas-Cooled Fast-Breeder Reactor		

Fonte: COSTA, J.R. Curso de introdução ao estudo dos ciclos de combustível. São Paulo: 1972. (IPEN-Pub-21).

2.3 O Reprocessamento do Combustível Nuclear

A recuperação dos átomos físeis e férteis e a remoção dos produtos de fissão são efetuadas na etapa de reprocessamento do elemento combustível. Como os produtos de fissão (PF) apresentam altos níveis de radiação, o elemento combustível precisa ser estocado por vários meses, para que os altos níveis de radiação sejam reduzidos. Este procedimento diminui os custos e os riscos associados à manipulação dos rejeitos de alto nível de radioatividade [12-14].

O processo PUREX é o método mais utilizado no reprocessamento do elemento combustível (Anexo 1). Os altos níveis de atividade alfa (${}^4_2\text{He}$ ou α) e beta (${}^0_{-1}\text{e}$, ${}^0_{+1}\text{e}$ ou β) estão presentes somente no primeiro ciclo, onde mais de 90% dos PF são separados. As reações químicas dos outros ciclos são idênticas às do primeiro, tendo apenas, por objetivo, aumentar o grau de descontaminação e purificação do urânio e do plutônio. Cada ciclo é composto por inúmeros estágios de extração por solvente [6, 13]. O plutônio(IV) e o urânio(VI) são separados dos PF por extração com tri-n-butilfosfato (TBP) e diluente inerte em soluções aquosas de ácido nítrico.

Na etapa de partição o Pu(IV) é reduzido a Pu(III) por um agente redutor adequado; sendo revertido em nova fase aquosa para posterior purificação. Nesta etapa, o urânio permanece na fase orgânica, sendo revertido no terceiro estágio com HNO_3 diluído [6, 13].

O processo PUREX possui alguns inconvenientes, como: (1) escolha do solvente (um solvente impróprio pode determinar a formação de terceira fase); (2) degradação do solvente pela irradiação (o TBP sofre decomposição em butanol e fosfatos menores, formando complexos com muitos PF e plutônio, que diminuem a eficiência da descontaminação e causam perdas de material fissil para a corrente de rejeito); (3) escolha do redutor adequado para a redução do Pu(IV) a Pu(III) (o sulfamato de ferro(II) forma sais inorgânicos, lançando íons corrosivos no efluente) [13, 16]; por isso, foram desenvolvidas diversas técnicas eletroquímicas de redução *in situ* para separar e purificar o urânio e o plutônio [16-19].

Fujita, Enda e Morisue (1988) [19] desenvolveram uma técnica de descontaminação para o descomissionamento de instalações de reprocessamento ou substituição de equipamentos, utilizando agentes Redox regenerados por eletrólise. As películas de óxido dos equipamentos e os núclídeos radioativos são removidos por oxidação com cério(IV) em soluções aquosas de ácido nítrico. A regeneração de Ce^{3+} a Ce^{4+} é efetuada por oxidação eletrolítica *in situ*, sem que haja adição de líquido ao rejeito.

2.4 Produção de radioisótopos

Os radioisótopos podem ser produzidos em diversos aceleradores de partículas e reatores nucleares; mas somente os ciclotrons ou os reatores de fluxo de partículas moderadas são de interesse prático [13]. Os alvos utilizados em reatores nucleares são geralmente miniplacas de Al, varetas contendo dispersões de UAl ou UAl_x e tubos de aço inoxidável revestidos internamente com uma camada de UO₂ [20].

A aplicação dos radioisótopos nas diversas áreas da atividade humana (agricultura, indústria e medicina) é bastante ampla. Metade do molibdênio-99 (⁹⁹Mo), gerador de tecnécio-99 metaestável (^{99m}Tc), era produzida no reator Cintichem, em Tuxedo, até 1989, a partir de alvos de tubos de aço inoxidável revestidos internamente por uma película de UO₂ com alto enriquecimento isotópico de urânio-235, ²³⁵U (HEU); mas a produção foi interrompida por problemas no reator. Atualmente, alvos similares estão sendo utilizados, sob licença, na Indonésia [21, 22].

As restrições impostas ao uso de urânio de enriquecimento em reatores nucleares tipo MTR levaram ao desenvolvimento de alvos de urânio com baixo enriquecimento isotópico em ²³⁵U (LEU), isto é, com cerca de 20% em ²³⁵U [21, 22]. Mas para que o mesmo rendimento de ⁹⁹Mo seja mantido, esses alvos devem conter uma quantidade de urânio cinco vezes maior que os alvos HEU, por isso, geram uma quantidade maior de plutônio-239, ²³⁹Pu [23].

Foram desenvolvidos basicamente dois tipos de alvos LEU: (1) de dispersão de siliceto de urânio em matriz de alumínio, U_3Si_2 e (2) de folhas de urânio metálico (Anexo 2). O processo de fabricação dos alvos de U_3Si_2 e o seu desempenho sob irradiação são bem conhecidos; mas a presença de silício e a destruição catalítica do peróxido de hidrogênio representam um desafio ao processo químico de dissolução [22].

A extração e a purificação do ^{99}Mo nos alvos de U_3Si_2 é realizada por dissolução química básica em duas etapas: (1) dissolução e precipitação do revestimento de alumínio e elementos de liga, e remoção da solução; (2) dissolução do U_3Si_2 em H_2O_2 básico. Após a precipitação do urânio e de muitos PF e da destruição do H_2O_2 o iodo e o molibdênio são separados por filtração. A concentração de silício deve ser mantida abaixo de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na solução para prevenir a precipitação de sílica gelatinosa [24].

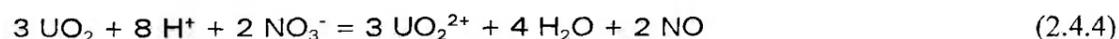
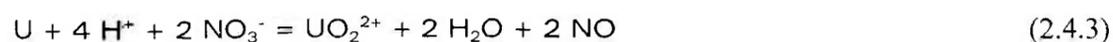
As taxas de dissolução e de destruição do H_2O_2 aumentam com a temperatura, atingindo o valor máximo no intervalo de 1 a $1,5 \text{ mol L}^{-1}$



Após a irradiação, a dissolução dos alvos de U_3Si_2 torna-se difícil, pois os grânulos formados na superfície da matriz de alumínio ($U(Al,Si)_3$) impedem a dispersão das partículas de silício [21].

Os alvos de folha de urânio metálico aparentam ser a melhor alternativa; sendo constituídos por uma folha de urânio metálico encaixada entre dois tubos de coeficientes de expansão térmica diferentes [21-23]. A recuperação de ^{99}Mo deve ser similar à realizada no processo Cintichem, por questões de economia e do processo já estabelecido.

O urânio usado nos alvos LEU e HEU possui estados de oxidação diferentes, por isso, são necessárias algumas modificações no processo Cintichem, especialmente na primeira etapa de dissolução, onde o volume de HNO_3 gasto na dissolução de alvos LEU é cerca de três vezes maior que o gasto na dissolução de alvos HEU [21, 22]:



Vários gases, principalmente NO e NO₂, foram liberados durante a dissolução dos alvos de folhas de urânio em soluções aquosas de ácido nítrico misturado com sulfúrico, sendo constatada proporcionalidade entre a taxa de dissolução, a concentração dos ácidos e a temperatura [21-24].

A dissolução de alvos de folha de urânio em soluções básicas de NaOH/H₂O₂ constitui-se numa alternativa promissora aos problemas encontrados na dissolução de alvos de U₃Si₂. As folhas são dissolvidas moderadamente, formando o complexo peróxido de uranilo e sua taxa de dissolução é controlada somente pelo equilíbrio da concentração de H₂O₂; porém seu mecanismo de dissolução ainda é desconhecido [21, 22].

A inspeção de um alvo irradiado mostrou que folha de urânio metálico e o material de revestimento formaram uma liga, por isso, foi necessário colocar uma barreira metálica para impedir tal interdifusão. Foram escolhidos o ferro, o zinco, o níquel e o cobre, cujas características nucleares e processos de eletrodeposição já estão bem estabelecidos na literatura [22, 24].

2.5 Disposição do Rejeito Nuclear

O rejeito tratado na indústria nuclear pode ser classificado em diversas categorias: (1) atividade (baixo, médio e alto nível); (2) estado físico (sólido, líquido e gasoso) e (3) tipo de decaimento característico (meia-vida curta, meia-vida longa) [13]. O principal perigo apresentado pelo rejeito radioativo gasoso liberado é o risco de inalação e ingestão e como cada radionuclídeo apresenta riscos diferenciados, são fixados valores de radiotoxicidade para cada um:

$$In_w = A/ALI \text{ (m}^3 \text{ água/tonelada de combustível gasto)} \quad (2.5.1)$$

$$In_a = A/DAC \text{ (m}^3 \text{ ar/tonelada de combustível gasto)} \quad (2.5.2)$$

onde A é a atividade do radioisótopo, em becquerel (Bq); ALI (Annual Limits of Intake) e DAC (Derived Air Concentrations) são valores retirados de tabelas da Comissão Internacional de Proteção Radiológica, ICRP (International Commission on Radiation Protection) [13].

As propriedades de muitas formações geológicas estão sendo estudadas para deposição final do rejeito radioativo (estabilidade geológica, ausência de fraturas, etc.). Formações graníticas e argilosas são percoladas por águas subterrâneas, exceto em grandes profundidades, e sua vazão pode ser calculada pela lei de Darcy:

$$Q = k_p \cdot u \cdot S \quad (2.5.3)$$

onde Q é a vazão, em $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$; k_p é a permeabilidade, em m s^{-1} ; u é o gradiente hidrostático, em m m^{-1} ; e S é a seção transversal ao fluxo, em m^2 [13].

O resultado de pesquisas sobre radionuclídeos liberados no meio ambiente sugere que os actínídeos de meia-vida longa formam espécies pouco solúveis ou fortemente adsorvidas e a maioria das espécies de meia-vida curta, como o ^{129}I , o $^{99\text{m}}\text{Tc}$, apresentam alta mobilidade nos ecossistemas [13].

Tanto os radioisótopos como seus compostos orgânicos e inorgânicos podem ser removidos de solos lodosos e argilosos através da técnica eletrocínética, isto é, por corrente contínua de baixa intensidade, através de eletrodos implantados *in situ*. Contaminantes aquosos ou adsorvidos podem ser transportados para o eletrodo positivo ou negativo, dependendo de suas respectivas cargas, por meio de eletromose e migração iônica [5].

3 ALUMÍNIO METÁLICO: MATERIAL ESTRUTURAL E DE REVESTIMENTO

3.1 Introdução Histórica

O alumínio e os metais cujos compostos possuem elevada resistência química foram reduzidos somente a partir do século XIX, após a aquisição de um conhecimento científico necessário e de um suporte técnico suficientemente desenvolvido [25].

A alumina já era utilizada por séculos, mas um método aproximado para separar o metal do óxido foi estabelecido somente em 1807, a partir dos esforços realizados por Davy [26]. Oersted, em 1825, obteve alumínio em pó por aquecimento do cloreto de alumínio com amálgama de potássio e, em 1854, Sainte-Claire Deville aperfeiçoou o método de Wöhler, reduzindo o cloreto duplo de sódio e alumínio com sódio metálico [25, 26]. Mas somente em 1886 foi desenvolvido, independentemente, por Héroult e Hall, um processo econômico para a produção industrial do alumínio metálico [25-29].

3.2 Produção Industrial

A segunda maior aplicação industrial da eletroquímica é sem dúvida o eletrorrefino do alumínio [27]. A alumina não pode ser reduzida por carvão, porque o monóxido de carbono arrasta o vapor de alumínio, convertendo-o novamente em alumina.

No processo Bayer, a bauxita (mistura de óxidos de alumínio, óxidos de ferro, sílica e titânia) é dissolvida seletivamente em uma solução de hidróxido de sódio. Após a remoção do óxido de ferro, a solução sofre diluição e os íons aluminato são precipitados como hidróxidos e calcinados a óxidos. Já no processo desenvolvido por Héroult e Hall, a bauxita é reduzida diretamente por eletrólise em eutético de criolita e fluorita [27].

3.3 Propriedades Físicas e Químicas

Soluções aquosas fortemente básicas atacam vigorosamente o alumínio metálico, formando íons aluminato e liberando hidrogênio gasoso [27]. Estudos polarográficos e voltamétricos mostram que o alumínio pode ser reduzido somente em eletrólitos apróticos, não havendo evidência convincente sobre a redução em soluções aquosas [27].

De acordo com Jabloczynski e Hermanowicz e Centnerszwer e Wittand [25] a taxa de dissolução do alumínio em soluções aquosas de hidróxido de sódio é proporcional à raiz quadrada da concentração da respectiva base.

O potencial de eletrodo do par Al/ion aluminato pode ser calculado pela expressão desenvolvida por Plumb e Swain [27].

Em $\text{pH} \leq 12,4$

$$E/V(\text{ECS}) = 0,5099 + 0,0197 \log \text{AlO}_2^- + 0,1182 \text{ pH} \quad (3.3.1)$$

e, em $\text{pH} > 12,4$

$$E/V(\text{ECS}) = 0,962 + 0,788 \text{ pH} \quad (3.3.2)$$

Kolthoff e Sambucetti [27] acreditam que o potencial referente à equação (3.3.2) seja, provavelmente, misto, porque ele não depende da concentração do íon alumínio.

Algumas propriedades físicas do alumínio são apresentadas resumidamente na Tabela 3.3 [26].

Tabela 3.3¹: Propriedades físicas do alumínio metálico

Propriedade	Valor
Seção de choque (nêutrons térmicos) / m ²	2,1 × 10 ⁻²⁹ (0,21 barns)
Constante de rede / nm	0,404958 ± 0,000025 (25°C)
Densidade/g cm ⁻³	2,698 (sólido, 25°C) 2,368 (líquido, 25°C)
Coefficiente linear de expansão térmica / °C	2,36 × 10 ⁻⁵
Condutibilidade térmica média / Wm ⁻¹ °C ⁻¹	247 (0,59 cal cm ⁻¹ °C ⁻¹ s ⁻¹)
Resistividade elétrica / Ω m	2,6548 × 10 ⁻⁸
Susceptibilidade magnética / m ³ kg ⁻¹	6,276 × 10 ⁻⁸
Refletância (luz visível) / %	85 a 90
Emissividade / %	3 (λ = 9,3 μm)
Ponto de fusão / °C	660 ± 1
Capacidade térmica molar / J °C ⁻¹ mol ⁻¹	24,4
Ponto de ebulição / °C	2452 ± 15
Potencial de eletrodo padrão / V(SHE)	-1,66

Fonte: BRANDT, J.L. Properties of pure aluminum. In: aluminum: properties, physical metallurgy and phase diagrams. Ohio: ASM, 1967. v. 1.

3.4 Cinética e Mecanismo de Formação de Óxido Anódico

A condutividade eletrônica no óxido de alumínio é muito baixa, por isso, a maneira predominante de transporte de carga é a condução iônica [26, 27, 28]. Evidências experimentais confirmam que a etapa controladora da velocidade de formação do óxido anódico, postulada por Cabrera e Mott [27], é a entrada de cátions metálicos no óxido.

¹ O valor de uma grandeza é dado pelo produto de um número puro por uma unidade de medida, por exemplo, m = 3,6 × 10⁻³ g. Essa equação pode ser reordenada da seguinte forma: 10³ m/g = 3,6. Portanto, os resultados de uma medida devem ser tabulados como números puros para evitar a repetição do símbolo da unidade. Assim, a coluna contendo o valor 3,6 deve ser encabeçada com o título 10³ m/g. As mesmas considerações são válidas para os eixos de gráficos, onde os números são representados como pontos.

3.5 Corrosão

A corrosão do alumínio e de suas ligas está intimamente relacionada ao comportamento da camada de óxido. A complexidade química e cristalográfica dessas películas não permite previsões confiáveis sobre a resistência à corrosão do alumínio [27]. Metais dissimilares em contato com o alumínio podem causar corrosão galvânica, denominada corrosão por deposição (deposition corrosion) [27]. Talvez a corrosão por pite seja o tipo de ataque mais comum sofrido pelo alumínio. Em meios aquosos neutros o íon cloreto intensifica a ação de células locais na presença de traços de cobre [26, 27].

A corrosão intergranular resulta de células galvânicas locais formadas por heterogeneidades da estrutura da liga. A presença de fases secundárias precipitadas nos contornos de grão é responsável pela formação de células locais. O grau de suscetibilidade a tal ataque pode variar apreciavelmente, dependendo da microestrutura resultante, do histórico metalúrgico e do tratamento térmico da liga de alumínio [27, 30].

Ligas de alumínio altamente tensionadas apresentam corrosão sob tensão, resultando em falha catastrófica do alumínio estrutural. A corrosão sob tensão se propaga perpendicularmente à direção da tensão e ocorrerá somente na presença de esforços e ambiente corrosivo envolvendo processo mecânico e eletroquímico [27]. A célula de ação local produz fissuras intergranulares superficiais. Esse tipo de corrosão ocorre, principalmente em solventes orgânicos clorados, segundo a reação:



Esta reação ocorre explosivamente a 460°C, mas traços de água podem inibi-la. Álcoois anidros são corrosivos ao Al, principalmente, em temperaturas elevadas [27].

3.6 Fonte de Energia Eletroquímica

A capacidade de transferir três elétrons por átomo, possuir massa atômica relativamente baixa, ter um potencial altamente negativo, ser abundante e relativamente barato tornam o alumínio um material adequado como fonte de energia eletroquímica; mas a polarização apreciável e as altas taxas de corrosão e em meio aquoso ainda impedem sua utilização em células eletroquímicas [27-31].

4 URANIO METÁLICO: COMBUSTÍVEL DE ALGUNS REATORES NUCLEARES

4.1 Introdução Histórica

Em 1789, Klaproth identificou um novo elemento químico, alguns anos depois da descoberta do planeta Urano, dando-lhe o nome de urânio em homenagem ao astro recém-descoberto. Em 1841, Peligot [32] conseguiu produzir urânio metálico por redução do tetracloreto de urânio anidro com potássio em cadinho de platina, permitindo assim a obtenção de suas propriedades físicas e químicas.

Os estudos sobre a radioatividade e os modernos conceitos de química nuclear foram iniciados com a descoberta da emissão de radiação espontânea em sais de urânio, realizada por Becquerel, em 1896 [13].

4.2 Processos de Fabricação

O urânio encontra-se combinado com diversos elementos, em centenas de minérios, com uma concentração aproximadamente igual a 0,0003% [33]. Mas somente a *pechblenda* e a *uraninita* são economicamente importantes.

A purificação dos óxidos de urânio exige muitas etapas de dissolução e precipitação seletiva. Após purificação por extração com solventes orgânicos, os nitratos são calcinados a óxidos [33, 34].

A escolha do método para redução e refinamento do urânio depende de cada caso individual. Alguns processos continuam sendo apenas de interesse científico (redução eletrolítica em sais fundidos, redução de óxidos de urânio com carbono em forno a arco e redução de iodeto de urânio em filamento de tungstênio) [34]. Atualmente a produção comercial do urânio metálico é realizada por redução de UF_4 com magnésio metálico [32] e o calor liberado pela reação



deve ser suficientemente elevado para fundir o urânio, manter a fluidez da escória e compensar as perdas para o vaso e suas vizinhanças [34].

A redução eletrolítica do UF_4 em misturas de cloretos de metais alcalinos com composição eutética de baixo ponto de fusão produz um metal muito puro; mas em forno a arco gera um metal contaminado com carbono. A redução de iodeto de urânio em filamento de tungstênio aquecido produz um agregado cristalino [34].

A reação de UF_4 com cálcio metálico apresenta maior entalpia de reação; por outro lado, a redução de UF_4 com Mg não libera calor suficiente para efetuar a fusão dos produtos. No entanto, o magnésio é mais barato e não introduz impurezas no processo, por ser menos reativo [34].

As entalpias de reação dos compostos de urânio e algumas propriedades térmicas da escória são apresentadas na Tabela 4.2 [34].

Tabela 4.2: Entalpias de redução dos compostos de urânio

Composto de urânio	Redutor	$-\Delta H^{(a)}/\text{kJ mol}^{-1}$	Propriedades da escória		
			$C_m/\text{J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$T_{\text{fusão}} / ^\circ\text{C}^{-1}$	$T_{\text{ebulição}}^{(f)}/^\circ\text{C}^{-1}$
U _{Br} ₄	Na	602,5	51,0	755	1390
U _{Cl} ₄	Na	589,9	49,8	801	1413(1490)
UF ₄	Ca	560,6	66,5	1330	2500
U _{Br} ₄	Ca	518,8	41,5	765	1200
U ₃ O ₈	Ca	515,0	46,0 ^(b)	2572	2850
U ₃ O ₈	Mg	452,3	35,3	2500-2800	...
UF ₄	Na	410,0	45,2	980-997	1700
UF ₄	Mg	343,1	71,1	1263	2260
U ₃ O ₈	Al	319,6	74,0	2050	2250
U _{Cl} ₄	Mg	230,1	80,3	708	1420
UO ₂	Ca	196,6	41,5	2572	2850
U _{Br} ₄	Mg	184,1	...	695	1125
UO ₂	Mg	146,4	35,3	2500-2800	...
UO ₂	Al	47,7	74,0	2050	2250
UF ₄	Al	25,1	79,9	1040	...
U _{Cl} ₄	Al	117,2	108,8 ^(c) ; 260,2 ^(d)	190 ^(e)	182,7
U _{Br} ₄	Al	129,7	78,6	97,5	263,3

(a) 25°C; (b) 100 °C; (c) 0 a 93 °C; (d) acima de 93 °C; (e) 2,53 × 10⁵ Pa; (f) 1,01 × 10⁵ Pa.

Fonte: WILKINSON, W.D. Uranium metallurgy. v. 1/2. New York, N.Y.: Wiley, 1962.

4.3 Propriedades Físicas, Químicas e Nucleares

O urânio é o quarto elemento na série dos actinídeos, tem número atômico 92 e possui três isótopos naturais: ²³⁸U (99,3%), ²³⁵U (0,7%) e ²³³U (traços). Quando exposto ao ar, forma óxido de urânio(II), UO, óxido de urânio(IV), UO₂, e U₃O₈. Combina-se vigorosamente com o flúor dando UF₆ e é rapidamente atacado por soluções aquosas de ácido nítrico [32-34].

Normalmente o urânio não é afetado por bases; mas na presença de agentes oxidantes dissolve-se prontamente. O UO₂ é sólido e termodinamicamente estável em soluções básicas e reage com hidrocarbonetos, em temperaturas elevadas, produzindo carbonetos de urânio com liberação de hidrogênio gasoso [34, 35].

As propriedades mecânicas do urânio metálico variam com a orientação dos grãos, com a irradiação de nêutrons e com a variação térmica; podendo ser facilmente laminado ou forjado, principalmente, na temperatura de transição das fases alfa e beta [32].

Algumas propriedades físicas e mecânicas do urânio metálico são apresentadas resumidamente na Tabela 4.3 [32, 36, 37].

Tabela 4.3: Propriedades físicas do urânio metálico

Propriedade	Valor
Seção de choque (nêutrons térmicos) / m ⁻²	7,57 x 10 ⁻²⁸ (7,57 barns)
ortorrômbica	0,2848; 0,5858; 0,4945
Constante de rede / nm	tetragonal 1,0760; 0,5652
	CCC 352
Densidade / g cm ⁻³	18,950 ^(a) ; 17,907 ^(b)
Coefficiente linear de expansão térmica / °C ⁻¹	1,26 x 10 ⁻⁵
Condutibilidade térmica / W m ⁻¹ °C ⁻¹	27,6 (27°C)
Resistividade elétrica / Ω m	30,8 x 10 ⁻⁸ (20°C)
Susceptibilidade magnética / m ³ kg ⁻¹	2,16 x 10 ⁻⁸
Emissividade / %	51 (λ = 0,67 μm)
	2,45 x 10 ⁵ (²³⁴ U; 0,0055%; α, γ) ^(c)
meia-vida dos isótopos naturais / anos	7,04 x 10 ⁷ (²³⁵ U; 0,7200%; α, γ) ^(c)
	4,46 x 10 ⁹ (²³⁸ U; 99,2745%;...) ^(c)
Ponto de fusão / °C	1130
Capacidade térmica molar / J mol ⁻¹ °C ⁻¹	27,665
Ponto de ebulição / °C	3700 a 4200
Potencial de eletrodo / V(SHE)	-1,80

(a) A 20°C; (b) a 1132,5°C; (c) nuclideo, abundância natural e modo de decaimento.

Fontes: HOLDEN, A.N. Physical metallurgy of uranium. Massachusetts: Addison-Wesley, 1958.

TULY, J.K. Nuclear properties. In: HANDBOOK on nuclear activation data. N. 173. Viena: IAEA, 1987

EMSLEY, J. The elements. 3. ed. Oxford: Clarendon, 1991.

O urânio metálico não apresenta boa estabilidade em temperaturas mais ou menos elevadas; sofrendo danos por radiação. Muitos desses fatores estão relacionados com as

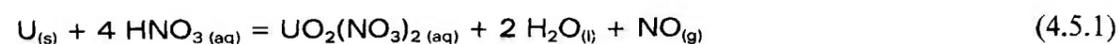
mudanças de fase do urânio metálico por ação da temperatura. A anisotropia da fase α é a maior responsável pela instabilidade do urânio. Assim, para melhorar as qualidades do urânio e propiciar uma base estrutural para o combustível devem ser desenvolvidas (1) ligas que mantenham sua fase γ mesmo em baixas temperaturas (a estrutura cúbica não apresenta propriedades anisotrópicas) ou (2) dispersões em matriz metálica [32, 34].

4.4 Corrosão

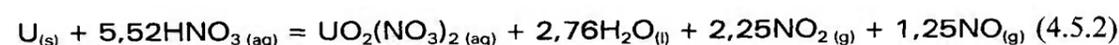
As propriedades corrosivas do urânio em soluções aquosas são fortemente dependentes do pH do meio. A corrosão em soluções aquosas, na presença de oxigênio, ocorre por acoplamento da reação de dissolução anódica com a reação catódica do oxigênio a íon hidróxido (OH^-) [34, 35, 38].

4.5 Dissolução em Ácido Nítrico

A dissolução do urânio metálico é feita com soluções de ácido nítrico, devido aos sistemas de extração por solventes já padronizados. Para HNO_3 em concentrações abaixo de 8 mol L^{-1} são gastos 4 mols de ácido por mol de urânio [39]

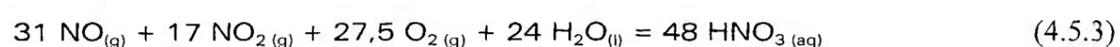


e para concentrações acima de 8 mol L^{-1} são consumidos 5,5 mols de ácido nítrico por mol de urânio:



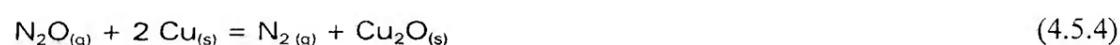
Os gases de processo contêm pequenas quantidades de N_2 , N_2O , H_2 , CO e CO_2 , resultantes de impurezas de carbono no urânio metálico. Mas é possível dissolver o urânio sem qualquer evolução de produtos gasosos (dissolução sem fumos), exceto os gases produzidos durante a fissão [39].

Se o urânio for dissolvido hermeticamente em presença de oxigênio puro os óxidos de nitrogênio podem ser regenerados a ácido nítrico:



O óxido nitroso pode ser removido como nitrogênio gasoso por meio de:

(1) redução com cobre aquecido a $800^\circ C$



(2) decomposição térmica a $1000^\circ C$



ou (3) reação com hidrogênio em presença de paládio depositado sobre alumina ativada



O calor liberado durante a dissolução do urânio metálico em soluções de HNO_3 com concentração igual ou superior a 60% é suficiente para mantê-las em ebulição [39].

4.6 Dissolução Eletrolítica

A dissolução anódica do urânio em ácido nítrico ou ácido sulfúrico é rápida e completa; mas tem recebido pouca atenção, pois o urânio é dissolvido com relativa facilidade pelo ácido nítrico concentrado; por isso, torna-se necessário determinar a posição econômica desse processo [39].

A taxa de dissolução do urânio aumenta com a concentração de ácido nítrico, sendo auxiliada pela formação de pites que aumentam a área superficial exposta ao eletrólito. Numa célula dotada de eletrodos de platina foram gastos cerca de 10800 kJ de corrente para dissolver 1kg de urânio em ácido nítrico 1,5 mol L⁻¹ (Tabela 4.6) [39].

Tabela 4.6: Dissolução anódica de urânio metálico em ácido nítrico 1,5 mol L⁻¹

Numero da amostra	1	2	3	4
Tempo de dissolução / min	5	30	60	110
Corrente / A	2	2	2	2
Diferença de potencial / V	15	13	13	12
Concentração de HNO ₃ / mol L ⁻¹	1,5	1,28	1,24	1,17
Concentração de urânio / mol L ⁻¹	3	14	28	46
Eficiência / %	121	89,5	87,7	74,4

Fonte: BLANCO, R.E.; WATSON, C.D. Head-end processes for solid fuels. In: Reactor handbook: fuel reprocessing. New York, N.Y.: Interscience, 1961.

Embora a dissolução eletrolítica do urânio metálico possa ser realizada com baixo custo de operação, em termos de eletricidade gasta, sem haver liberação de gases de processo, em diversas soluções ácidas e básicas; algumas desvantagens, como o projeto de um dissolvedor adequado para manutenção remota, o alto custo das instalações elétricas e a degradação dos materiais isolantes, ainda precisam ser solucionadas.

5 METODOLOGIA

5.1 Equipamentos, Materiais e Reagentes

5.1.1 Equipamentos e Materiais

Os experimentos eletroquímicos foram realizados com os seguintes equipamentos e materiais:

- Agitador mecânico, tipo MIX, METROHM.
- Balança analítica, modelo BP210D, SARTORIUS.
- Balança analítica, modelo P2210, METTLER.
- Banho termostático, modelo Julabo, LACTEA.
- Capilar de Luggin e tubo de purga, EG&G PAR.
- Célula eletroquímica encamisada de vidro borossilicato: capacidade total de 1 L; segue as especificações do modelo K0047, EG&G PAR (FIGURA 5.1.1.1). O projeto da célula encontra-se detalhado no Apêndice 1.

- Célula eletroquímica de polipropileno: capacidade total de 0,5 L; um compartimento cilíndrico externo abriga o eletrodo auxiliar (contraeletrodo) de Ni 200 e um compartimento interno concêntrico com 8 orifícios laterais simétricos revestidos por uma membrana de Nafion abriga o eletrodo de cilindro rotativo; um motor elétrico e um redutor de velocidade (MINIMOTOR) são alojados no orifício central da tampa de policloreto de vinila (PVC); duas peças cilíndricas de teflon (politetrafluoretileno, PTFE), de igual diâmetro, e um eixo de aço inoxidável AISI 304 ancorado em uma das peças e parafusado na outra por uma das extremidades e fixado no redutor de velocidade pela outra extremidade formam o corpo do eletrodo de cilindro rotativo; uma camisa de aço inoxidável AISI 304 revestida com espuma de poliuretana reveste a célula (Figura 5.1.1.2). O projeto da célula encontra-se detalhado no Apêndice 2.
- Chapa de alumínio ABNT-ASTM 1060, ALCAN do Brasil.
- Condutivímetro, modelo E382 konduktometer, METROHM.
- Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), DIGIMED.
- Espectrógrafo de emissão, JARREL-ASH, munido de fonte de excitação JARREL-ASH Standard Varisource.
- Espectromicroscópio de superfícies, modelo XSAM HS, KRATOS ANALYTICAL.
- Fio de platina de 1 m de comprimento por 1 mm de diâmetro.
- Microscópio eletrônico de varredura, modelo 440i, LEO.
- Microscópio óptico, modelo Quantimet, OLYMPUS.
- Níquel 200 (8 cm de diâmetro x 3 cm de altura x 4 mm de espessura).

- Potenciostato/Galvanostato, modelo 273, EG&G PAR, conectado em um microcomputador, modelo 386 DX 40 (Laboratório de Processos Eletroquímicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Anexo 3).
- Processador voltamétrico, modelo 646VA Processor, acoplado ao VA647, METROHM.
- Resina epóxi, STRUERS.
- Rotâmetro, modelo 111.805B, OMEL.
- Termômetro de mercúrio (-5 - 250°C), BENDER & HOBEIN.
- Urânio metálico, IPEN-CNEN/SP.



Figura 5.1.1.1: Célula eletroquímica encamisada de vidro borossilicato. (Detalhes no Apêndice 1).



Figura 5.1.1.2: Célula eletroquímica de eletrodo de cilindro rotativo usada nos estudos cinéticos da dissolução anódica do alumínio em soluções aquosas de NaOH termostatzadas a 30°C. (Detalhes no apêndice 2).

5.1.2 Reagentes

As soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram preparadas e padronizadas com os seguintes reagentes de grau analítico:

- Ácido nítrico (HNO_3), MERCK.
- Biftalato de potássio ($\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$), CARLO ERBA.
- Hidróxido de sódio (NaOH), MERCK.
- Nitrogênio gasoso, White Martins.

5.2 Preparação das Soluções e das Amostras Metálicas

5.2.1 Preparação das Soluções

No preparo das soluções de ácido nítrico e de hidróxido de sódio foram utilizados reagentes de grau analítico e água destilada e desionizada com uma concentração de ferro igual a $3,35 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e condutividade $6,6 \mu\text{S cm}^{-1}$.

As soluções de hidróxido de sódio e de ácido nítrico foram preparadas diariamente a fim de evitar problemas de carbonatação ou decomposição; sendo padronizadas nas concentrações de 0,20; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 e 5,80 mol L^{-1} . O biftalato de potássio foi utilizado na padronização das soluções de NaOH e o hidróxido de sódio na padronização das soluções de HNO_3 .

5.2.2 Preparação das Amostras Metálicas

As amostras de alumínio e de urânio foram confeccionadas a partir de peças retiradas de uma chapa de alumínio ABNT ASTM 1060, de 4 mm de espessura, fornecida pela ALCAN do Brasil, e de um lingote (urânio metálico fundido não refinado) de urânio, produzido no IPEN-CNEN/SP, através da redução de UF_4 com Mg metálico.

A análise microestrutural, as medidas dos potenciais de circuito aberto, os experimentos potenciodinâmicos e os experimentos potencioestáticos foram realizados com peças de alumínio de 4 mm x 12 mm x 25 mm e de urânio de 10 mm x 10 mm x 15 mm. As peças de alumínio empregadas nas medidas dos potenciais de circuito aberto e nos experimentos

potenciodinâmicos foram soldadas a hastes de alumínio de 3 mm de diâmetro por 200 mm de comprimento.

Após imersão em acetona, lavagem em banho ultra-sônico com água destilada e desionizada por 10 minutos e secagem em corrente de ar quente, as peças metálicas foram embutidas em resina epóxi (Figuras 5.3.2a e 5.3.2b). As amostras de urânio foram perfuradas lateralmente para a fixação de uma haste de aço inoxidável (Figura 5.3.2b).

Nos experimentos galvanostáticos foram utilizadas peças de alumínio de 4,0 mm de espessura por 16,0 mm de diâmetro, usinadas em torno mecânico (Figura 5.3.2c).

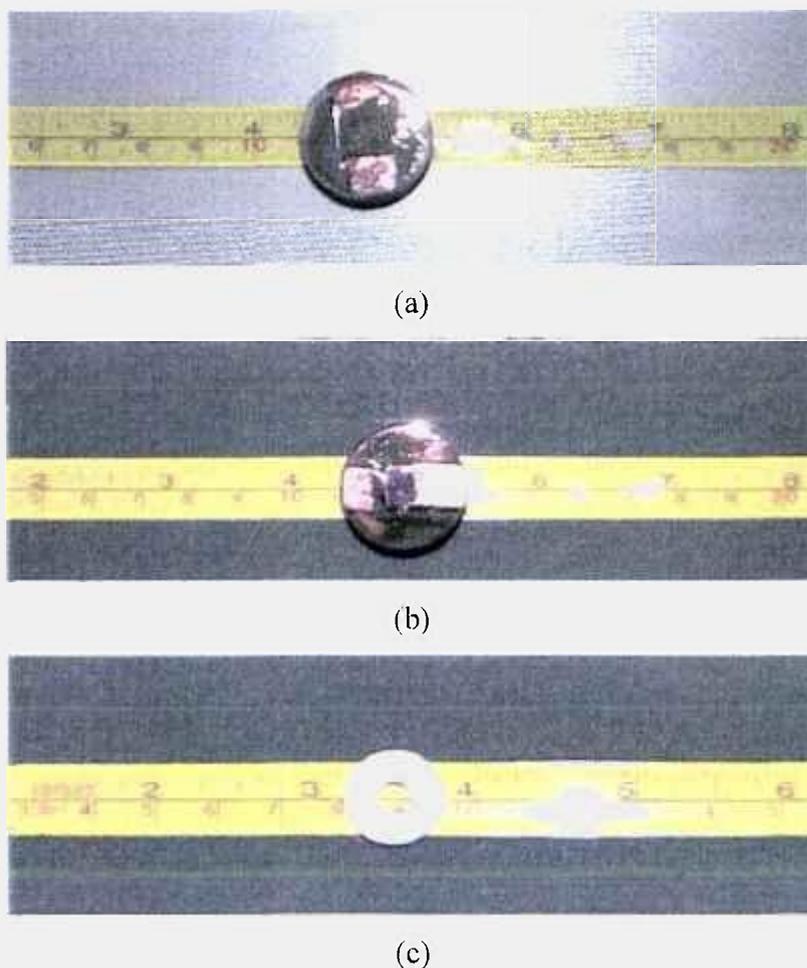


Figura 5.3.2: Amostras metálicas usadas na análise microestrutural e nos ensaios eletroquímicos: (a) alumínio; (b) urânio; (c) amostra de alumínio usada nos estudos cinéticos.

5.3 Métodos Analíticos

5.3.1 Análise Química e Microestrutural do Alumínio e do Urânio

A composições químicas do alumínio e do urânio foram determinadas por espectroscopia de emissão com o auxílio de um espectrógrafo de emissão da JARREL-ASH munido com uma fonte de excitação JARREL-ASH Standard Varisource.

O método espectroscópico fundamenta-se na emissão de radiação ou linha espectral durante o salto eletrônico de uma órbita mais energética para outra de menor energia, após a excitação da amostra. A energia da radiação emitida pode ser relacionada com o comprimento de onda através da equação

$$E = hc/\lambda \quad (5.3.1)$$

onde E é a energia emitida na transição eletrônica; h, a constante de Planck; c, a velocidade da luz no vácuo e λ , o comprimento de onda da luz emitida.

A análise espectrográfica qualitativa consiste na comparação do espectro da amostra com espectros de elementos puros, através de tabelas de referência. A análise quantitativa do elemento é feita através de curvas de calibração, por conversão da densidade fotográfica medida em intensidades relativas. Os métodos do padrão interno e da energia total são os mais usados na análise quantitativa. No método do padrão interno são adicionadas quantidades conhecidas do elemento sob análise na amostra e no padrão. No método da energia total, vários elementos são determinados em um só espectrograma [40].

A precisão das análises espectroquímicas de elementos traços é de 10% e o limite de detecção de elementos de fraca sensibilidade situa-se entre 200 e 1000 ppm. Como o urânio metálico possui centenas de linhas espectrais, é necessário convertê-lo em U_3O_8 e adicionar 2% de Ga_2O_3 em relação à massa da amostra para arrastar as impurezas até o arco [40].

As microestruturas das amostras de alumínio e de urânio foram analisadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, modelo 440i, da LEO e de um microscópio óptico, modelo Quantimet, da OLYMPUS. Após polimento com lixas de carbeto de silício (SiC) 280; 400; 600 e 1000 e com pasta de diamante 6; 3 e 1 μm , as amostras de alumínio foram submetidas ao ataque de uma solução contendo 0,5 mL de HF a 40% em 100 mL de água destilada durante 3 minutos, enquanto que as amostras de urânio foram expostas ao ar por um período de 3 horas.

A microscopia óptica é usada em estudos morfológicos e na identificação de camadas de produtos de corrosão sob luz polarizada. A resolução do microscópio óptico é determinada pelo comprimento de onda da luz visível (400 a 800 nm) e muitos defeitos cristalinos ou microconstituintes maiores que 0,5 μm podem ser observados [41]. Os grãos de uma amostra policristalina anisotrópica possuem cores variadas sob luz polarizada, pois as propriedades ópticas variam em função das direções cristalográficas. As superfícies de metais cúbicos são isotrópicas, mas, mediante ataque ou deposição de uma película epitaxial, podem se tornar opticamente ativas sob luz polarizada [41, 42].

As amostras de alumínio e de urânio foram recobertas com uma fina camada de ouro para a análise em microscópio eletrônico de varredura. Como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece imagens tridimensionais de alta resolução e profundidade de campo, as características microestruturais de objetos sólidos podem ser analisadas. A imagem é produzida por mapeamento da amostra por varredura quadrada; mas, ao contrário da microscopia óptica ou da microscopia eletrônica de transmissão, as imagens formadas não são reais [41-43].

5.3.2 Análise dos Produtos de Corrosão do Urânio por XPS

A composição química dos produtos de corrosão do urânio polarizado potenciostaticamente em soluções aquosas de NaOH e HNO₃ 4,00 mol L⁻¹, a 30,0 K,

durante 10 minutos, nos potenciais de -22 mV(Ag/AgCl) e 600 mV(Ag/AgCl) , foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Os elementos presentes nas superfícies das amostras foram identificados sob ultra-alto vácuo (5×10^{-7} a 10^{-6} Pa) com o auxílio de um espectromicroscópio de superfícies, modelo XSAM HS, da KRATOS ANALYTICAL. A identificação dos elementos é feita pela determinação direta das energias de ligação dos picos fotoelétricos e suas intensidades fornecem informações quantitativas sobre a composição da superfície.

A XPS se fundamenta na ejeção de elétrons excitados com energia cinética

$$E_c = hf - E_L \quad (5.3.2)$$

onde E_L é a energia de ligação do elétron emitido, cuja determinação e intensidade permite a identificação e a determinação quantitativa dos elementos. Por apresentar estas duas qualidades a XPS recebeu a denominação ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), sendo a técnica espectroscópica mais poderosa em análise de superfície [44].

5.3.3 Medida da Concentração de Urânio por Polarografia de Varredura Rápida

A concentração de nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) foi determinada por polarografia de varredura rápida, com o auxílio de um processador voltamétrico, modelo 646VA Processor, METROHM; utilizando-se o método da adição-padrão em alíquotas de 3 mL, retiradas em intervalos consecutivos de 5 minutos das soluções de HNO_3 , durante os experimentos potencioestáticos.

O método polarográfico fundamenta-se nas curvas de corrente-potencial de reações eletroquímicas controladas por difusão sobre a superfície de um microeletrodo polarizável, cuja escolha depende do intervalo de potenciais investigado. Na polarografia de varredura

rápida com eletrodo de mercúrio gotejante, utiliza-se um gerador eletrônico de rampa para traçar o polarograma completo no tempo de vida de uma única gota de mercúrio [40, 45].

Em medidas polarográficas quantitativas a corrente residual deve ser levada em consideração, devendo ser determinada através do traçado do branco para medir a altura da primeira onda do oxigênio. A análise quantitativa pode ser feita por (1) medidas comparativas, através de curvas corrente-potencial de padrões preparados nas mesmas condições ou (2) pela equação de Ilkovic:

$$i_d = 607 zC(D^3m^4t)^{1/6} \quad (5.3.3)$$

onde i_d é a corrente anódica durante a vida da gota; o coeficiente 607 inclui fatores geométricos, a constante de Faraday e a densidade do mercúrio; z representa o número de elétrons transferidos; C corresponde à concentração da espécie química; D é o coeficiente de difusão da espécie ativa; m representa a velocidade de escoamento do mercúrio; t é o tempo de queda da gota [45].

5.3.4 Medidas de Perda de Massa do Alumínio

Uma balança analítica, modelo BP210D, da SARTORIUS foi utilizada na determinação da massa de alumínio dissolvida durante sua polarização galvanostática.

A perda de massa do alumínio foi calculada pela diferença entre a massa inicial, determinada antes da realização de cada experimento galvanostático, e a massa final, medida após a retirada dos produtos de corrosão com uma solução contendo 2,0 g de CrO_3 e 5,0 mL de H_3PO_4 a 88% em 100 mL de água destilada, a 9,0°C [46]. A realização de uma prova em branco para a perda de massa durante a limpeza do alumínio demonstrou serem desnecessárias correções adicionais.

5.4 Métodos Eletroquímicos

5.4.1 Potencial de Circuito Aberto

As medidas de potencial de circuito aberto, de polarização potenciodinâmica e de polarização potencioestática foram realizadas em uma célula eletroquímica encamisada conectada em um termostato, modelo Julabo, da LACTEA, utilizando-se 700 mL de solução, um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) acoplado a um capilar de Luggin (mantido a cerca de 1 mm do eletrodo de trabalho) e um eletrodo auxiliar de platina de 1 m de comprimento por 1mm de diâmetro, enrolado em espiral, e amostras de alumínio e de urânio com áreas geométricas iguais a 1,00 cm² e 0,48 cm².

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas com o auxílio de um potencioestato/galvanostato, modelo 273, da EG&G PAR, conectado num microcomputador, modelo 386 DX40. A resistência das soluções (queda ôhmica, IR) não foi levada em consideração, cada ensaio foi repetido cinco vezes para verificar a reprodutibilidade das medidas efetuadas.

As amostras de alumínio e de urânio foram polidas sucessivamente em lixas de carvão de silício (SiC) 280; 400; 600 e 1000 e lavadas com água destilada antes de serem submetidas às medidas de potencial de circuito aberto em soluções de NaOH e de HNO₃ 0,20; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 e 5,80 mol L⁻¹, previamente desaeradas com nitrogênio gasoso, a uma vazão de 5 L h⁻¹, e termostatizadas a 21,7; 30,0; 45,0; 50,0; 60,0; 70,0; 75,0 e 78,3°C, por um período de 15 minutos.

As medidas de potencial de circuito aberto devem ser realizadas com o auxílio de um eletrodo de referência estável e que forneça valores reprodutíveis, pois a medição direta do potencial de circuito aberto é materialmente impraticável. Existem diversos tipos de eletrodo de referência e sua escolha é ditada pelas condições experimentais [47-49].

O potencial de circuito aberto pode ser medido com um voltímetro ligado aos terminais do metal em estudo e de um eletrodo de referência, no entanto, é muito mais conveniente registrar o potencial continuamente ao longo do tempo com o auxílio de um potenciostato conectado a um registrador ou a um microcomputador programado.

A influência da concentração e da temperatura sobre os potenciais de circuito aberto do alumínio e do urânio e a modelagem por mínimos quadrados foram estabelecidos estatisticamente com o auxílio do planejamento fatorial em estrela [50].

5.4.2 Polarização Potenciodinâmica

Os experimentos de polarização potenciodinâmica foram realizados em soluções estagnadas de NaOH e de HNO₃ 1,00; 2,00; 3,00 e 4,00 mol L⁻¹ desaeradas com N₂ a uma vazão de 5 L h⁻¹ e termostalizadas a 30,0; 45,0; 60,0 e 75,0°C.

Após um período de 10 minutos de imersão inicial, as amostras metálicas foram submetidas a uma taxa de varredura anódica de 1 mV s⁻¹, de -300 a 2000 mV(Ag/AgCl) acima do potencial de circuito aberto em soluções de NaOH e de -100 a 1600 mV(Ag/AgCl) acima do potencial de circuito aberto em HNO₃.

O estudo de processos corrosivos e a medida de vários parâmetros eletroquímicos podem ser realizados por polarização potenciodinâmica. Nesse método, o potencial da amostra em estudo é variado continuamente em relação ao eletrodo de referência por um potenciostato que registra simultaneamente a corrente estabelecida entre a amostra e o eletrodo auxiliar. A taxa de varredura pode ser obtida pela inclinação da curva correspondente à variação do potencial do eletrodo em função do tempo. As curvas de polarização são obtidas a partir das medidas experimentais [47-49].

5.4.3 Polarização Potenciostática

As amostras de urânio foram termostatizadas a 30,0°C em soluções de HNO₃ 1,00; 2,00; 3,00 e 4,00 mol L⁻¹, agitadas mecanicamente por um agitador tipo MIX da METROHM, nos potenciais de 600 e 650 mV(Ag/AgCl).

No método potenciostático, a variável de controle é o potencial e não a corrente, como no método galvanostático. O potencial aplicado ao corpo de prova pelo potenciostato pode ser mantido num valor fixo ou ser variado, no sentido anódico ou catódico, em relação ao eletrodo de referência. Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda uma certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato [47-49].

5.4.4 Polarização Galvanostática

Os experimentos galvanostáticos foram realizados em uma célula eletroquímica de polipropileno de 500 mL de capacidade, contendo um eletrodo de cilindro rotativo, conectada em um banho termostático, modelo Julabo, da LACTEA, utilizando-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um eletrodo auxiliar cilíndrico de Ni 200, com 4 mm de espessura, 80 mm de diâmetro e 30 mm de altura e 400 mL de solução.

As medidas galvanostáticas foram realizadas em soluções de NaOH 1,00; 2,00; 3,00 e 4,00 mol L⁻¹, previamente termostatizadas a 30,0°C, aplicando-se ao eletrodo de cilindro rotativo de alumínio, mantido numa rotação constante de 15 Hz, correntes de 0; 5; 10; 50 e 100 mA, por um período de 30 minutos.

O eletrodo de cilindro rotativo consiste de uma peça de alumínio (parte ativa, com uma área geométrica (seção transversal à direção de laminação) igual a 2,0 cm²) encaixada

entre dois cilindros concêntricos de teflon (PTFE), de igual diâmetro, ancorados em um eixo de aço inoxidável por meio de rosca.

Nas medidas galvanostáticas, a corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar pode ser mantida num valor constante, ou aumentada discretamente, e o potencial correspondente da amostra é medido em relação ao eletrodo de referência [47-49].

5.5 Estudos Cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados numa célula eletroquímica contendo um eletrodo de cilindro rotativo. Este tipo de eletrodo oferece inúmeras vantagens, tais como: distribuição de corrente uniforme, controle hidrodinâmico e o cálculo do transporte de massa através de correlações já bem estabelecidas; pequena deformação do eletrodo de cilindro rotativo durante a dissolução do alumínio; o eletrodo rotativo oferece uma temperatura mais uniforme na superfície do eletrodo que as outras geometrias, sendo praticamente a mesma do eletrólito [51].

A corrente de dissolução anódica do alumínio deveria ser calculada a partir da taxa de evolução volumétrica de hidrogênio, por isso, o compartimento interno que abriga o eletrodo de trabalho (eletrodo de cilindro rotativo de alumínio) foi coberto por uma membrana de Nafion, cuja função é separar o gás liberado no eletrodo de trabalho do gás liberado no eletrodo auxiliar [51]. No entanto, a perda de carga no sistema impossibilitou a realização de tais medidas durante a realização dos experimentos sob circuito fechado. Portanto, a corrente de dissolução anódica do alumínio foi obtida a partir de medidas de perda de massa

A corrente de dissolução anódica do urânio metálico foi obtida a partir da concentração corrigida de $UO_2(NO_3)_2$ pela seguinte fórmula:

$$C_n = [C_{pn}V_n + (\Sigma C_{pi} - nC_{pi})v]/(V_o - nv) \quad (5.5.1)$$

onde C_n é a concentração real correspondente à n -ésima alíquota de $UO_2(NO_3)_2$ na solução de HNO_3 ; C_p é a concentração obtida por polarografia; V_o é o volume inicial da solução; v é o volume da alíquota retirada.

O volume e a densidade solução de HNO_3 podem ser considerados praticamente constantes, pois ela é mantida a temperatura constante e a concentração de $UO_2(NO_3)_2$ na solução é muito baixa. Portanto, a taxa de dissolução do urânio pode ser expressa como a derivada da massa em relação ao tempo, conforme a equação:

$$dm/dt = V_o d[UO_2(NO_3)_2]/dt = dV_o dV_o[UO_2(NO_3)_2]/dt \quad (5.5.2)$$

onde dm/dt é a velocidade de dissolução do urânio metálico em $mg\ s^{-1}$; V_o é o volume inicial da solução e $d[UO_2(NO_3)_2]/dt$ é o acúmulo de $UO_2(NO_3)_2$ em $mg\ L^{-1}\ s^{-1}$.

As ordens das reações e as constantes de velocidade foram obtidas a partir das curvas cinéticas das densidades de corrente em função das concentrações iniciais das soluções de $NaOH$ e HNO_3 , traçadas após a conversão das taxas de dissolução anódica do alumínio e do urânio em densidades de corrente com o auxílio da lei de Faraday

$$i = 1/S (zF/M) dm/dt \quad (5.5.3)$$

onde i é a densidade de corrente anódica; S é a área geométrica da amostra exposta ao meio corrosivo; z é o número de elétrons transferidos; F é a constante de Faraday; M é a massa molar do alumínio e do urânio e dm/dt , a taxa de dissolução anódica. Esses parâmetros cinéticos foram obtidos, levando-se em conta o fato de que a ordem de reação pode ser determinada a partir do efeito exercido pela variação da concentração de uma espécie j qualquer sobre a curva corrente-potencial [52]:

$$\partial \log i / \partial \log C_j = r \quad (5.5.4)$$

onde i é a densidade de corrente em um potencial constante; C_j é a concentração da espécie j na solução e r é a ordem da reação eletroquímica.

A eficiência de corrente da reação de dissolução anódica do urânio foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{Eficiência de corrente} = m/m_t \times 100\% \quad (5.5.6)$$

onde m é a massa dissolvida de urânio sob potencial aplicado; m_t é a massa teórica relativa a corrente correspondente ao potencial aplicado.

As perdas de massa teóricas do alumínio e do urânio foram calculadas, respectivamente, a partir do produto da corrente aplicada pelo tempo de polarização e da integração numérica das curvas de densidade de corrente em função do tempo de polarização

$$m = S M/zF \int i dt \quad (5.5.7)$$

onde m corresponde as massas de alumínio e de urânio dissolvidas durante os ensaios de polarização; S é a área das amostras exposta as soluções; M é a massa molar do alumínio e do urânio metálicos; z é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday e $\int i dt$ é a quantidade de eletricidade ou carga elétrica gasta durante a polarização potencioestática da amostra de urânio.

A equação química global de dissolução do alumínio foi estabelecida a partir da razão molar entre os números de mols de hidrogênio e de alumínio. O número de mols de hidrogênio foi obtido a partir da conversão do gás liberado durante a dissolução do alumínio em potencial de circuito aberto com o auxílio da equação do gás ideal

$$p_H V = n_H RT \quad (5.5.8)$$

onde p_H é a pressão parcial do hidrogênio; V é o volume de hidrogênio; n_H é o número de mols de hidrogênio; R é a constante dos gases perfeitos e T , a temperatura termodinâmica.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise Química e Microestrutural

Nas Figuras 6.1.1 e 6.1.2 são mostradas as micrografias do alumínio e do urânio. A micrografia do alumínio, obtida por microscopia óptica (Figura 6.1.1), sob luz polarizada, revela uma estrutura granular homogênea, com orientação cristalográfica aleatória e preferencial no interior dos grãos (reflexão uniforme), típica do alumínio trabalhado a quente [53]. A micrografia do urânio, obtida por microscopia eletrônica de varredura (Figura 6.1.2), mostra uma estrutura heterogênea, formada por grãos grandes e pequenos, contendo carboneto de urânio disperso em seu interior, típica do urânio fundido e não refinado [54].

As composições químicas e nominais do alumínio e do urânio metálicos são apresentadas nas Tabelas 6.1.1 e 6.1.2. Os resultados obtidos por espectroscopia de emissão óptica sugerem que o alumínio usado nos experimentos eletroquímicos possui composição similar a do alumínio não ligado 1060, apresentada nas normas ABNT e ASTM [55, 56].

A análise espectroscópica de emissão óptica e a composição química do urânio nuclearmente puro, produzido no IPEN-CNEN/SP [57], sugerem que o urânio utilizado nos experimentos eletroquímicos possui os mesmos padrões de fabricação do urânio nuclearmente puro.



Figura 6.1.1: Micrografia do alumínio obtida por microscopia óptica sob luz polarizada. Ataque: HF a 0,2%.

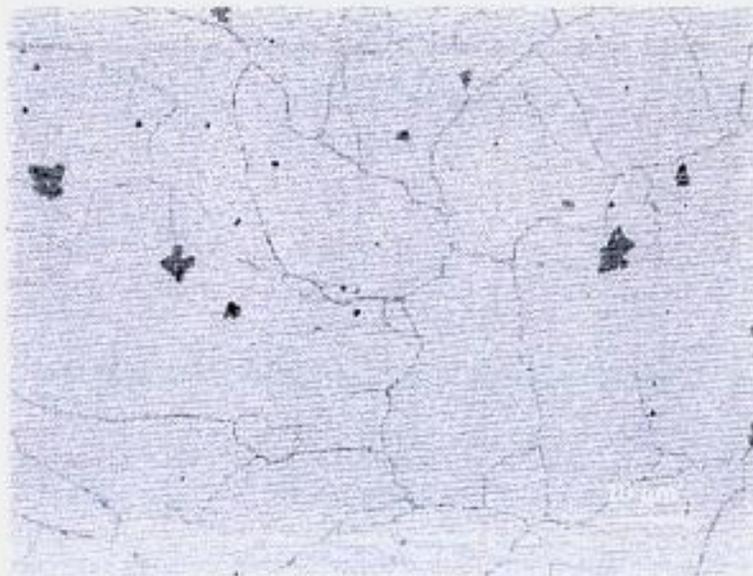


Figura 6.1.2: Micrografia do urânio obtida por microscopia eletrônica de varredura após 3 horas de exposição ao ar.

Tabela 6.1.1: Composição química do alumínio usado nos experimentos eletroquímicos e nominal do similar alumínio não ligado ABNT 1060

Alumínio ensaiado		Alumínio 1060 ^a
Composição Química / % em massa		Composição nominal / % em massa
Ferro (Fe)	0,050	0,07
Silício (Si)	0,010	0,07
Vanádio (V)	0,005	0,05
Gálio (Ga)	0,004	0,03
Zinco (Zn)	0,004	0,01
Magnésio (Mg)	0,002	0,01
Cobre (Cu)	0,002	0,02
Crômio (Cr)	0,001	-
Manganês (Mn)	0,001	0,01
Níquel (Ni)	0,001	-
Alumínio (Al)	99,91	99,90

(a) Fontes: Normas ABNT e ASTM.

Tabela 6.1.2: Análise química e composição nominal do urânio do urânio nuclearmente puro

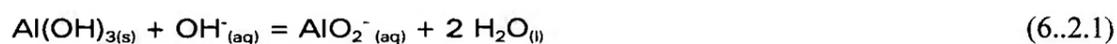
Composição do urânio ensaiado / % em massa	Nominal ^a / % em massa
Silício (Si)	0,026
Alumínio (Al)	0,015
Ferro (Fe)	0,012
Manganês (Mn)	0,010
Fósforo (P)	0,010
Magnésio (Mg)	0,003
Cobalto (Co)	0,001
Cobre (Cu)	0,001
Crômio (Cr)	0,001
Zinco (Zn)	0,001

(a) Fonte: LIMA, R.M. Projeto urânio metálico. São Paulo: 1992. (IPEN-Pub-492).

6.2 Potencial de Circuito Aberto

Os gráficos de potencial de circuito aberto, ECA, do alumínio em soluções aquosas de NaOH 1 a 4 mol L⁻¹, no intervalo de 30 a 75°C, são apresentados nas Figuras 6.2.1 a 6.2.6. Inicialmente, o ECA cresce rapidamente no sentido positivo dos potenciais e se aproxima do estado estacionário após 600 s de imersão, sugerindo crescimento de uma

camada de óxido sobre a superfície metálica. O aumento da temperatura das soluções aquosas de NaOH 1 e 2 mol L⁻¹ varia o ECA para valores mais positivos (Figuras 6.2.1 e 6.2.2). Porém, a partir de NaOH 3 mol L⁻¹ ocorre uma inversão, o ECA do alumínio varia para potenciais mais negativos (Figuras 6.2.3 e 6.2.4). Isto se deve provavelmente a modificações na estrutura da camada de óxido devido ao aumento da temperatura, bem como, à solubilidade do óxido em soluções aquosas de NaOH mais concentradas [28, 58]



A 30°C, O aumento da concentração de NaOH desloca o potencial de circuito aberto do alumínio para valores mais positivos, isto é, no sentido catódico (Figura 6.2.5); mas a 75°C, o aumento da concentração de NaOH desloca o ECA no sentido anódico ou negativo dos potenciais (Figura 6.2.6). Portanto, o aumento da concentração e da temperatura das soluções aquosas de NaOH favorecem a dissolução do alumínio.

Os potenciais de circuito aberto médios do alumínio em função da temperatura e da concentração de NaOH são apresentados na Tabela 6.2.1.

Tabela 6.2.1: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH

T / °C	Concentração de NaOH / mol L ⁻¹				-E _{ca} /mV(Ag/AgCl)
	1	2	3	4	
30	1496 ± 5 (0,2)	1493 ± 8 (0,3)	1498 ± 3 (0,1)	1502 ± 24 (1,0)	
45	1439 ± 40 (1,7)	1423 ± 40 (3,1)	1481 ± 2 (0,1)	1484 ± 2 (0,1)	
60	1468 ± 5 (0,2)	1487 ± 3 (0,1)	1494 ± 22 (0,9)	1505 ± 3 (0,1)	
75	1422 ± 11 (0,4)	1484 ± 22 (0,9)	1525 ± 19 (0,7)	1521 ± 60 (2,5)	

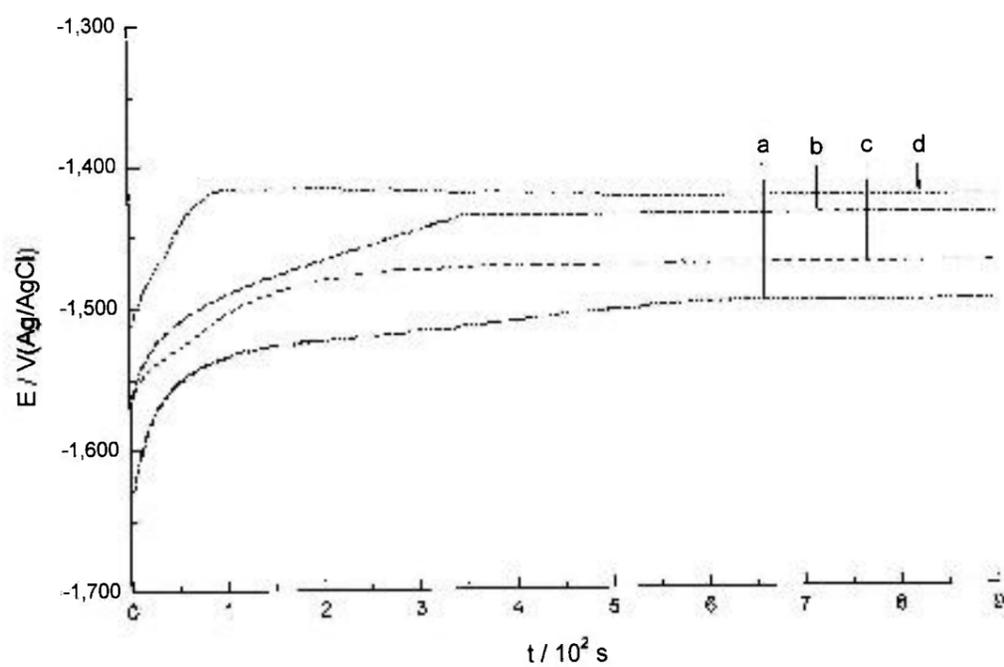


Figura 6.2.1: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH 1 mol L⁻¹. (a) 30°C; 45°C; 60°C; 75°C.

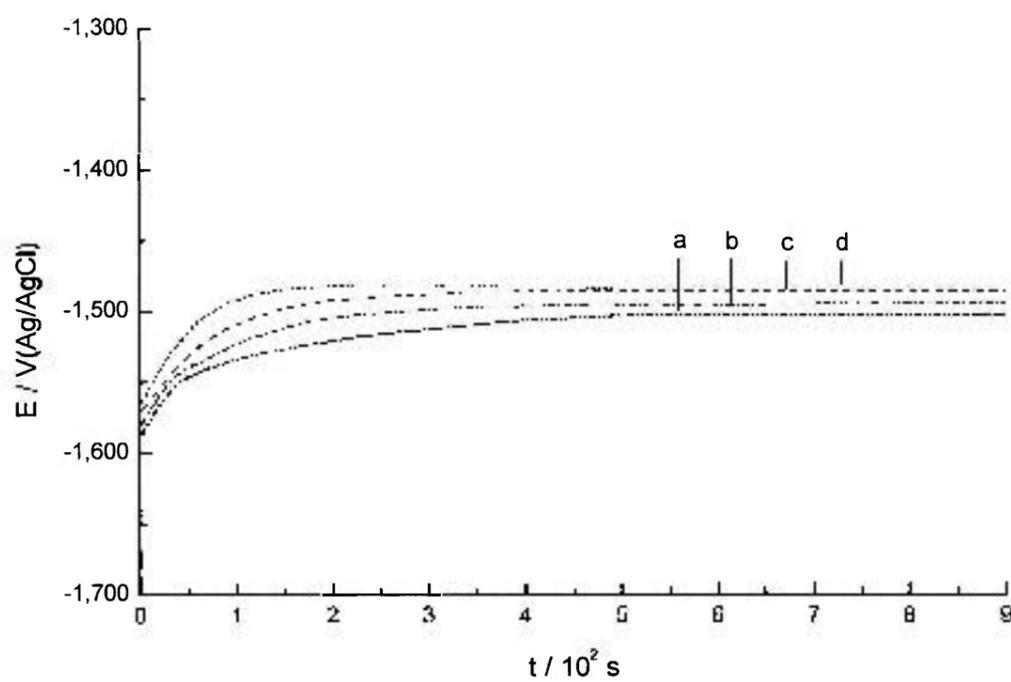


Figura 6.2.2: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH 2 mol L⁻¹. (a) 30°C; 45°C; 60°C; 75°C.

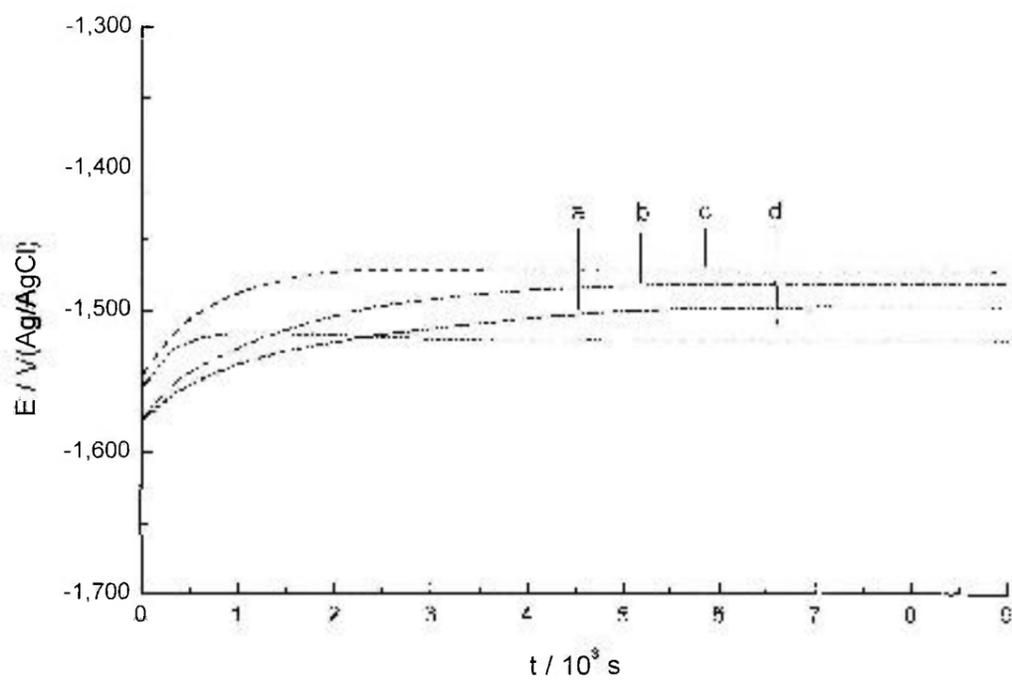


Figura 6.2.3: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH 3 mol L⁻¹. (a) 30°C; 45°C; 60°C; 75°C.

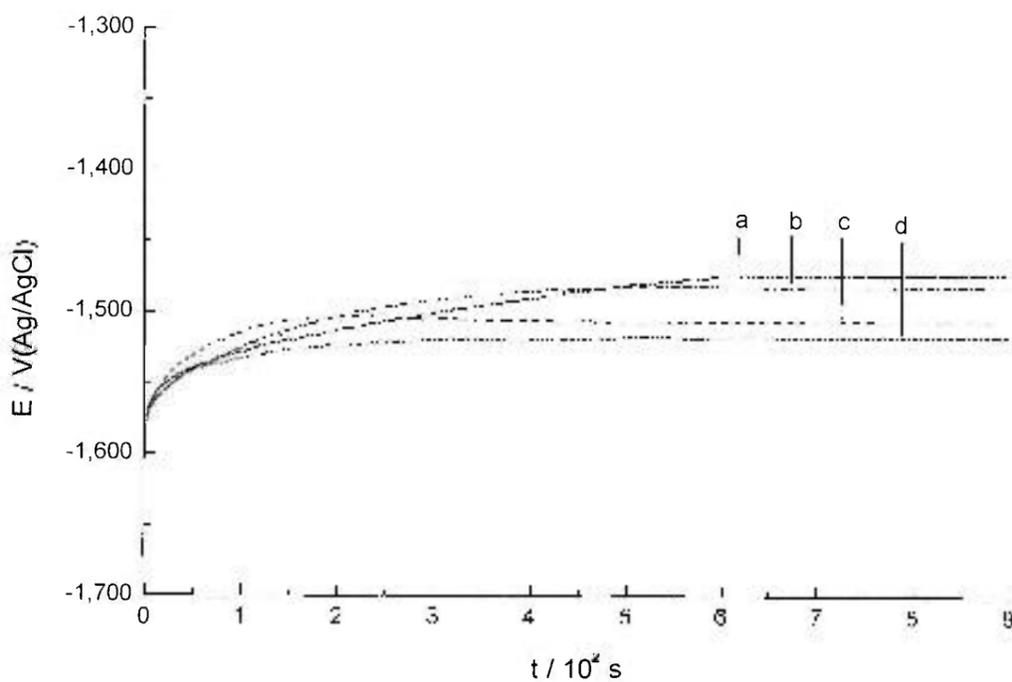


Figura 6.2.4: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH 4 mol L⁻¹. (a) 30°C; 45°C; 60°C; 75°C.

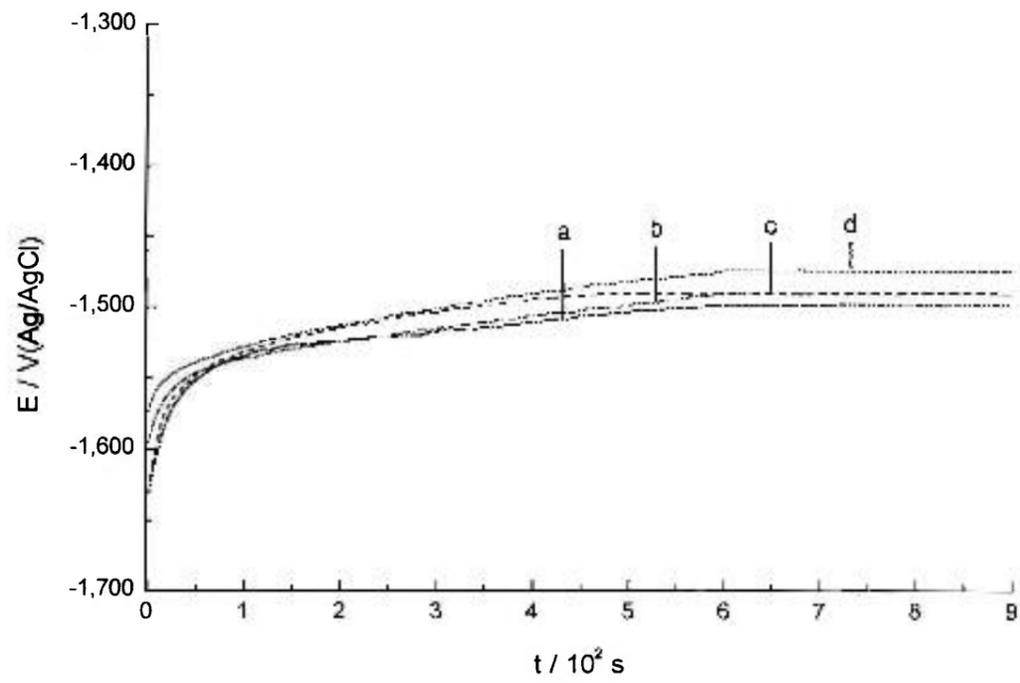


Figura 6.2.5: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH a 30°C.; (a) 1 mol L⁻¹; (b) 2 mol L⁻¹; (c) 3 mol L⁻¹; (d) 4 mol L⁻¹.

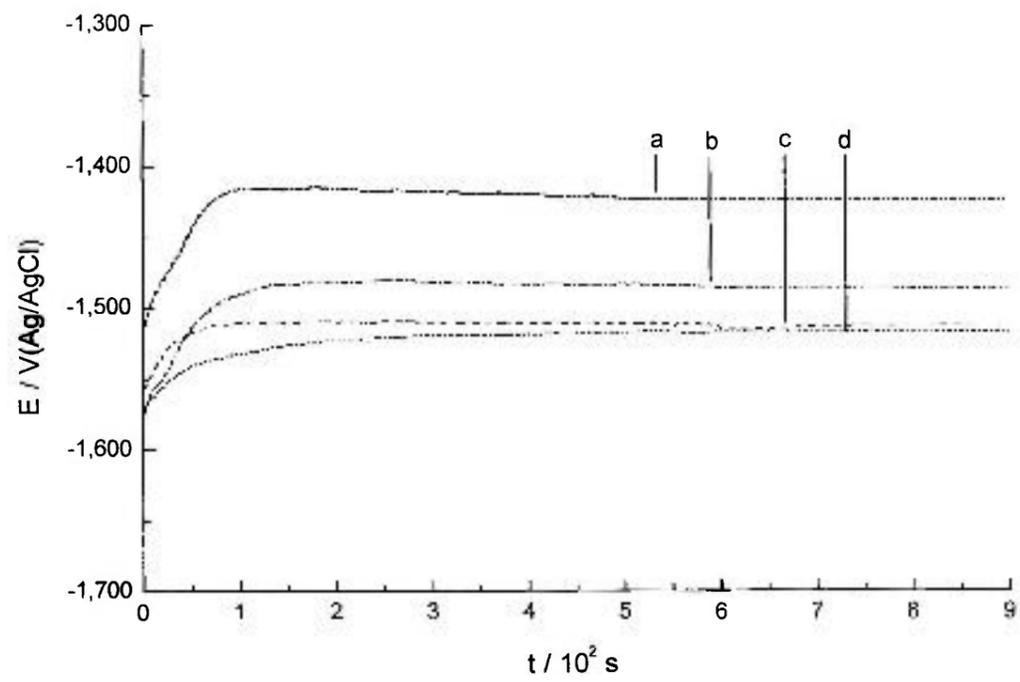


Figura 6.2.6: Potencial de circuito aberto do alumínio em soluções aquosas de NaOH a 75°C.; (a) 1 mol L⁻¹; (b) 2 mol L⁻¹; (c) 3 mol L⁻¹; (d) 4 mol L⁻¹.

Os potenciais de circuito aberto médios do alumínio usados no estudo da interação da concentração e da temperatura das soluções de NaOH sobre o potencial de circuito aberto do alumínio, através do planejamento fatorial em estrela [50], são apresentados na Tabela 6.2.2.

Tabela 6.2.2: Dados usados na inferência da interação da concentração e da temperatura das soluções aquosas de NaOH sobre o potencial de circuito aberto do alumínio

T / °C	Concentração de NaOH / mol L ⁻¹					-E _{CA} (Mg/AgCl)
	0,2	1,0	3,0	5,0	5,8	
21,7	1,487	
30,0	...	1,475	...	1,489	...	
50,0	1,468	...	1,501	...	1,510	
70,0	...	1,497	...	1,515	...	
78,3	1,512	

A modelagem matemática dos dados experimentais apresentados na Tabela 6.2.2 forneceu uma equação polinomial de segundo grau com 95% de variação explicada:

$$E_{CA} = -1,443 - 1,36 \times 10^{-2} C - 6,45 \times 10^{-4} T + 1,525 \times 10^{-3} C^2 + 2 \times 10^{-6} T^2 - 2,5 \times 10^{-5} C T \quad (6.2.2)$$

onde E_{CA} é o potencial de circuito aberto, C é a concentração de NaOH, T é a temperatura da solução. O erro máximo cometido entre a resposta prevista pelo modelo e o valor experimental é de 0,32%; portanto, a predição do modelo é satisfatória.

A superfície de resposta da interação da concentração e da temperatura das soluções aquosas de hidróxido de sódio sobre o potencial de circuito aberto do alumínio é mostrada na Figura 6.2.7. Essa superfície de resposta foi obtida a partir do modelo ajustado pelo método estatístico fatorial em estrela. Como o potencial de circuito aberto é deslocado no sentido negativo dos potenciais com o aumento da concentração e da temperatura das soluções de NaOH, a ativação térmica deve favorecer a dissolução do alumínio.

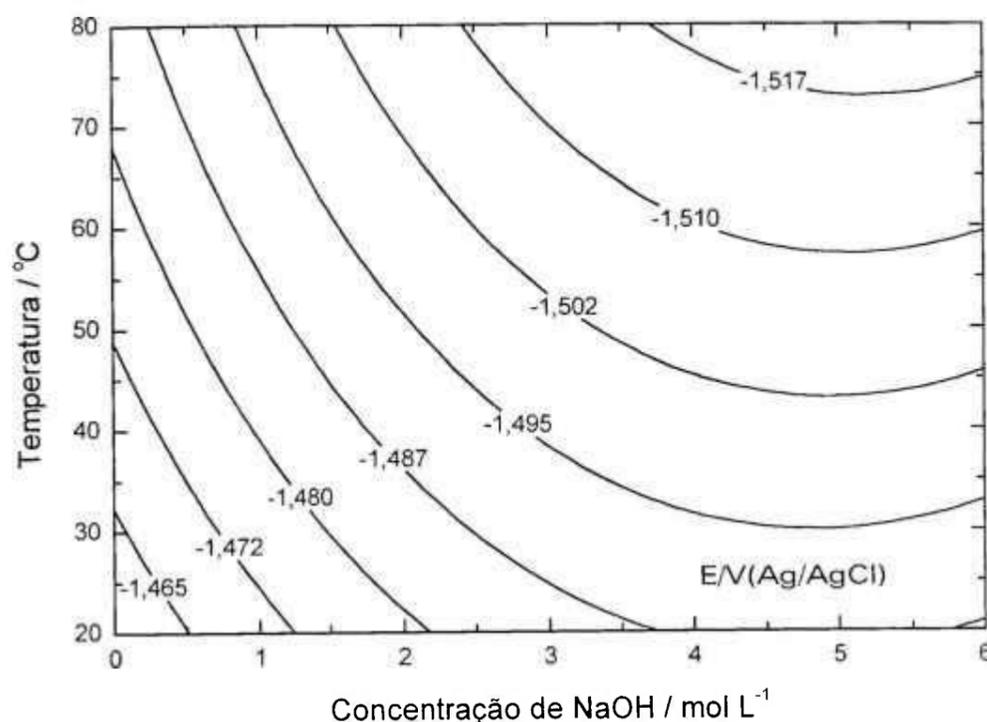


Figura 6.2.7: Superfície de resposta da interação da concentração e da temperatura das soluções aquosas de NaOH sobre o potencial de circuito aberto do alumínio.

As curvas de potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH 1 a 4 mol L⁻¹, no intervalo de 30 a 75°C, são apresentadas nas Figuras 6.2.8 a 6.2.10. Inicialmente, o ECA cresce rapidamente e se aproxima do estado estacionário após 700 s de imersão. O aumento da concentração de NaOH a 30°C diminui o ECA do urânio (Figura 6.2.8). Em contraste, a 75°C ocorre uma inversão, do ECA é deslocado no sentido positivo dos potenciais (Figura 6.2.9) em soluções mais concentradas. O ECA é deslocado no sentido negativo dos potenciais (Figura 6.2.10) em soluções aquosas de NaOH 4 mol L⁻¹ mantidas em temperaturas mais altas, sugerindo formação e crescimento de camada sobre a superfície do urânio, provavelmente UO₂ ou U₃O₈.

Os potenciais de circuito aberto do urânio metálico em soluções aquosas de NaOH são apresentados na Tabela 6.2.3. Os dados foram pouco reprodutíveis, provavelmente devido à presença de impurezas na matriz metálica, como pode ser observado na micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura apresentada na Figura 6.1.2.

Tabela 6.2.3: Potencial do urânio em soluções aquosas de NaOH

T / °C	Concentração de NaOH / mol L ⁻¹				-E _{ca} /mV(Ag/AgCl) % s.r.
	1	2	3	4	
30	453 ± 76 (10,5)	529 ± 92 (11,0)	523 ± 54 (6,5)	516 ± 27 (3,3)	
45	495 ± 17 (2,2)	530 ± 10 (1,1)	501 ± 25 (3,2)	544 ± 27 (3,1)	
60	578 ± 59 (6,4)	609 ± 13 (1,3)	584 ± 57 (6,2)	596 ± 60 (6,4)	
75	532 ± 49 (5,8)	564 ± 32 (3,5)	578 ± 76 (8,3)	593 ± 25 (2,7)	

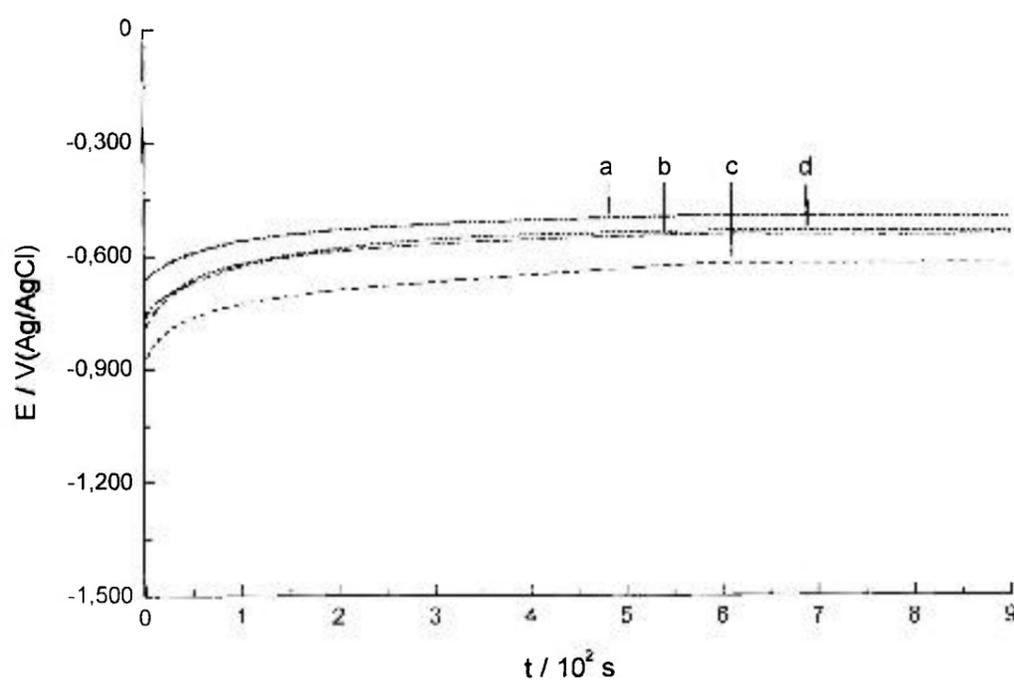


Figura 6.2.8: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de NaOH 4 mol L⁻¹. (a) 30 °C; (b) 45 °C; (c) 60 °C; (d) 75 °C.

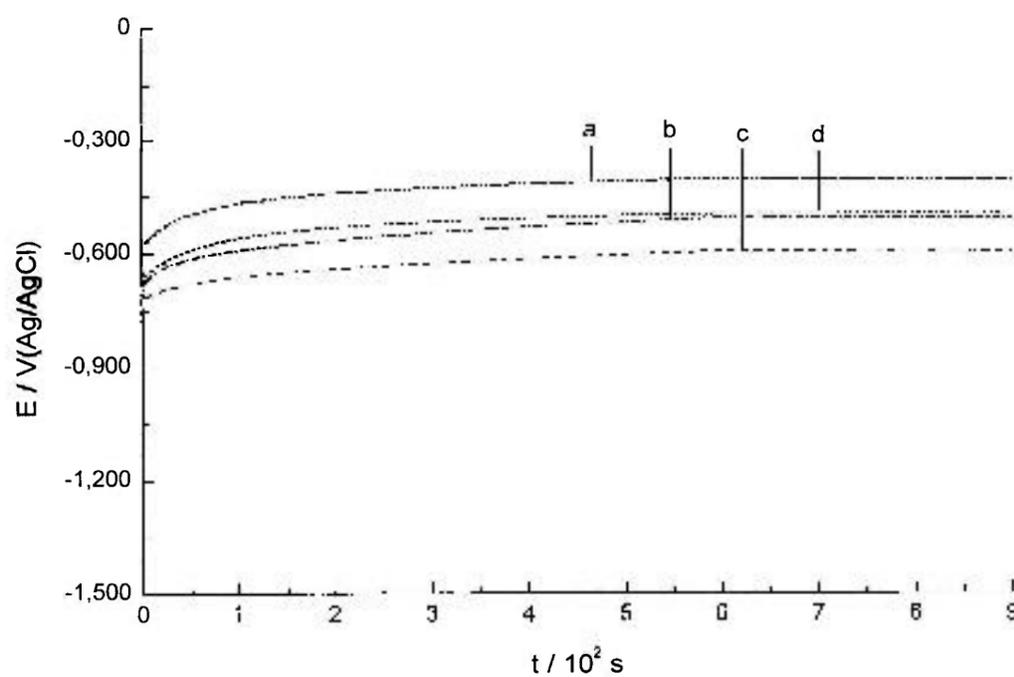


Figura 6.2.9: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de NaOH a 30 °C. (a) 1 mol L⁻¹; (b) 2 mol L⁻¹; (c) 3 mol L⁻¹; (d) 4 mol L⁻¹.

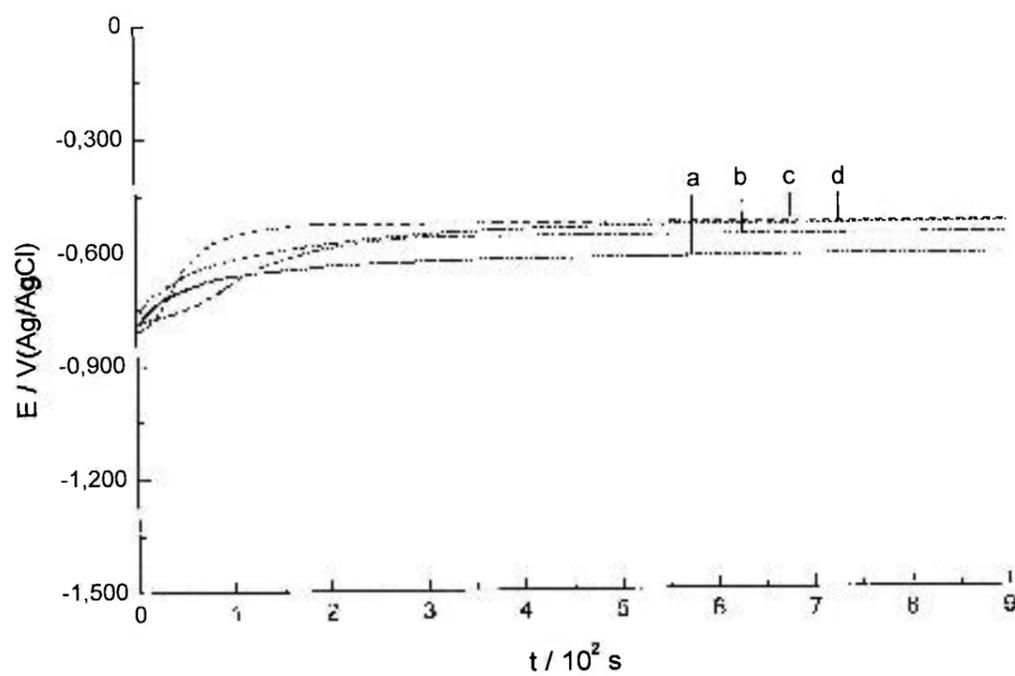


Figura 6.2.10: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de NaOH a 75°C. (a) 1 mol L⁻¹; (b) 2 mol L⁻¹; (c) 3 mol L⁻¹; (d) 4 mol L⁻¹.

As curvas de potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de HNO_3 1 a 4 mol L^{-1} , obtidas no intervalo de 30 a 75°C , são mostradas nas Figuras 6.2.11 a 6.2.13. Inicialmente, ocorre um rápido crescimento do ECA no sentido positivo dos potenciais e, após 600 s de imersão, se aproxima do valor estacionário. O aumento da temperatura e da concentração de HNO_3 varia o ECA do urânio no sentido positivo dos potenciais, indicando formação e crescimento de uma camada de UO_2 ou U_3O_8 sobre a superfície metálica.

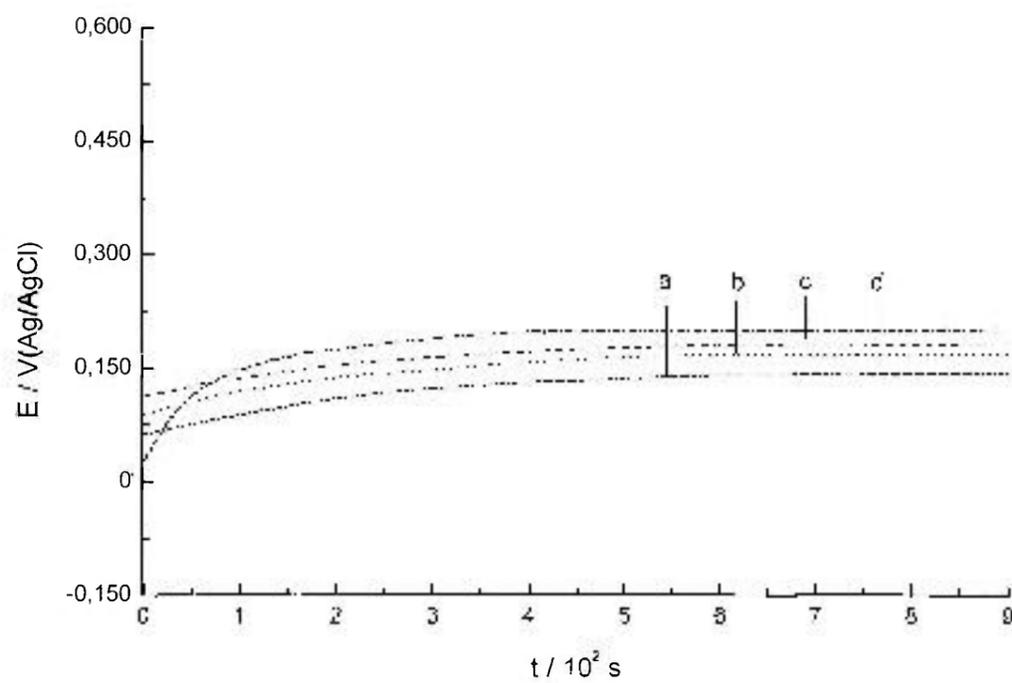


Figura 6.2.11: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de HNO_3 a 30°C . (a) 1 mol L^{-1} ; (b) 2 mol L^{-1} ; (c) 3 mol L^{-1} ; (d) 4 mol L^{-1} .

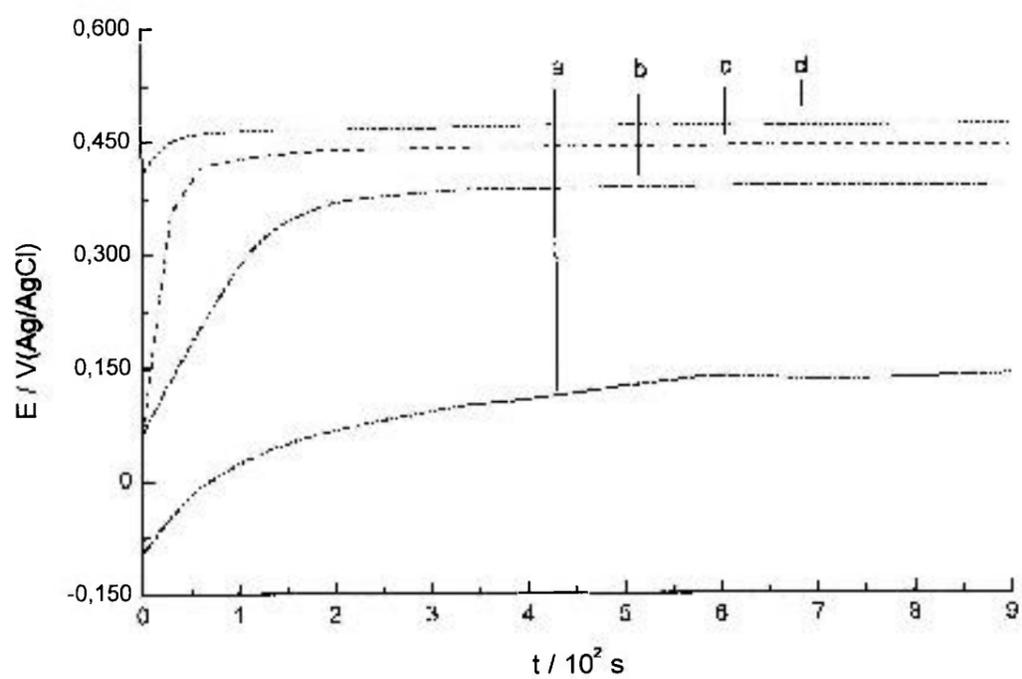


Figura 6.2.12: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de HNO_3 a 75°C . (a) 1 mol L^{-1} ; (b) 2 mol L^{-1} ; (c) 3 mol L^{-1} ; (d) 4 mol L^{-1} .

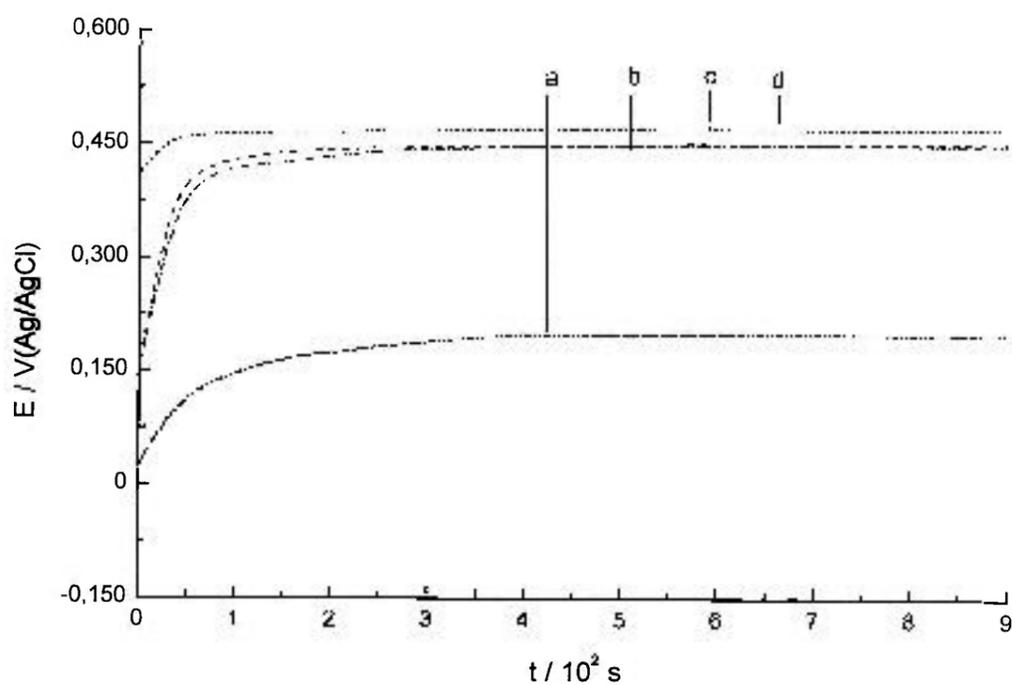


Figura 6.2.13: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de HNO_3 4 mol L^{-1} . (a) 30°C ; (b) 45°C ; (c) 60°C ; (d) 75°C .

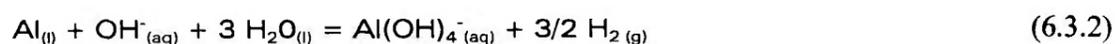
Os potenciais de circuito aberto estacionários do urânio em soluções aquosas de HNO_3 são apresentados na Tabela 6.2.4.

Tabela 6.2.4: Potencial de circuito aberto do urânio em soluções aquosas de HNO_3

T / °C	Concentração de HNO_3				- $E_{ca}/mV(\text{Ag}/\text{AgCl})$ % s.r.
	1	2	3	4	
30	139 ± 10 (4,3)	183 ± 22 (7,7)	199 ± 35 (11,0)	232 ± 38 (10,3)	
45	222 ± 13 (3,6)	354 ± 51 (9,0)	401 ± 17 (2,7)	453 ± 13 (1,8)	
60	349 ± 27 (4,9)	358 ± 32 (5,6)	412 ± 25 (3,9)	510 ± 19 (2,4)	
75	140 ± 25 (11,4)	390 ± 30 (4,9)	444 ± 13 (1,8)	471 ± 8 (1,1)	

6.3 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica para o alumínio em soluções aquosas de NaOH , obtidas numa taxa de varredura anódica de 1 mV s^{-1} , após 600 s de imersão, são apresentadas nas Figuras 6.3.1 a 6.3.3. Pode ser observado que o alumínio se passiva no intervalo de potenciais investigado. Abaixo do potencial de circuito aberto, em aproximadamente $-1,5 \text{ V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$, isto é, no ramo catódico, o alumínio dissolve-se com liberação vigorosa de hidrogênio gasoso em sua superfície. Provavelmente, por causa da hidratação da camada de óxido pelo ataque de íons OH^-



com redução simultânea de água [59].

Em aproximadamente $-1,5 \text{ V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$, o alumínio é dissolvido com liberação simultânea de hidrogênio gasoso sem a aplicação de corrente ou potencial externos.



Acima de $-1,5 \text{ V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$, isto é, no ramo anódico, também há liberação de hidrogênio gasoso, porque os potenciais aplicados ainda são mais negativos ou anódicos que o potencial de redução da água. A partir de aproximadamente $-0,5 \text{ V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ as densidades de corrente se tornam praticamente independentes do potencial aplicado, estando, portanto, sob controle da polarização por concentração.

A corrente de dissolução do alumínio aumenta em soluções aquosas de NaOH mais concentradas, mantidas em temperaturas mais altas (Figuras 6.3.1 a 6.3.3). Isto se deve, provavelmente ao equilíbrio entre as concentrações de OH^{-} e $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ na interface óxido/solução, favorecendo a dissolução do alumínio, pois a transferência de prótons entre o óxido e a solução pode ocorrer em potenciais bastante negativos. Neste caso, os prótons se descarregam diretamente sobre a superfície metálica, enquanto que o hidrogênio se difunde novamente através do óxido para a solução, diminuindo a transferência de íons Al^{3+} do metal para o óxido e, assim, a taxa de dissolução química da camada [58, 60].

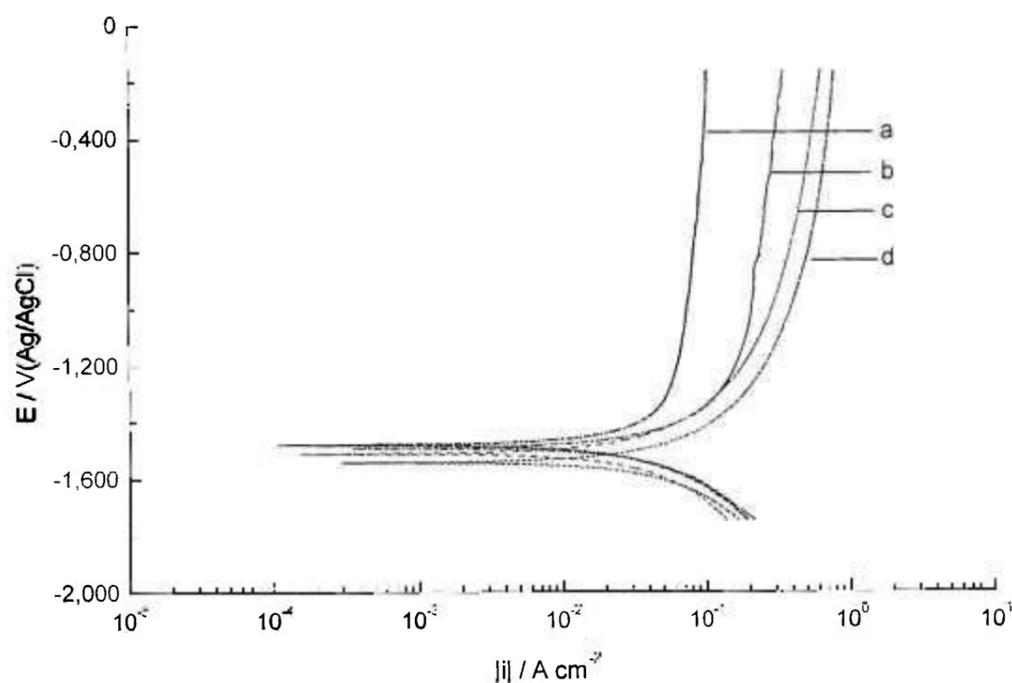


Figura 6.3.1: Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio em soluções aquosas desaeeradas e não agitadas de NaOH 4 mol L^{-1} , obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) 30°C ; (b) 45°C ; (c) 60°C ; (d) 75°C .

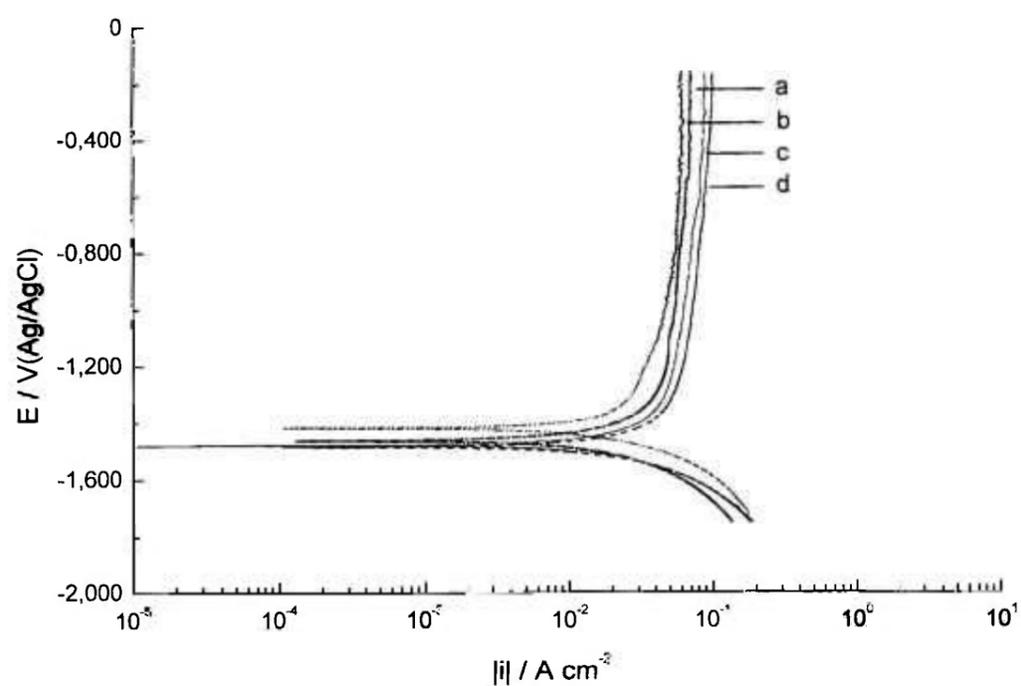


Figura 6.3.2: Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 30°C, obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ após 600 s de imersão. (a) 1 mol L⁻¹; (b) 2 mol L⁻¹; (c) 3 mol L⁻¹; (d) 4 mol L⁻¹.

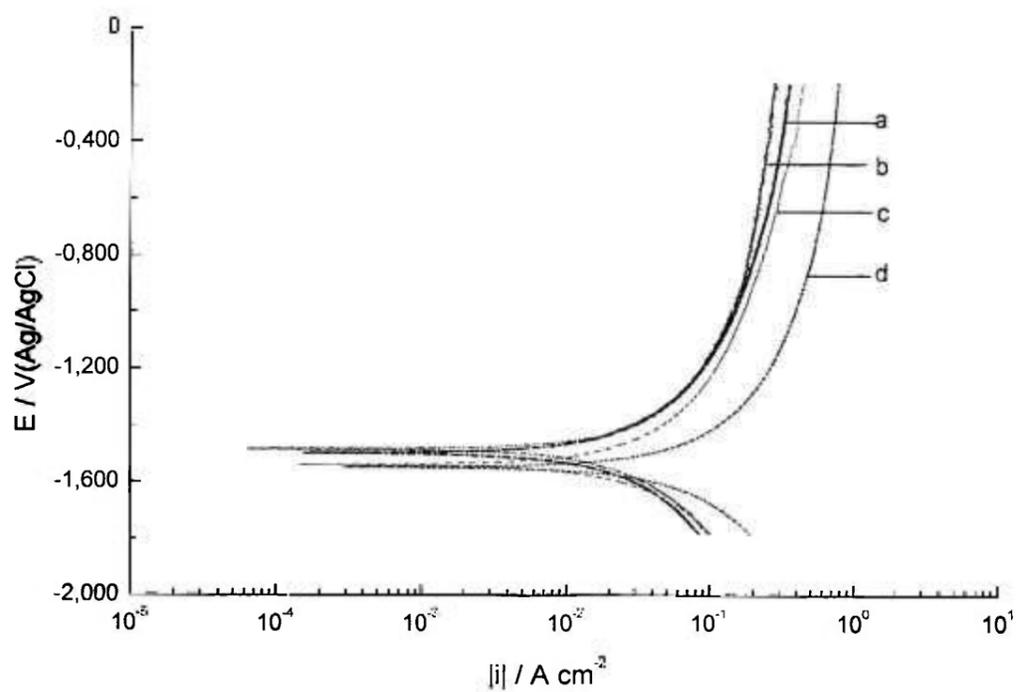
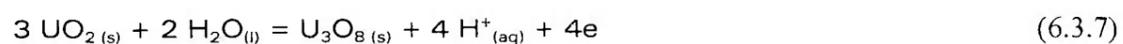


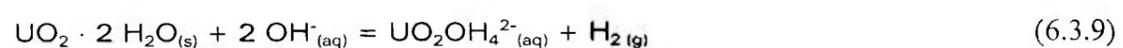
Figura 6.3.3: Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 75°C, obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ após 600 s de imersão. (a) 1 mol L⁻¹; (b) 2 mol L⁻¹; (c) 3 mol L⁻¹; (d) 4 mol L⁻¹.

As curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas de NaOH foram obtidas numa taxa de varredura anódica de 1 mV s^{-1} , após 600 s de imersão, e são apresentadas nas Figuras 6.3.4 a 6.3.6. Pode ser observado que o urânio é pseudo passivado no ramo anódico e, abaixo de aproximadamente $-0,400 \text{ V(Ag/AgCl)}$, isto é, no ramo catódico, formação de uma camada de coloração esverdeada, provavelmente UO_2 , com liberação simultânea de hidrogênio gasoso, conforme as reações seguintes [38]:

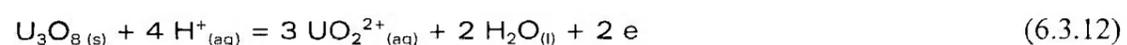


De fato, a análise de XPS (Apêndice 3) confirmou a existência de UO_2 e U_3O_8 na superfície do urânio polarizado potenciostaticamente em soluções aquosas de NaOH 4 mol L^{-1} a 30°C [61].

Entre aproximadamente $-0,400 \text{ V(Ag/AgCl)}$ e 0 V(Ag/AgCl) , isto é, no ramo anódico, a camada de óxido provavelmente é dissolvida por causa da formação de complexos, conforme as equações seguintes [38]:



ou por oxidação anódica, provavelmente segundo as seguintes equações [38]:



A densidade de corrente máxima de dissolução do urânio em 0 V(Ag/AgCl) , em NaOH 4 mol L^{-1} termostaticada a 75°C , é cerca de 7 mA cm^{-2} (Figura 6.3.4). A partir de aproximadamente 0 V(Ag/AgCl) , isto é, na região passiva, a camada de óxido torna-se espessa e desprende-se da superfície metálica, quebrando momentaneamente a passivação do urânio (curva b da Figura 6.3.4).

A densidade de corrente diminui com o aumento da concentração de NaOH a 30°C; mas aumenta com a temperatura da solução (Figuras 6.3.4 e 6.3.5). A densidade de corrente torna-se independente da concentração de NaOH a 75°C (Figura 6.3.6). Portanto, a taxa de dissolução do urânio diminui com o aumento da concentração e com a diminuição da temperatura da solução de hidróxido de sódio.

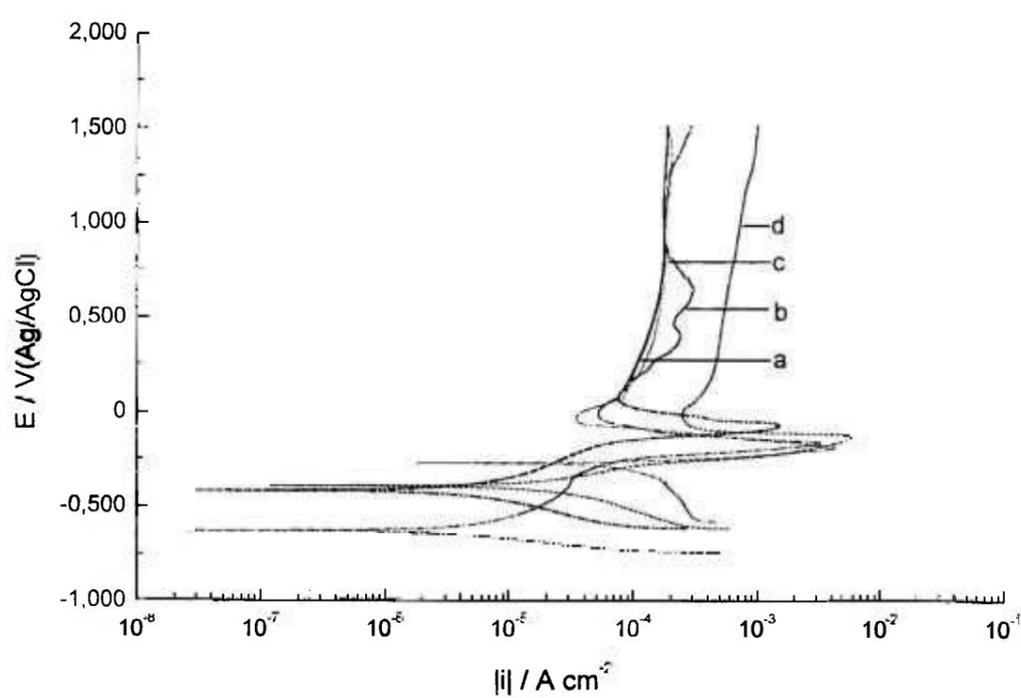


Figura 6.3.4: Curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH 4 mol L⁻¹, obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ após 600 s de imersão. (a) 30°C; (b) 45°C; (c) 60°C; (d) 75°C.

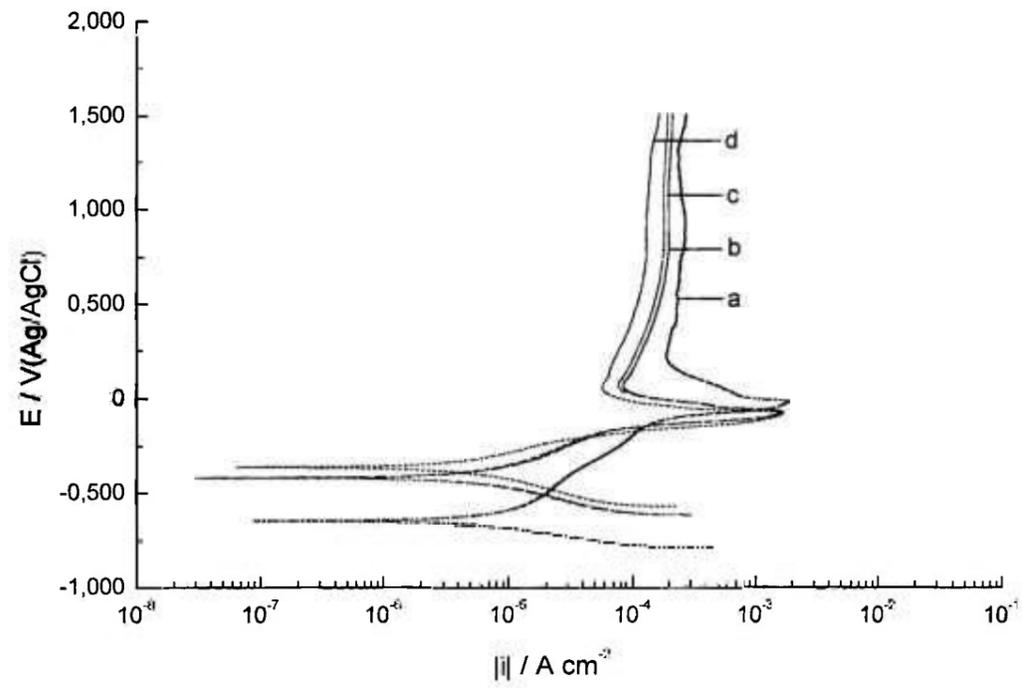


Figura 6.3.5: Curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 30°C, obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) 1 mol L^{-1} ; (b) 2 mol L^{-1} ; (c) 3 mol L^{-1} ; (d) 4 mol L^{-1} .

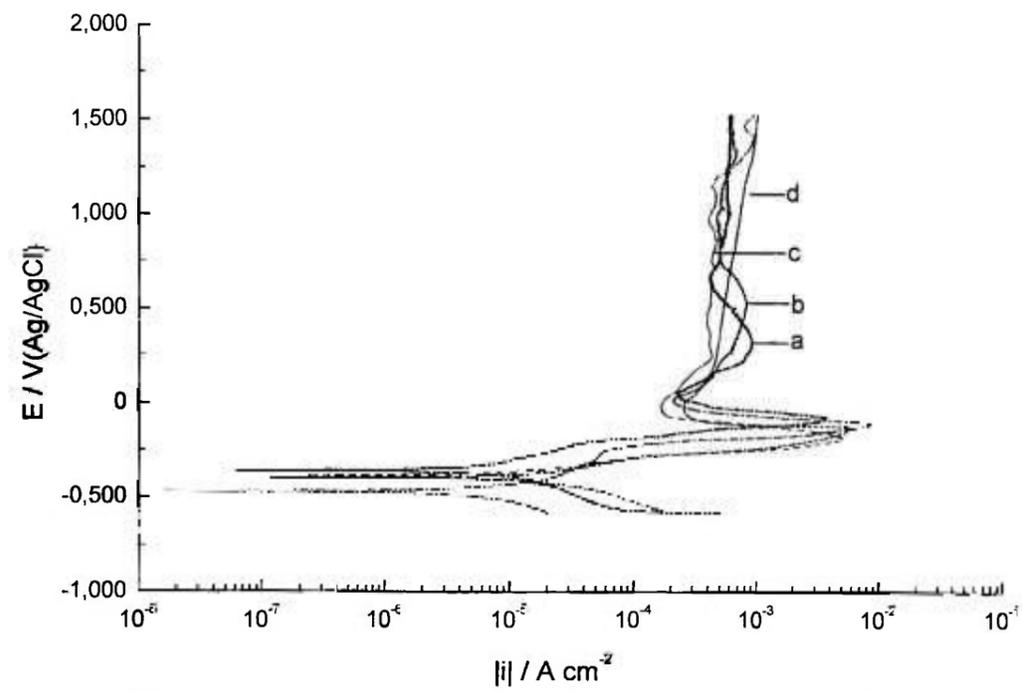


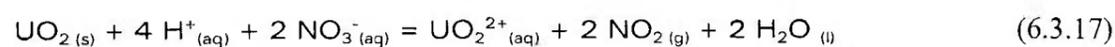
Figura 6.3.6: Curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 75°C; obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) 1 mol L^{-1} ; (b) 2 mol L^{-1} ; (c) 3 mol L^{-1} ; (d) 4 mol L^{-1} .

Como os equipamentos para dissolução de alvos e elementos combustíveis foram desenvolvidos para os processos a base de ácido nítrico (processo Purex). Assim, para diminuir os custos de implantação de um novo processo, as modificações nos processos e nos equipamentos já existentes devem ser mínimas; por isso, a dissolução de urânio foi estudada em soluções aquosas de ácido nítrico. Além disso, o urânio é praticamente imune em soluções aquosas básicas [38].

As curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas de HNO_3 foram obtidas numa taxa de varredura anódica de 1 mV s^{-1} , após 600 s de imersão, e são apresentadas nas Figuras 6.3.7 a 6.3.10. No intervalo de potenciais investigado o urânio não sofre passivação e seu potencial de circuito aberto é deslocado no sentido positivo dos potenciais com o aumento da concentração de HNO_3 . No ramo catódico, ocorre liberação de hidrogênio sobre sua superfície, provavelmente, segundo as equações dadas a seguir [38]:



No potencial de circuito aberto, o urânio dissolve-se sem aplicação de corrente ou potencial externos. Provavelmente, o urânio deve ser dissolvido pelos íons H^+ e água em HNO_3 1 e 2 mol L^{-1} no ramo anódico, pois a ação oxidante do íon NO_3^- depende da concentração de íons H^+ , provavelmente, conforme as equações:



Portanto, soluções mais concentradas de HNO_3 devem favorecer a formação e o crescimento de uma camada de óxidos (UO_2 e UO_3) sobre sua superfície e cuja existência foi confirmada através da análise de XPS sobre a superfície do urânio polarizado potenciostaticamente em soluções aquosas de HNO_3 4 mol L^{-1} a 30°C (Apêndice 3) [61].

Acima de 0 V(Ag/AgCl) até aproximadamente 300 mV(Ag/AgCl), isto é, no ramo anódico, as curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em HNO₃ 1 e 2 mol L⁻¹ (curvas a e b da Figura 6.3.8) sugerem formação e crescimento de uma camada sobre a superfície metálica ou, controle por difusão. Como as curvas de polarização potenciodinâmica sobrepostas da Figura 6.3.10 foram obtidas tanto em soluções agitadas quanto em soluções não agitadas de HNO₃ 4 mol L⁻¹, não deve haver controle por difusão. Poranto, uma camada de óxidos deve passivar parcialmente e cuja taxa de crescimento e dissolução provavelmente siga a relação proposta por Vetter [52]:

$$d\delta/dt = 1/E d\phi/dt \quad (6.3.18)$$

onde $d\delta/dt$ e $d\phi/dt$ são as taxas de crescimento da camada de óxido e de crescimento do potencial; E é o campo elétrico através da camada condutora. Se a corrente de corrosão for independente do potencial, então o potencial cresce linearmente com o tempo. Realmente, Draley et al. [62] observaram que o urânio quando imerso em HNO₃ 5 mol L⁻¹ permanece brilhante e reluzente por períodos consideráveis, mas sua superfície torna-se rugosa e com pites profundos; portanto o urânio pode passivar parcialmente em soluções aquosas de HNO₃ concentradas.

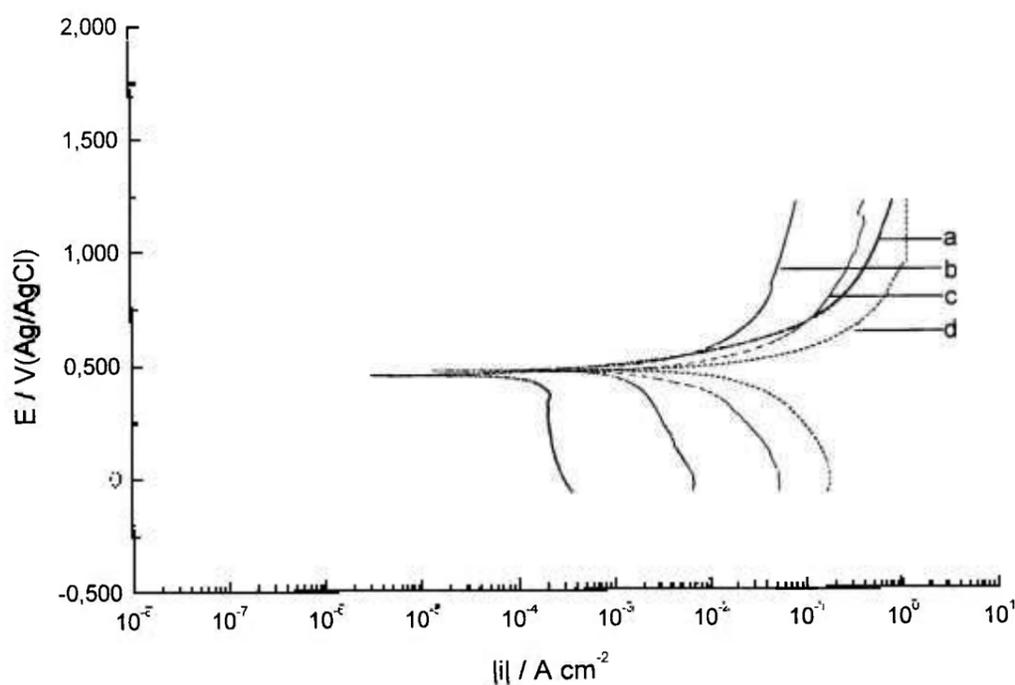


Figura 6.3.7: Curvas de polarização do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de HNO₃ 4 mol L⁻¹, obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ após 600 s de imersão. (a) 30°C; (b) 45°C; (c) 60°C; (d) 75°C.

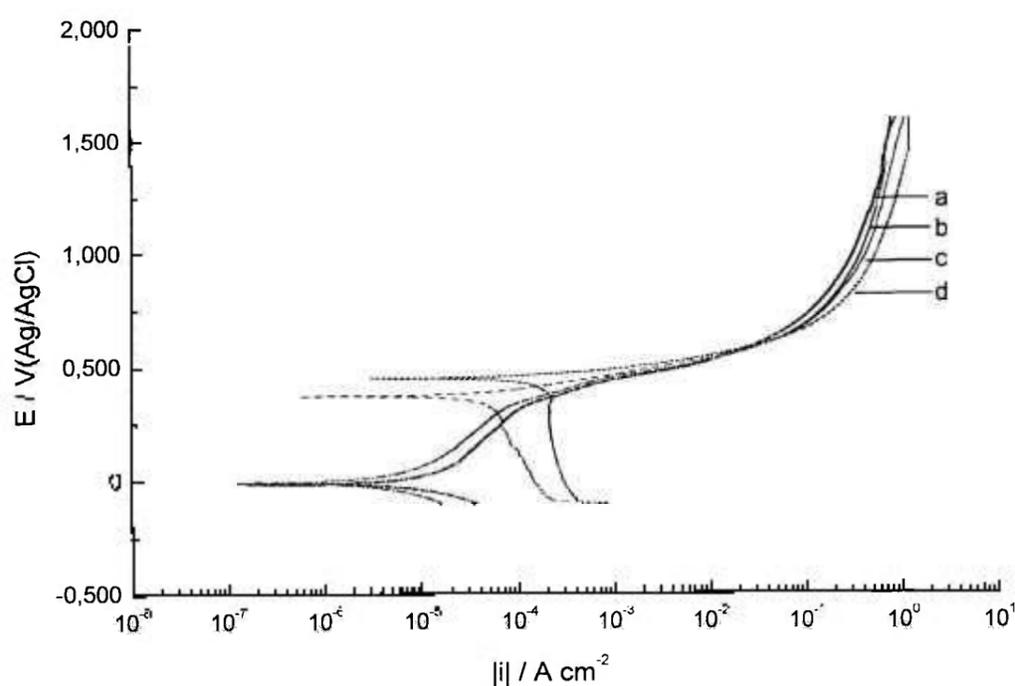


Figura 6.3.8: Curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de HNO_3 a 30°C ; obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) 1 mol L^{-1} ; (b) 2 mol L^{-1} ; (c) 3 mol L^{-1} ; (d) 4 mol L^{-1} .

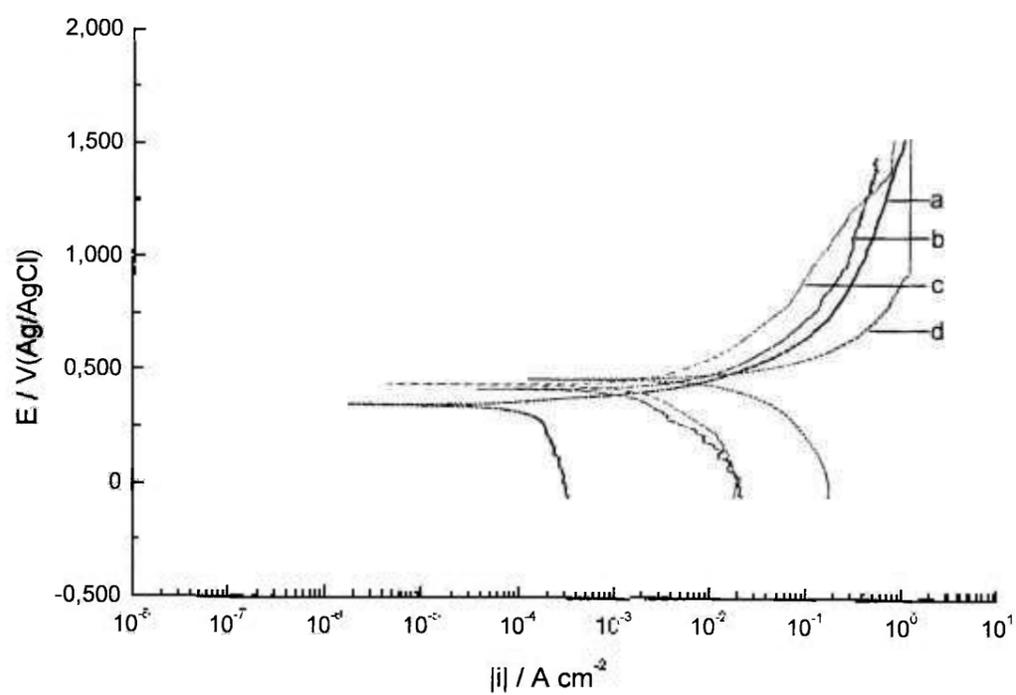


Figura 6.3.9: Curvas de polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de HNO_3 a 75°C ; obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) 1 mol L^{-1} ; (b) 2 mol L^{-1} ; (c) 3 mol L^{-1} ; (d) 4 mol L^{-1} .

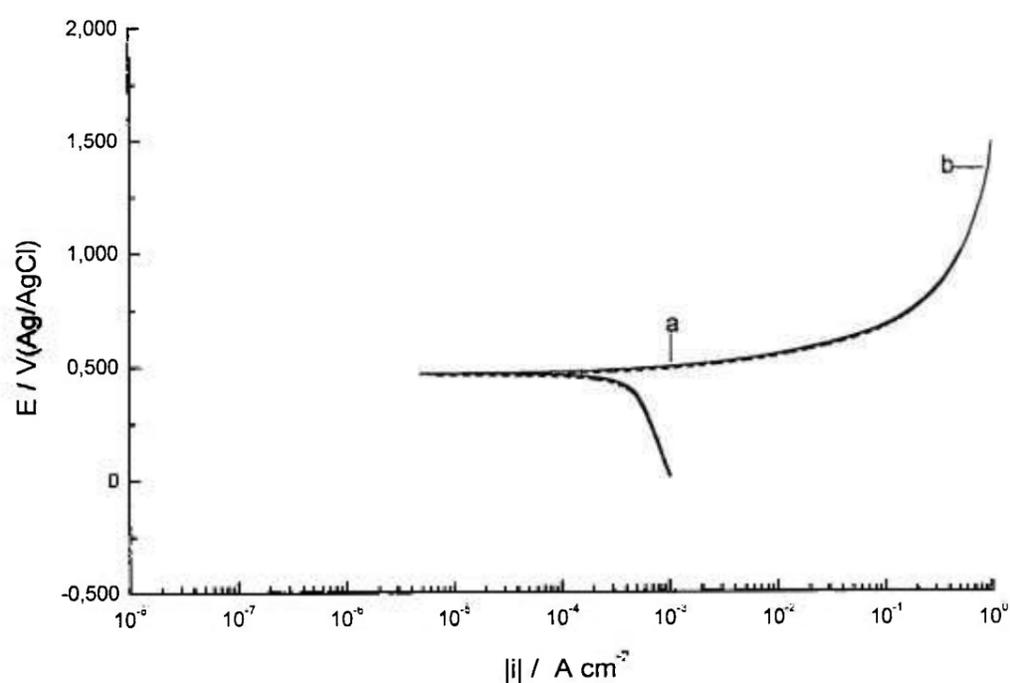


Figura 6.3.10: Curvas de polarização do urânio em soluções aquosas de HNO_3 4 mol L^{-1} termostalizadas a 30°C , obtidas numa taxa de varredura de 1 mV s^{-1} após 600 s de imersão. (a) (---) solução aerada e agitada; (b) (—) solução desaerada e não agitada.

6.4 Análise dos Resultados Visando a Dissolução Seletiva de Aços e *Scraps* Metálico Resultantes da Fabricação do Elemento Combustível

As curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio e do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de $\text{NaOH } 4 \text{ mol L}^{-1}$, a 30°C , obtidas numa taxa de varredura anódica de 1 mV s^{-1} , após 600 s de imersão, são apresentadas na Figura 6.4.

Em potenciais abaixo de $-1,500 \text{ V(Ag/AgCl)}$, ou seja, na região de imunidade do alumínio e em potenciais mais negativos que $-0,400 \text{ V(Ag/AgCl)}$, isto é, na região de imunidade do urânio, prevalecem as correntes de redução das reações catódicas, principalmente, a de redução da água, sobre as correntes anódicas de dissolução do alumínio e do urânio.

Acima de $-1,500$ V(Ag/AgCl), ou seja no ramo anódico, a densidade de corrente anódica do alumínio torna-se praticamente independente do potencial, atingindo um valor máximo aproximadamente igual a 100 mA cm⁻². Assim, no intervalo de potenciais compreendido entre $-1,500$ V(Ag/AgCl) e $-0,400$ V(Ag/AgCl), o alumínio é dissolvido com uma densidade de corrente anódica máxima de 100 mA cm⁻², enquanto que o urânio permanece praticamente imune. Portanto, provavelmente o alumínio pode ser dissolvido seletivamente nesse intervalo de potenciais.

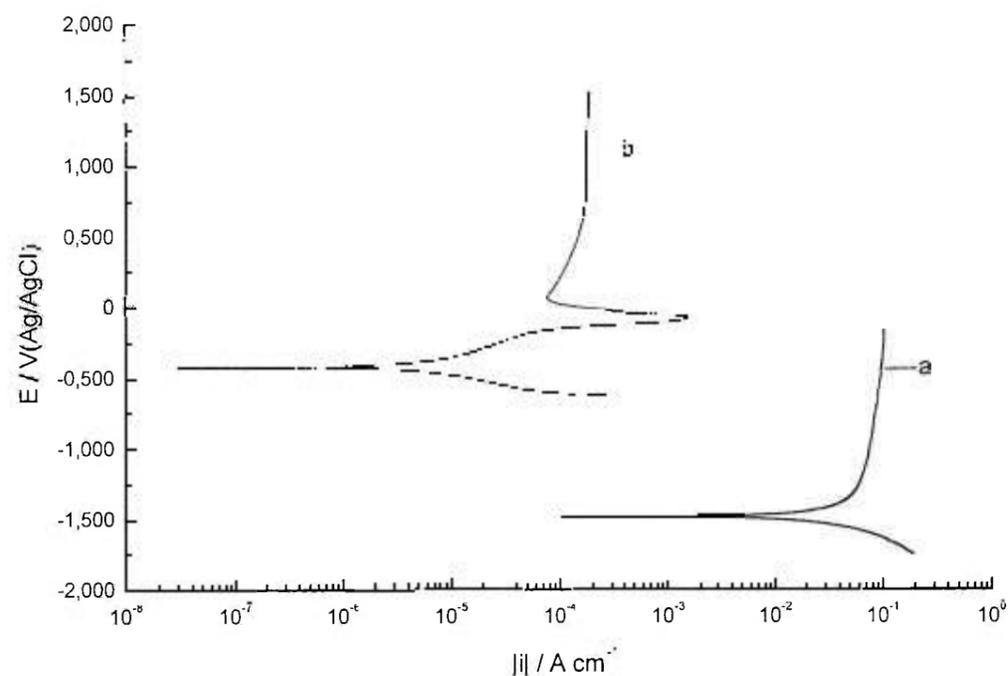


Figura 6.4: Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio e do urânio em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH 4 mol L⁻¹, a 30°C , obtidas numa taxa de varredura anódica de 1 mV s⁻¹, após 600 s de imersão. (a) alumínio; (b) urânio.

O ramo anódico do urânio metálico possui uma região ativa no intervalo de $-0,400$ a $-0,050$ V(Ag/AgCl) e uma região pseudo passiva acima de $-0,050$ V(Ag/AgCl) (potencial de pseudo passivação). A densidade de corrente anódica correspondente ao potencial de

pseudo passivação é aproximadamente igual a 2 mA cm^{-2} , sendo, portanto, cerca de cem vezes menor que a do alumínio.

No trecho de pseudo passivação do urânio, a densidade de corrente anódica máxima é aproximadamente $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo, portanto, cerca de mil vezes menor que a do alumínio. Assim, a partir de $-0,050 \text{ V(Ag/AgCl)}$, provavelmente o alumínio pode ser dissolvido sem haver dissolução apreciável de urânio metálico.

6.5 Estudos Cinéticos

Os estudos cinéticos sobre a dissolução anódica do alumínio em soluções aquosas de hidróxido de sódio termostatizadas a 30°C foram realizados por polarização galvanostática e medidas de perda de massa, em uma célula eletroquímica de eletrodo de cilindro rotativo de alumínio. As massas das amostras metálicas foram medidas t antes e após os ensaios de polarização galvanostática. A partir dessas medidas foram calculadas as perdas de massa do alumínio apresentadas na Tabela 6.5.1.

Tabela 6.5.1: Medidas de perda de massa do alumínio polarizado em soluções aquosas de NaOH termostatizadas a 30°C

[NaOH]/mol L ⁻¹	Massa de alumínio / mg				
	0	5 mA cm ⁻²	10 mA cm ⁻²	50 mA cm ⁻²	100 mA cm ⁻²
1	8,64±0,24	12,51±29	12,82±0,45	16,94±0,39	19,87±0,22
2	14,67±0,42	18,22±0,62	19,45±0,10	25,49±0,60	32,52±0,56
3	18,90±0,54	18,95±0,98	20,77±0,98	29,35±0,87	36,95±0,42
4	23,48±0,69	23,76±0,55	25,83±0,35	36,00±0,6	42,52±0,73

As medidas de perda de massa do alumínio foram transformadas em densidades de corrente com o auxílio da lei de Faraday. A partir das densidades de corrente e dos potenciais relativos às correntes aplicadas foram construídas curvas densidade de corrente-

potencial (Figura 6.5.1). Por interpolação das curvas na região sob controle da polarização por ativação, isto é, nos potenciais de -1,450; -1,400 e -1,350 V(Ag/AgCl), foram as densidades de corrente anódicas apresentadas na Tabela 6.5.2. Essas densidades de corrente foram usadas na construção do gráfico cinético apresentado na Figura 6.5.2.

Tabela 6.5.2: Densidades correntes obtidas a partir das medidas de perda de massa do alumínio polarizado galvanostaticamente em soluções aquosas de NaOH termostatizadas a 30°C

[NaOH]/mol L ⁻¹	Densidade de corrente anódica / mA cm ⁻²		
	-1,450 V(Ag/AgCl)	-1,400 V(Ag/AgCl)	-1,350 V(Ag/AgCl)
1	33,0	35,5	43,0
2	53,0	65,0	80,5
3	68,0	82,0	98,6
4	85,5	102,0	123,6

O gráfico cinético da Figura 6.5.2 forneceu uma ordem de reação (coeficiente angular da reta) igual a meio, portanto, a taxa de dissolução anódica do alumínio é proporcional à raiz quadrada da concentração de hidróxido de sódio

$$i = k_{\text{exp}} [\text{NaOH}]^{1/2} \quad (6.5.1)$$

onde i_a é a corrente de dissolução anódica do alumínio em soluções aquosas de NaOH, k_{exp} é a constante de dissolução anódica experimental do alumínio em NaOH aquoso.

Embora Brown e Whitley [58] tenham trabalhado em condições experimentais diferentes das estabelecidas neste trabalho, também encontraram uma ordem de reação proporcional à raiz quadrada da concentração de hidróxido de sódio. No entanto, Deryn chu e Savinel [51], trabalhando em condições experimentais semelhantes, encontraram uma ordem de reação unitária. A queda ôhmica não foi levada em consideração, porque os experimentos foram realizados em soluções aquosas concentradas e o NaOH é um eletrólito forte, ou seja, seu grau de ionização é bastante elevado.

O gráfico cinético apresentado na Figura 6.5.3 foi construído a partir das densidades de corrente anódicas constantes ou limites. A ordem de reação obtida mostrou que a velocidade de dissolução anódica do alumínio polarizado pelo método

potenciodinâmico em soluções aquosas de NaOH a 30°C (Figura 6.3.2) também foi proporcional à raiz quadrada da concentração de NaOH. Como a ordem de reação não varia significativamente com o potencial aplicado, os resultados experimentais podem ser interpretados pelo mecanismo proposto por Brown e Whitley, isto é, de formação e crescimento da camada de óxido [52, 60]. A transferência de alumínio na interface camada de óxido/solução pode ser afetada pela diferença de potencial interfacial, Φ ,

$$\phi = \text{constante} - RT/F \ln [\text{OH}^-] \quad (6.5.2)$$

e pela recepção do alumínio transferido por um íon hidróxido ou mais (m) na solução [58]. Assim, a densidade de corrente de dissolução anódica pode ser dada por:

$$i = 3 F k [\text{OH}^-]^{(m-\alpha z)} \quad (6.5.3)$$

onde α é o fator de simetria para a transferência de carga; z é a carga do íon transferido; e k é uma constante. O valor experimental da ordem de reação é 0,5; portanto, $m-\alpha z = 0,5$ e se $m = z = 1$, então as etapas determinantes da reação de dissolução anódica podem ser [58]:

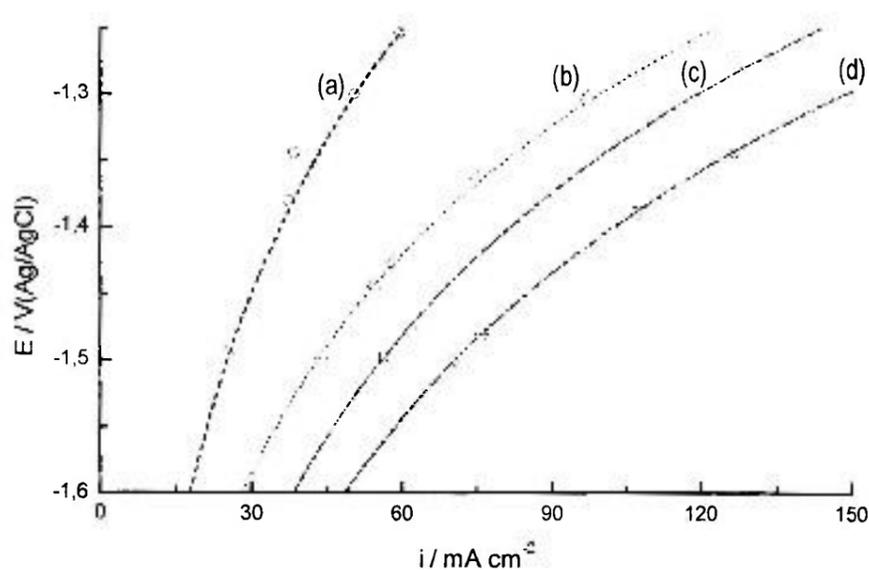


Figura 6.5.1: Curvas corrente-potencial referentes à perda de massa do alumínio nos potenciais relativos às correntes aplicadas. NaOH: (a) 1 mol L⁻¹; (b) 2 mol L⁻¹; (c) 3 mol L⁻¹; (d) 4 mol L⁻¹

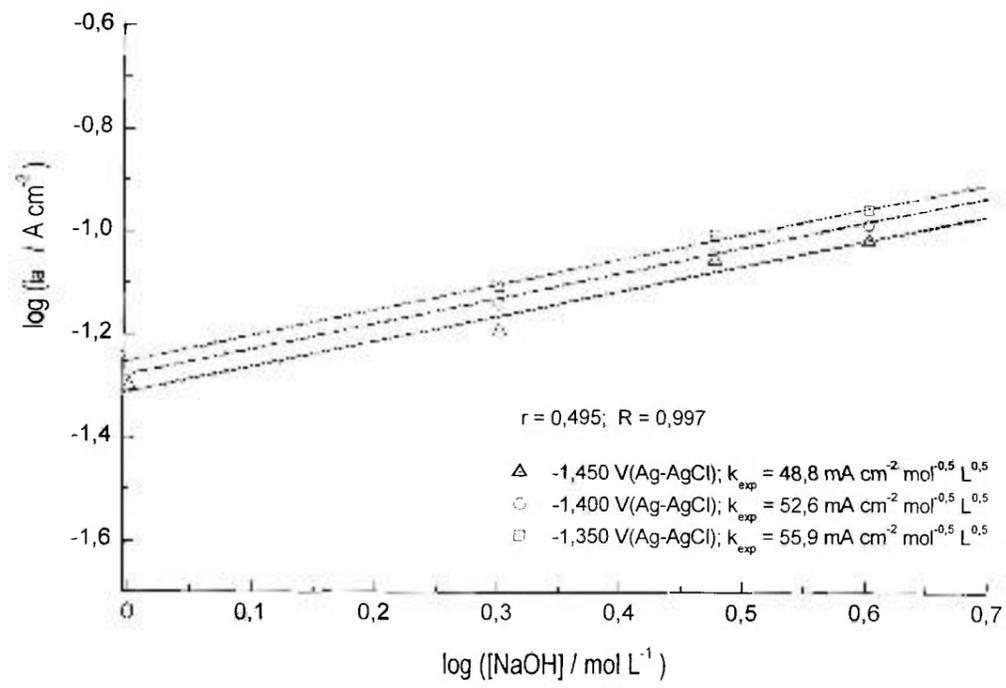


Figura 6.5.2: Gráfico cinético do alumínio polarizado galvanostaticamente em soluções aquosas de NaOH a 30°C.

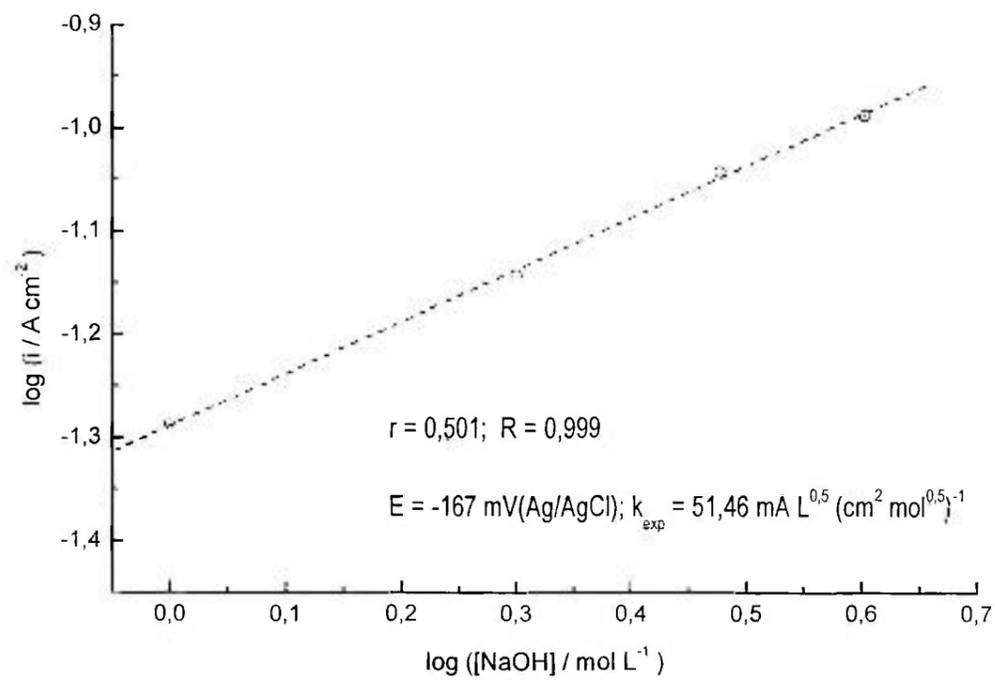
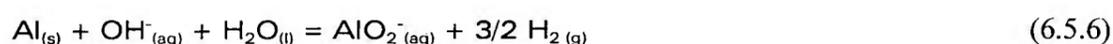


Figura 6.5.3: Gráfico cinético do alumínio polarizado potenciodinamicamente em soluções aquosas desaeradas e não agitadas de NaOH a 30°C.

A razão molar estabelecida entre os números de mols de hidrogênio e de alumínio foi usada na escolha da equação global de dissolução do alumínio em soluções aquosas de NaOH a partir dos seguintes dados experimentais:

- Volume de hidrogênio liberado: $12,5 \pm 0,2$ mL;
- Perda de massa do alumínio: $8,64 \pm 0,35$ mg;
- Pressão atmosférica local: 712 ± 1 mmHg;
- Temperatura ambiente: $22,0 \pm 0,5$ °C;
- Pressão de vapor da água na temperatura ambiente: 17,5 mmHg;
- Constante universal dos gases ideais: $62358,97$ mmHg mL mol⁻¹ K⁻¹.

Os números de mols do hidrogênio e do alumínio encontrados experimentalmente são, respectivamente, $(4,7 \pm 0,7) \times 10^{-4}$ e $(3,20 \pm 0,13) \times 10^{-4}$; portanto, a razão molar é igual a $1,47 \pm 0,04$. Logo, a equação global



deve representar a dissolução do alumínio em soluções aquosas de hidróxido de sódio, pois as razões molares experimental e teórica diferem apenas por 3%.

As concentrações de nitrato de urânio apresentadas na Tabela 6.5.3 foram obtidas por polarografia de varredura rápida, através do método da adição-padrão (Apêndice 4). estas concentrações foram usadas na construção das curvas concentração-tempo apresentadas nas Figuras 6.5.3 a 6.5.7.

As tangentes às curvas concentração-tempo, levantadas no instante inicial (método das velocidades iniciais) representam as taxas de dissolução do urânio em soluções aquosas de ácido nítrico a 30°C. As densidades de corrente anódicas apresentadas na Tabela 6.5.4 foram obtidas a partir da conversão das taxas de dissolução em densidades de corrente por meio da lei de Faraday.

O gráfico cinético apresentado na Figura 6.5.8 foi construído a partir das densidades de corrente de dissolução anódica do urânio e das concentrações iniciais de ácido nítrico. Este gráfico sugere que a dissolução anódica do urânio independe da

concentração de HNO_3 , porque a inclinação da reta do gráfico cinético é zero, isto é, a ordem de reação é nula

$$i_a = k_{\text{exp}} \quad (6.4.6)$$

onde i_a é a densidade de corrente anódica experimental do urânio metálico, k_{exp} é a constante de velocidade da reação anódica de dissolução do urânio a 600 mV(Ag/AgCl) e 650 mV(Ag/AgCl).

Tabela 6.5.3: Concentrações de nitrato de urânio obtidas durante a polarização potencioestática do urânio em HNO_3 a 30°C.

Tempo / s	[$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$] / mg L ⁻¹							
	HNO_3 1 mol L ⁻¹		HNO_3 2 mol L ⁻¹		HNO_3 3 mol L ⁻¹		HNO_3 4 mol L ⁻¹	
	0 ^a	0 ^b	0 ^a	0 ^b	0 ^a	0 ^b	0 ^a	0 ^b
0								
600	22,6	47,8	30,9	50,0	27,1	47,4	25,7	49,5
900	36,2	63,3	40,0	86,4	41,6	79,0	39,8	75,0
1200	67,8	96,3	62,6	105,2	70,0	120,9	54,5	103,8
1500	81,2	119,2	92,3	141,1	88,3	130,2	81,2	132,6
1800	103,5	136,4	105,2	183,7	111,6	164,0	95,7	148,0

(a) 600 mV(Ag/AgCl); (b) 650 mV(Ag/AgCl).

Tabela 6.5.4: Densidades de corrente de dissolução anódica do urânio polarizado potencioestaticamente nos potencial de 600 e 650 mV(Ag/AgCl) em soluções aquosas de HNO_3 a 30°C

[HNO_3] / mol L ⁻¹	Densidades de corrente de dissolução anódica / mA cm ⁻²	
	600 mV(Ag/AgCl)	650 mV(Ag/AgCl)
1	36,4	85,7
2	44,2	83,1
3	41,6	96,1
4	39,0	93,5

A densidade de corrente anódica do urânio é aproximadamente $40,1 \pm 3,0$ mA cm⁻² a 600 mV(Ag/AgCl) e cerca de $89,5 \pm 6,0$ mA cm⁻² a 650 mV(Ag/AgCl). Portanto, as etapas determinantes da taxa de dissolução anódica do urânio em HNO_3 devem ser,

provavelmente, migração dos íons H^+ e NO_3^- para a superfície metálica e/ou reação combinada com dessorção dos produtos de corrosão na superfície do urânio. Portanto, a lei de velocidade de decomposições simples em superfícies:

$$dm/dt = k_{exp} \{k_a k_r [HNO_3]/(k_a [HNO_3] + k_d k_r)\} \quad (6.4.7)$$

onde dm/dt é a taxa de dissolução; k_{exp} é uma constante experimental; k_a , k_d e k_r são as constantes de adsorção, de dessorção e de formação dos produtos; pode ser utilizada na interpretação dos resultados experimentais.

Se a taxa de decomposição for muito maior que as taxas de adsorção e de dessorção, a reação será de primeira ordem. Mas, se a taxa de adsorção for bem maior que as taxas de dessorção e/ou de reação, a ordem da reação será nula. Então, entre as possíveis reações paralelas, consecutivas ou competitivas, estão aquelas apresentadas na discussão precedente, isto é, as equações (6.3.11 a 6.3.17) referente à polarização potenciodinâmica do urânio em soluções aquosas de HNO_3 .

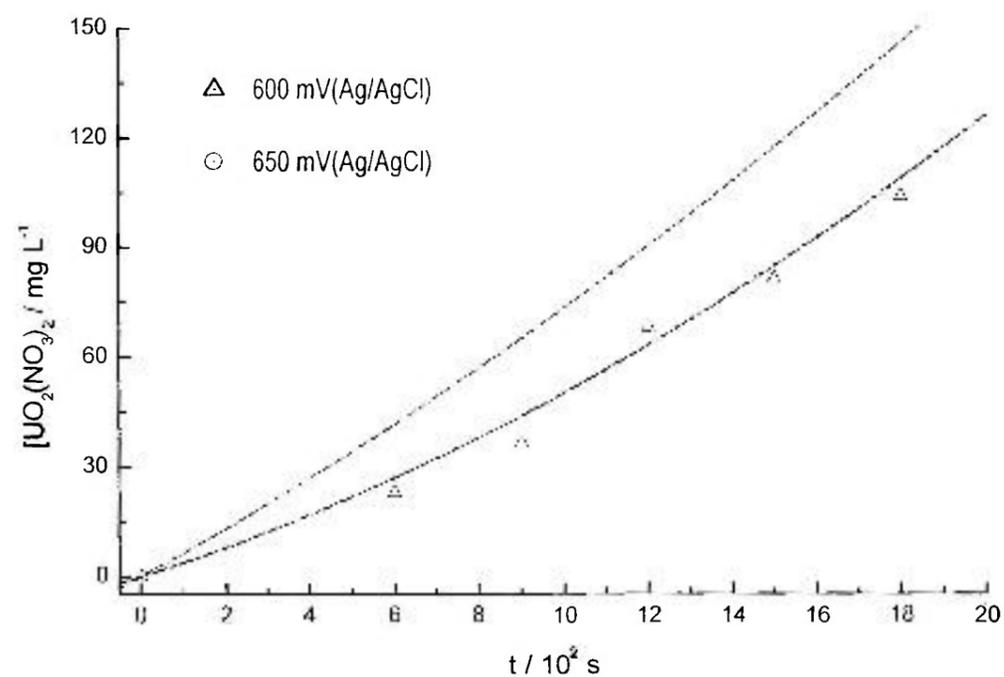


Figura 6.5.4: Concentração de nitrato de urânio versus tempo de polarização potenciodinâmica em HNO_3 1 mol L^{-1} a 30°C.

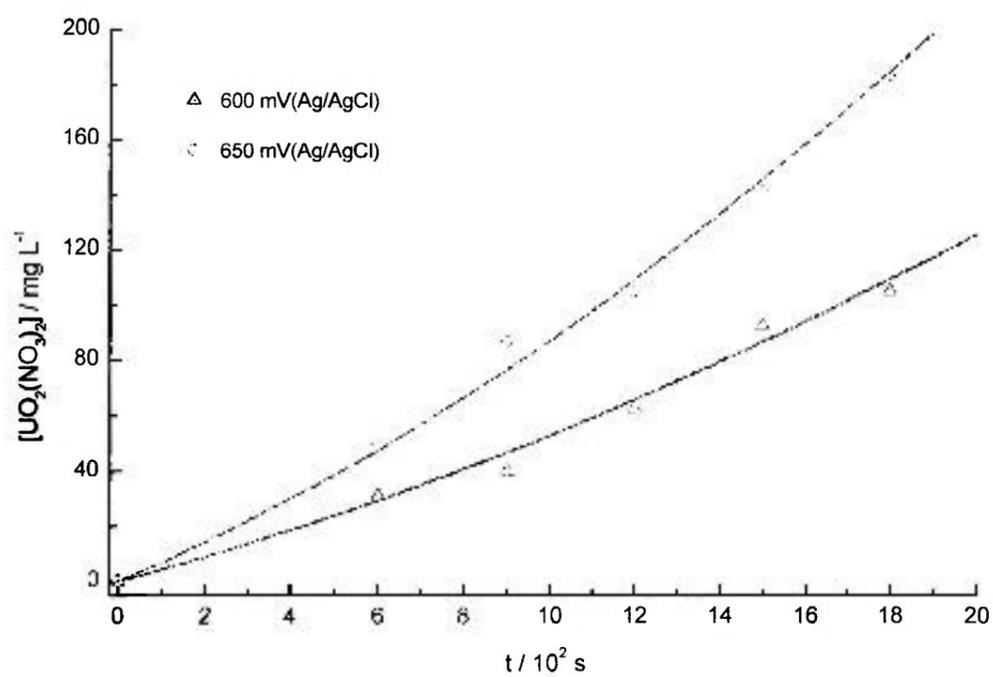


Figura 6.5.5: Concentração de nitrato de uranilo versus tempo de polarização potencioestática em HNO₃ 2 mol L⁻¹ a 30°C.

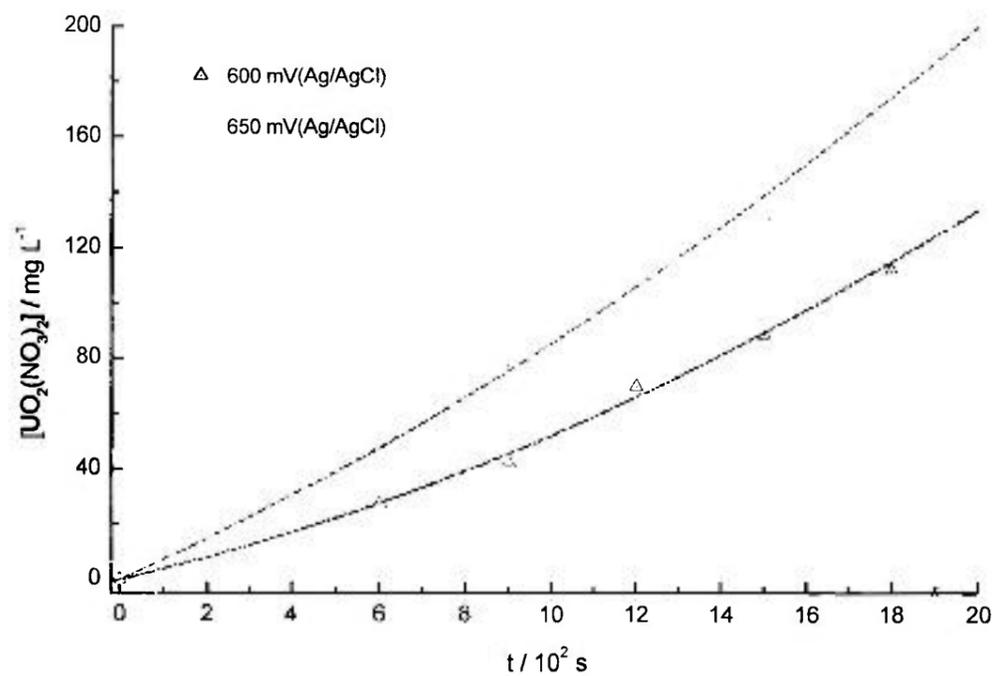


Figura 6.5.6: Concentração de nitrato de uranilo versus tempo de polarização potencioestática em HNO₃ 3 mol L⁻¹ a 30°C.

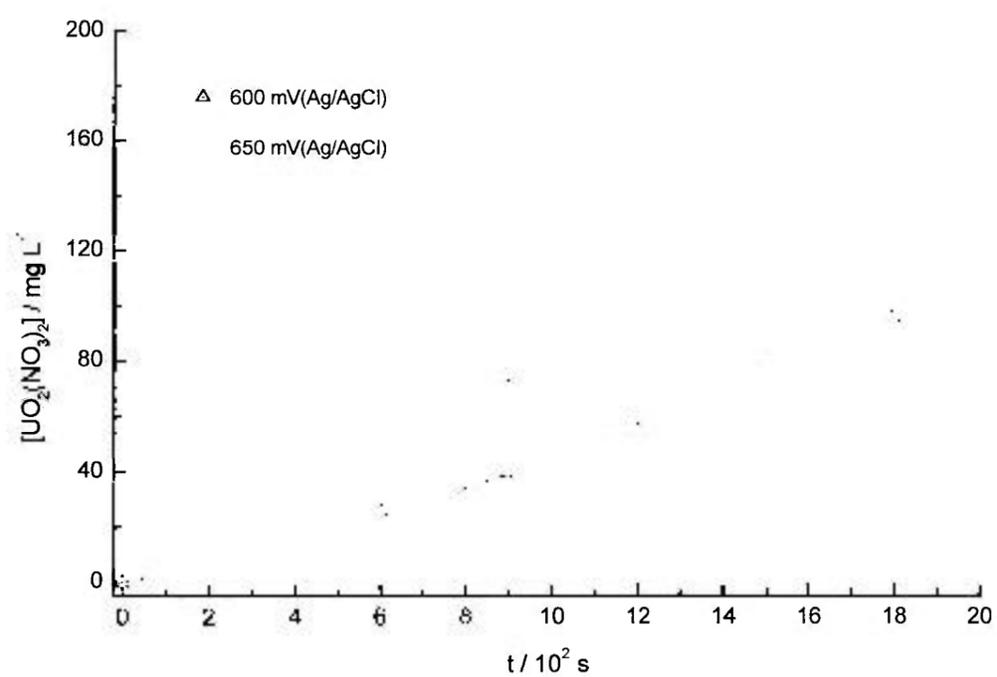


Figura 6.5.7: Concentração de nitrato de urânio versus tempo de polarização potencioestática em HNO_3 4 mol L^{-1} a 30°C .

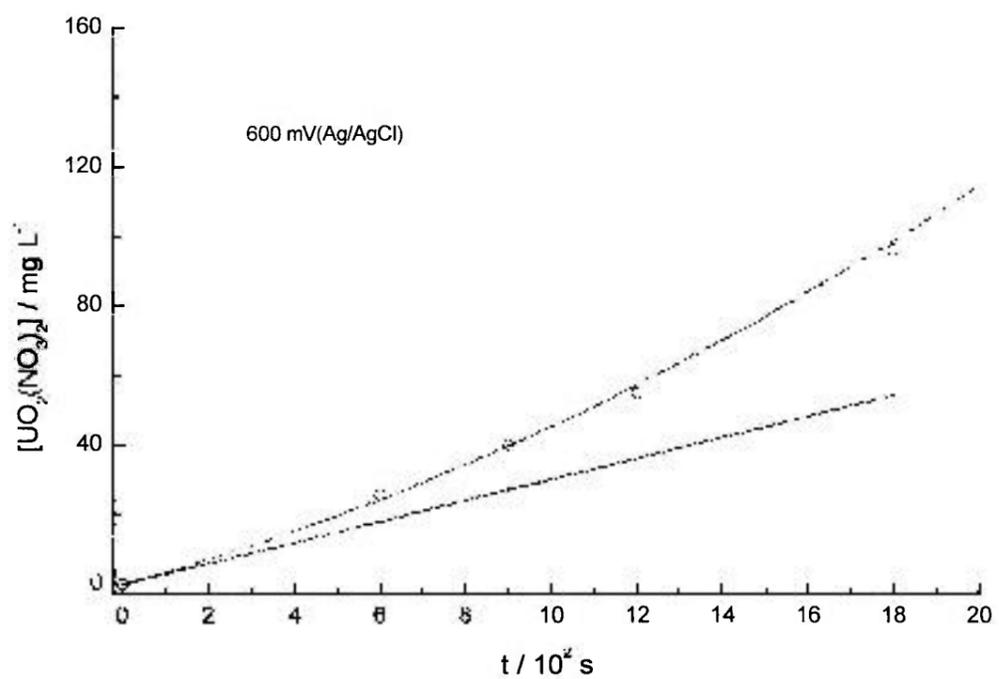


Figura 6.5.8: Taxas de dissolução anódica do urânio em HNO_3 4 mol L^{-1} a 30°C calculadas pelo método gráfico das velocidades iniciais.

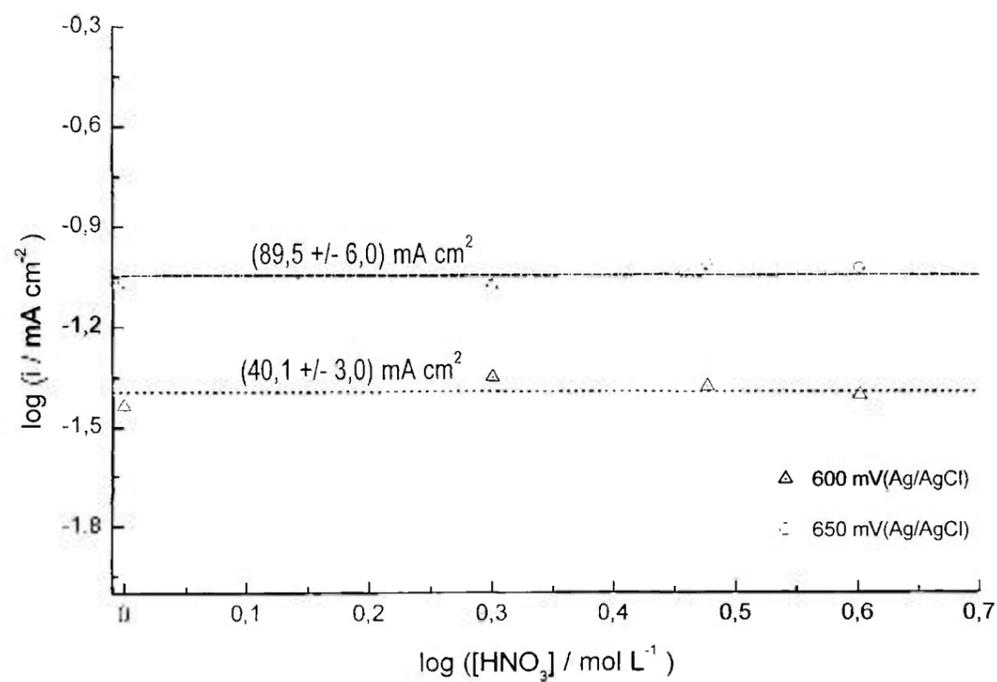


Figura 6.5.9: Gráfico cinético para o urânio polarizado potenciostaticamente em soluções aquosas de HNO_3 a 30°C .

As eficiências de corrente do urânio metálico polarizado potenciostaticamente em HNO_3 4 mol L^{-1} a 30°C foram calculadas a partir dos quocientes das massas médias dissolvidas e das massas teóricas obtidas por integração numérica das curvas apresentadas na Figura 6.5.9 e são apresentadas na Tabela 6.5.5. As eficiências de corrente sugerem que a densidade de corrente anódica é dependente do potencial aplicado, mas independente da concentração de HNO_3 .

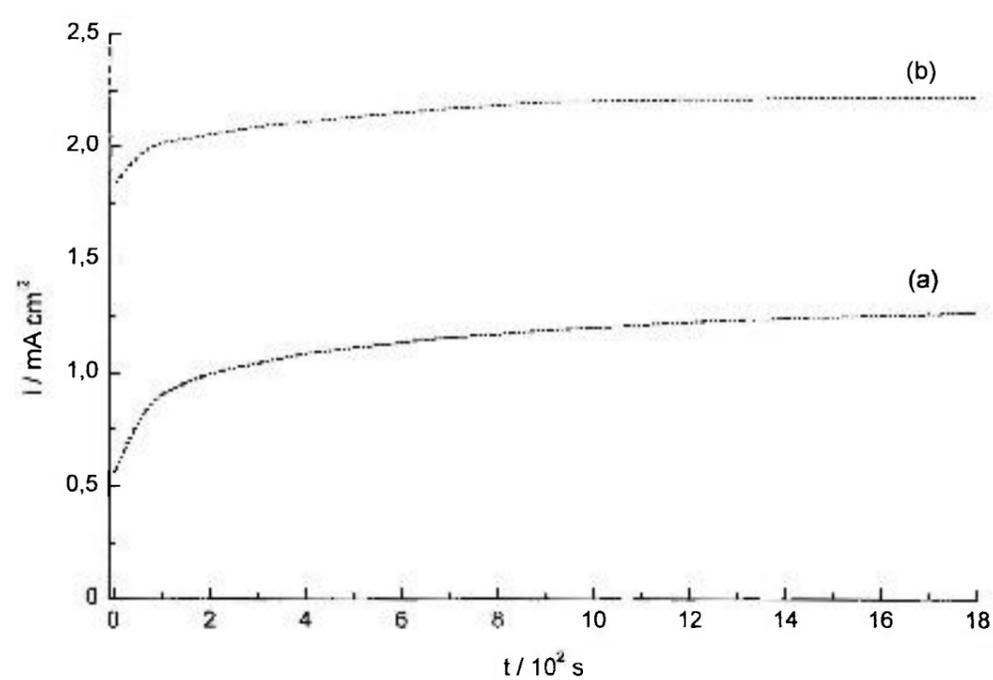


Figura 6.5.10: Curvas de polarização potencioestática do urânio em soluções aquosas aeradas e agitadas de HNO_3 4 mol L^{-1} a 30°C . (a) 0,600 V(Ag-AgCl); (b) 0,650 V(Ag-AgCl).

Tabela 6.5.5: Eficiência de corrente do urânio polarizado potencioestaticamente em soluções aquosas de HNO_3 termostatizadas a 30°C

Potencial aplicado / mV(Ag/AgCl)	Eficiência de corrente / %
600	35,0
650	41,4

7 CONCLUSÕES

As medidas de potencial de circuito aberto sugerem formação de óxidos nas superfícies do alumínio e do urânio em soluções aquosas de hidróxido de sódio e, também, na superfície do urânio em soluções aquosas de ácido nítrico.

A análise de XPS comprovou a existência de UO_2 e U_3O_8 na superfície do urânio polarizado potenciostaticamente no potencial de $-22 \text{ mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ nas soluções aquosas de hidróxido de sódio 4 mol L^{-1} termostatizadas a 30°C e, de UO_2 e UO_3 na superfície do urânio polarizado no potencial de $600 \text{ mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ em soluções aquosas de ácido nítrico 4 mol L^{-1} termostatizadas a 30°C .

O modelo da iteração da concentração e da temperatura das soluções de hidróxido de sódio sobre o potencial de circuito aberto do alumínio, estabelecido pelo método estatístico de planejamento fatorial, permite fazer previsões satisfatórias no intervalo de concentrações e temperaturas investigado.

As curvas de polarização potenciodinâmica sugerem que o alumínio e o urânio podem ser dissolvidos seletivamente em soluções aquosas de hidróxido de sódio. Soluções aquosas de hidróxido de sódio mais concentradas aumentam a seletividade, contudo soluções mantidas em temperaturas mais altas diminuem a seletividade.

As curvas de polarização potenciodinâmica sugerem que a taxa de dissolução do urânio, em soluções de ácido nítrico 4 mol L^{-1} termostatizadas a 30°C , aumenta com o aumento do potencial aplicado.

Os gráficos cinéticos sugerem que a taxa de dissolução anódica do alumínio é proporcional à raiz quadrada da concentração de hidróxido de sódio e que a velocidade de dissolução anódica do urânio independe da concentração de ácido nítrico.

A eficiência de corrente de dissolução anódica do urânio aumenta com o aumento do potencial aplicado.

Os estudos eletroquímicos sugerem que alvos de urânio metálico revestidos de alumínio e *scraps* metálicos resultantes da fabricação do elemento combustível podem ser dissolvidos seletivamente por eletrólise em soluções aquosas de hidróxido de sódio e de ácido nítrico; sendo possível, portanto, o estabelecimento de um processo eletrolítico de dissolução seletiva de alvos e/ou *scraps* metálicos em escala industrial.

APÊNDICES

Apêndice 1: Célula eletroquímica encamisada de vidro borossilicato

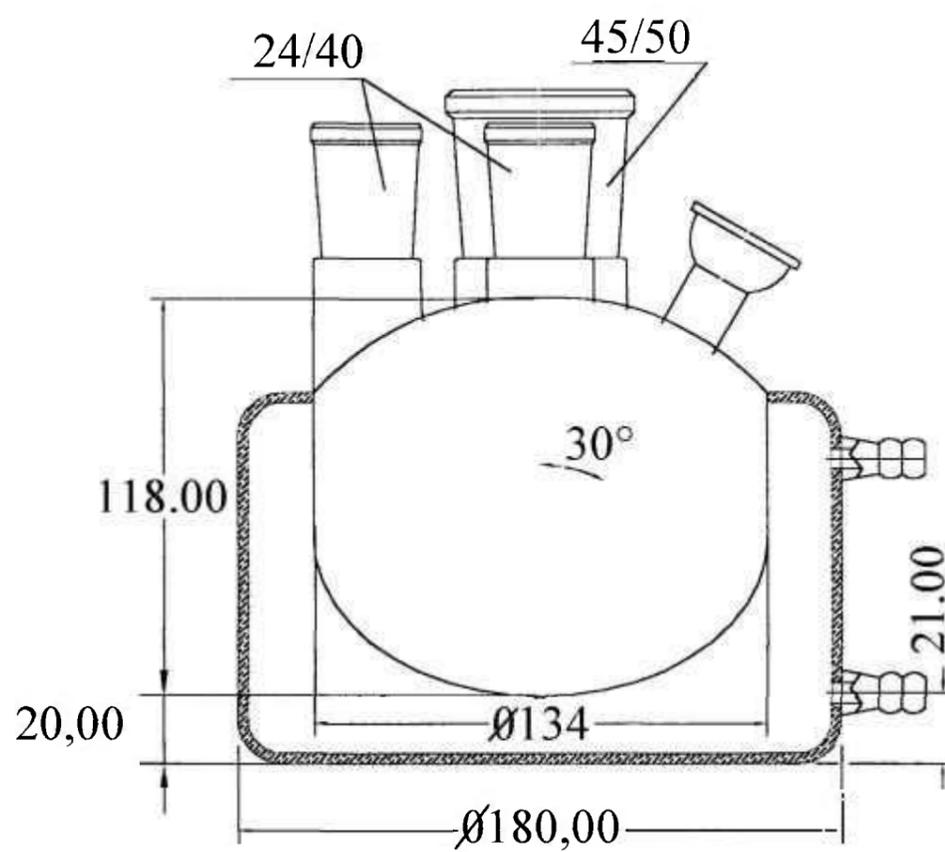
VIDRO PYREX

3 BOCAS COM JUNTAS ESME-
RILHADAS (24/40)

1 BOCA COM JUNTA ESFÉRICA
ESMERILHADA

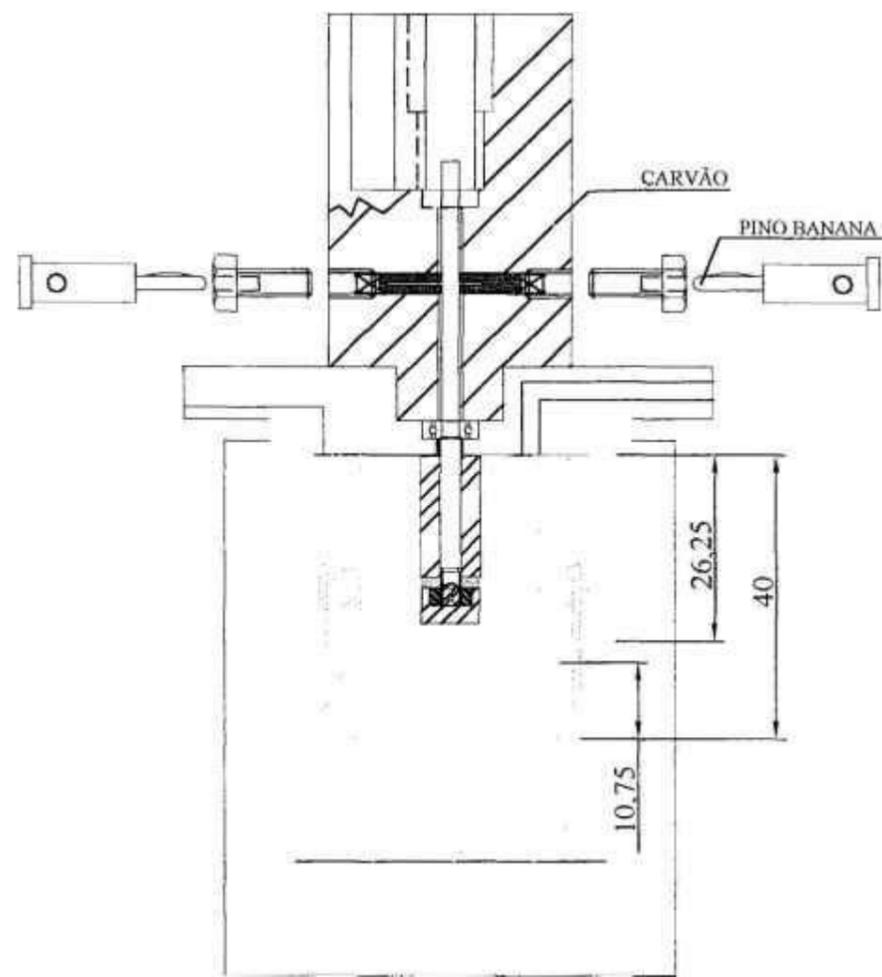
1 BOCA COM JUNTA ESME-
RILHADA 45/50

PAREDE DO REATOR 3mm



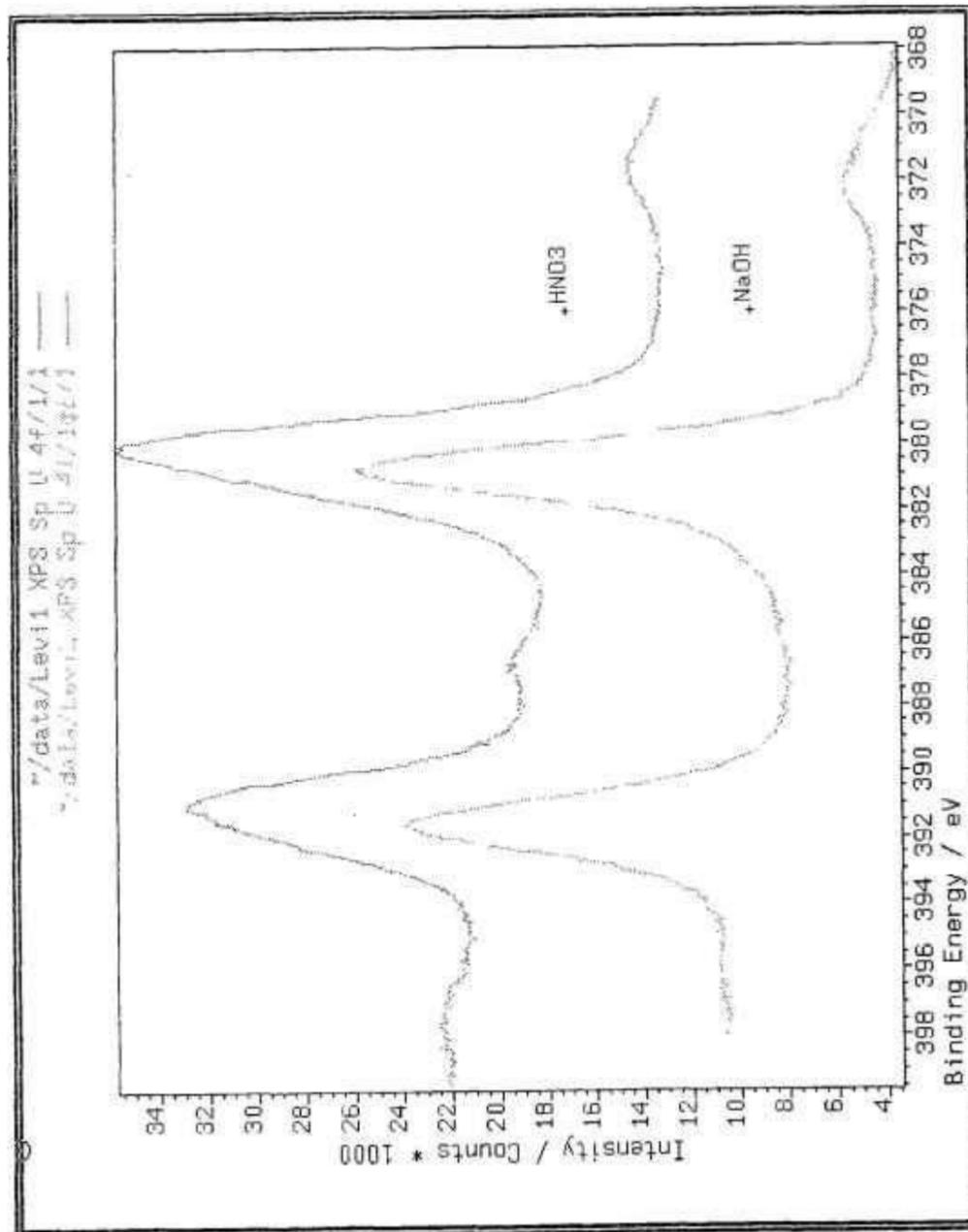
Célula eletroquímica encamisada de vidro borossilicato

Apêndice 2: Célula eletroquímica dotada de eletrodo de cilindro rotativo

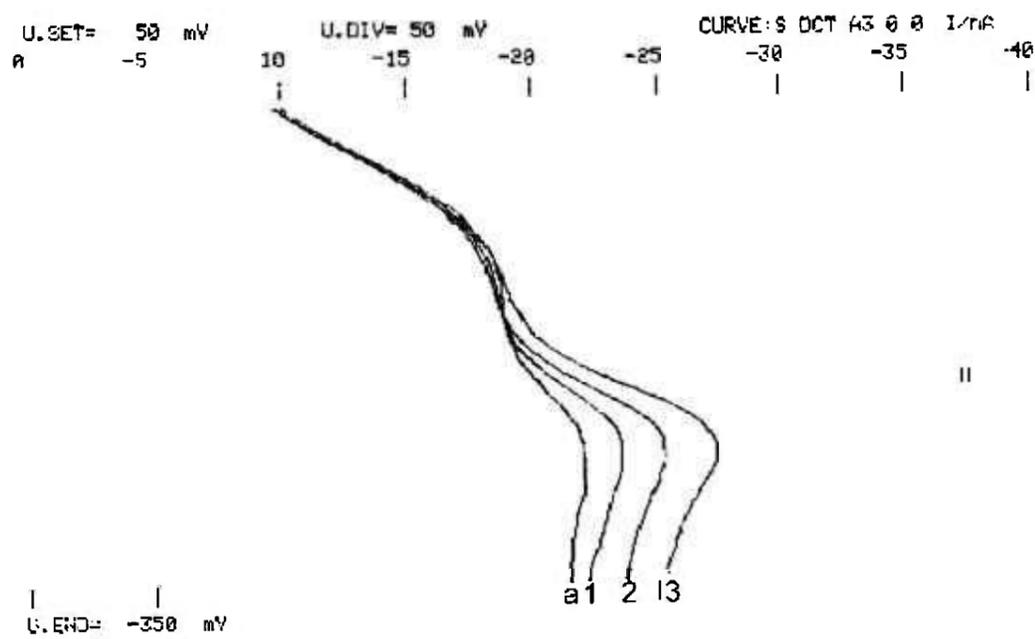


Célula eletroquímica dotada de eletrodo de cilindro rotativo

Apêndice 3 : Análise das espécies formadas na superfície do urânio polarizado potestostaticamente em soluções aquosas de NaOH e HNO₃ termostatzadas a 30°C por XPS



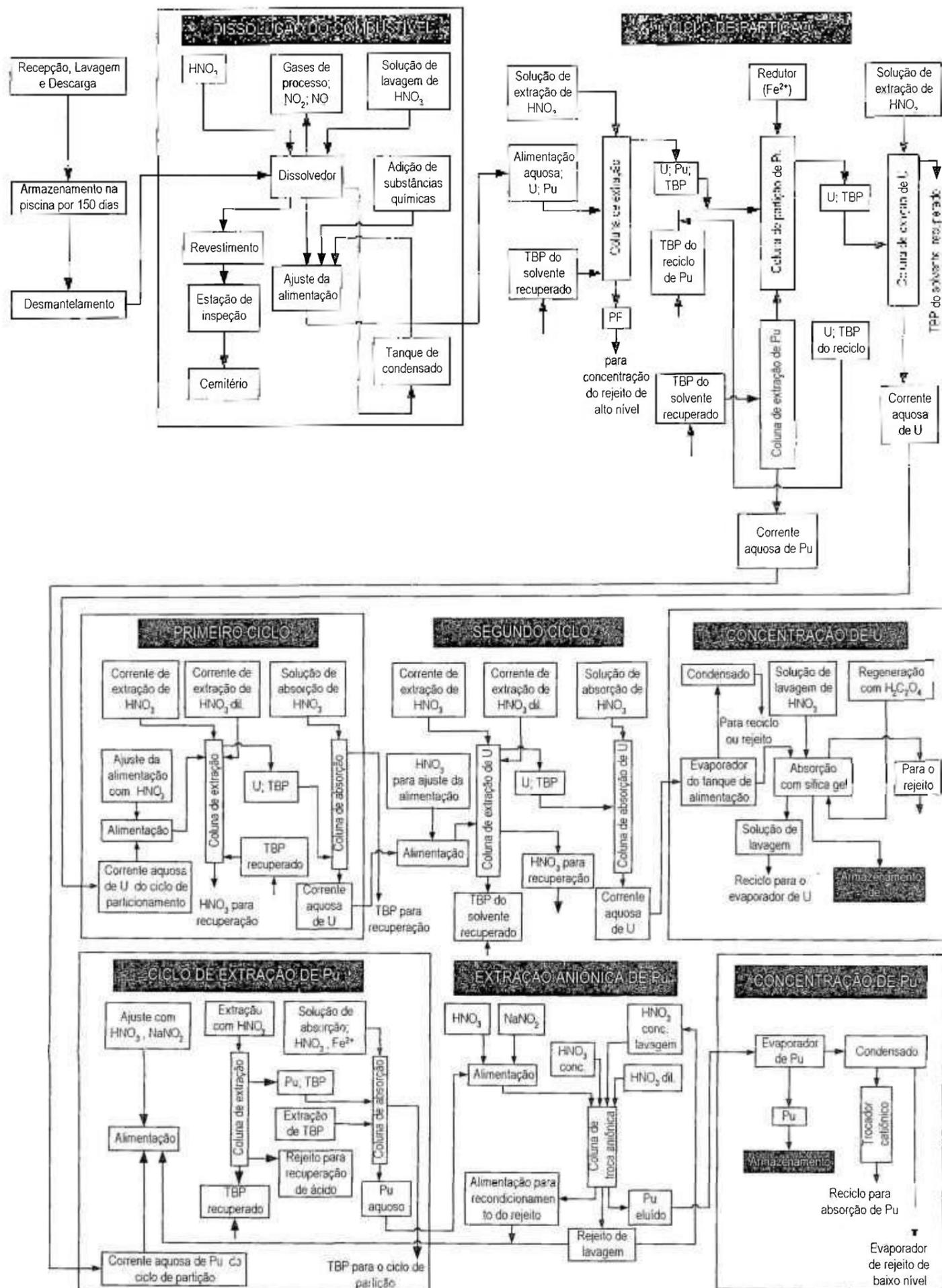
Apêndice 4: Análise de uma alíquota de 3 mL de nitrato de urânio ($10\mu\text{g}$) por polarografia de varredura rápida, pelo método da adição padrão



MARTELLONNE HANSON 6821.000 150.000, Model 10 Polaroid 2000

ANEXOS

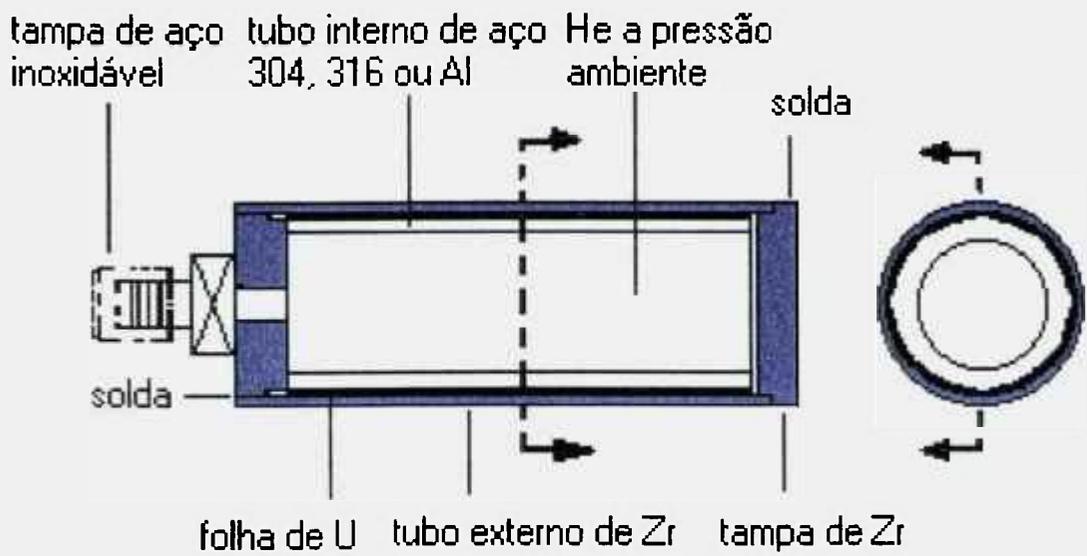
Anexo 1: Fluxograma do processo PUREX usado na planta de reprocessamento de Wes Valley.



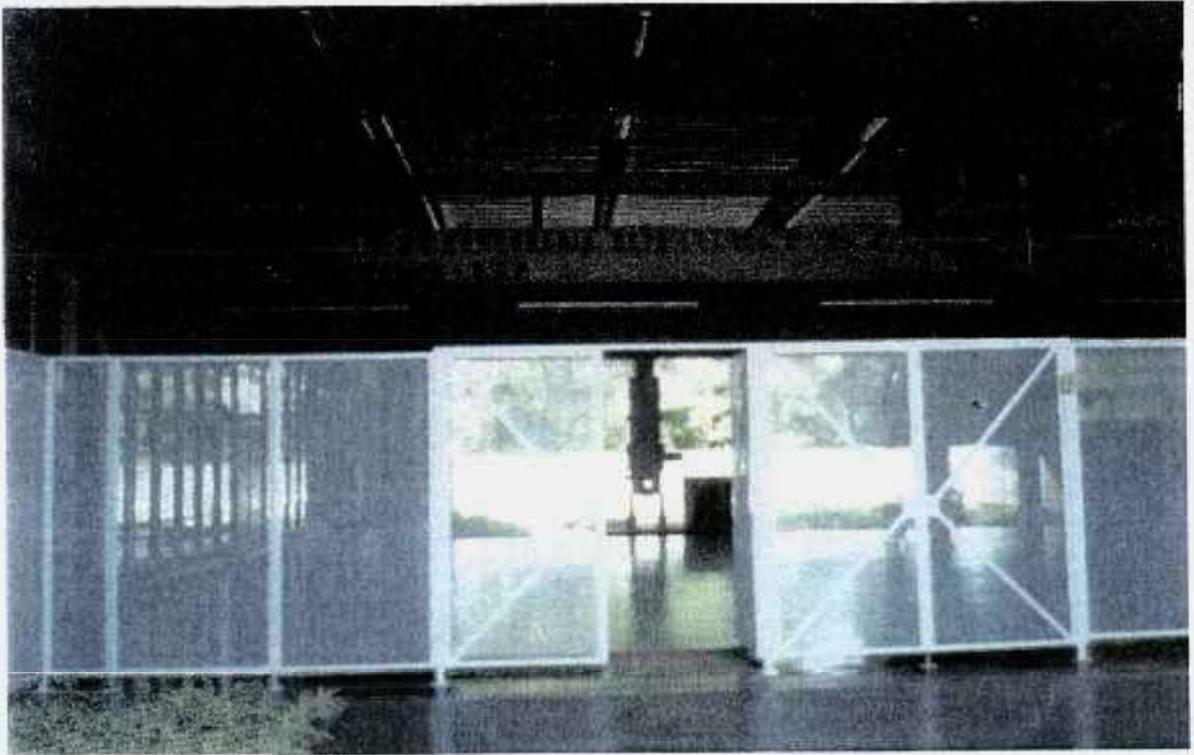
Fluxograma do processo PUREX utilizado na instalação de reprocessamento do combustível nuclear de West Valley, Estados Unidos da América.

Fonte: CHOPPIN, G.R.; RYDBERG, J. Nuclear Chemistry: theory and applications. Oxford: Pergamon, 1980.

Anexo 2: Projeto de alvos de folha de urânio metálico de baixo enriquecimento em ^{235}U (LEU)



Anexo 3: Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da USP – EPUSP



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ODUM, E.P. *Ecologia*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988.
- [2] PLETCHER, D.; WEINBERG, N.L. The green potential of electrochemistry. Part 2: the applications. *Chemical Engineering*, v. 99, n. 11, p. 132-141, 1992.
- [3] FORBICINI, C.; ARAUJO, I.C.; GONÇALVES, M.A.; FELINTO, M.C.F.C.; YAMAURA, M.; CAMILO, F.L.; FORBICINI, S.; KUADA, T.A.; COHEN, V.H.; LOBÃO, A.S.T. Estudo da produção de ⁹⁹Mo a partir de urânio com baixo teor de enriquecimento. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 6, 27 de outubro a 1 de novembro, 1996, Rio de Janeiro. *Proceedings...* Rio de Janeiro: ABEN, 1996. 1 CD.
- [4] ONDREY, G.; PARKINSON, G.; KAMIYA, T. Electrosynthesis: the clean alternative. *Chemical Engineering*, v. 104, n. 5, p. 40-45, 1997.
- [5] PARKINSON, G.; ONDREY, G. Batteries not included: electrochemistry may soon transform waste treatment. *Chemical Engineering*, v. 103, n. 5, p. 37-41, 1996.
- [6] CHOPPIN, G.R.; RYDBERG, J. *Nuclear chemistry: theory and applications*. Oxford: Pergamon, 1980.
- [7] WILLIT, J.L.; MILLER, W.E.; BATTLES, J.E. Electrorefining of uranium and plutonium – a literature review. *Journal of Nuclear Material*, v. 195, p. 229-249, 1992.
- [8] ROY, J.J.; GRANTHAM, L.F.; GRIMMETT, D.L.; FUSSELMAN, S.P.; KRUEGER, C.L.; STORVICK, T.S.; INOUE, T.; SAKAMURA, Y.; TAKAHASHI, N. Thermodynamic properties of U, Np, Pu, and Am in molten LiCl-KCl eutetic and liquid cadmium. *Journal Electrochem. Soc.*, v. 143, n. 8, 2487-2492, 1996.
- [9] SHIRAI, S.; IWAI, T.; SUZUKI, Y.; SAKAMURA, Y.; TANAKA, H. Electrochemical behavior of actinide ions in LiCl-KCl eutetic melts. *Journal Alloys and Compounds*, p. 271-273, 1998.
- [10] MOLION, L.C.B. Um século e meio de aquecimento global. *Ciência Hoje*, v. 18, n. 107, p. 20-29, 1995.
- [11] DINCER, I. Energy and environmental impacts: present and future perspectives. *Energy Sources*, v. 20, p. 427-453, 1998.
- [12] GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. Oxford: Pergamon, 1984.
- [13] CHOPPIN, G.R.; RYDBERG, J.; LILJENZIN, J.O. *Radiochemistry and nuclear chemistry*. 2. ed. London: Butterworth, 1995.
- [14] COSTA, J.R. *Curso de introdução ao estudo dos ciclos de combustível*. São Paulo: 1972. (IEA-Pub-21).

- [15] CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F.; HAYDT, H.M.; CAPOCCHI, J.D.T. *Desenvolvimento de placas combustíveis contendo núcleo de ligas Al-U(20%)e Al-U(20%)-[Si(0,8%)].* São Paulo: 1968. (IEA-Pub-173).
- [16] MOTOJIMA, K. Removal of ruthenium from purex process: extraction of ruthenium tetroxide with paraffin oil and filtration of ruthenium dioxide. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 26, n. 3, p. 358-364, 1989.
- [17] PETRICH, G.; GALLA, U.; GOLDACKER, H.; SCHMIEDER, H. Electro-reduction pulsed column for the purex-process: operational and theoretical results. *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 4, p. 981-988, 1986.
- [18] BAUMGÄRTNER, F.; SCHMIEDER, H. Use of electrochemical process in aqueous reprocessing of nuclear fuels. *Radiochimica Acta*, v. 25, p. 191-210, 1978.
- [19] FUJITA, R.; ENDA, M.; MORISUE, T. Redox decontamination technique development, (I) selection for dissolutive and regenerative conditions. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 26, n. 3, p. 339-349, 1989.
- [20] SNELGROVE, J.L.; HOFMAN, G.L.; WIENCEK, T.C.; WU, C.T.; VANDEGRIFT, G.F.; AASE, S.; BUCHHOLZ, B.A.; DONG, D.J.; LEONARD, R.A.; SRINIVSAN, B. *Development and processing of LEU targets for ⁹⁹Mo production overview of ANL program.* Illinois: Argonne; Argonne National Laboratory, 1994. Disponível em: <<http://www.td.anl.gov:80/programs/RERTR/Mo99/JLS.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2000.
- [21] LEONARD, R.A.; CHEN, L.; MERTZ, C.J.; VANDEGRIFT, G.F. *Progress in dissolving modified LEU Cintichem targets.* Illinois: Argonne; Argonne National Laboratory, 1996. Disponível em: <<http://www.td.anl.gov:80/programs/RERTR/PAPERS96.html>>. Acesso em: 29 maio 2000.
- [22] HOFMAN, G.L.; WIENCEK, T.C.; WOOD, E.L.; SNELGROVE, J.L. *Irradiation tests of ⁹⁹Mo isotope production employing uranium metal foils.* Illinois: Argonne; Argonne National Laboratory, 1996. Disponível em: <<http://www.td.anl.gov:80/programs/RERTR/PAPERS96.html>>. Acesso em: 29 maio 2000.
- [23] HUTTER, J.C.; SRINIVSAN, B.; WICEK, M.; VANDEGRIFT, G.F. *Production of ⁹⁹Mo using low-enriched uranium silicide.* Illinois: Argonne; Argonne National Laboratory, 1996. Disponível em: <<http://www.td.anl.gov:80/programs/RERTR/web2000/Title-Name-Abstract/Aabstracts2.htm>>. Acesso em: 29 maio 2000.
- [24] VANDEGRIFT, G.F.; SNELGROVE, J.L.; AASE, S.; BRETSCHER, M.M.; BUCHHOLZ, B.A.; CHEN, L.; CONNER, C.; DONG, D.J.; HOFMAN, G.L.; KNIGHTON, G.C.; LEONARD, R.A.; SEDLET, J.; WALKER, D.E.; WIENCEK, T.C.; WOOD, E.L.; WYGMANS, D.G.; TRAVELLI, A. *Converting targets and processes for fission-product ⁹⁹Mo from high-to low enriched uranium.* Illinois: Argonne; Argonne National Laboratory, 1997. Disponível em: <<http://www.td.anl.gov:80/programs/RERTR/Mo99/G.Vandeg897-abshtml>>. Acesso em: 29 maio 2000.

- [25] JENNY, A. *The anodic oxidation of aluminium and its alloys*. London: Charles Griffin, 1950.
- [26] BRANDT, J.L. Properties of aluminum: in: VAN HORN, K.R. *Aluminum: properties, physical metallurgy and phase diagrams*. Ohio: ASM, 1967. v. 1. p. 1-30.
- [27] MALACHESKY, P.A. Aluminum. In: BARD, A.J. *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. New York, N.Y.: Marcel Dekker, 1985. v. 5. p. 63-161.
- [28] KIM, Y.-S.; MOON, S.-M.; KIM, J.-D. The effects of applied potential and pH on the electrochemical dissolution of barrier layer in porous anodic oxide film on pure aluminium. *Corrosion Science*, v. 38, n. 2, p. 329-336, 1996.
- [29] SHREIR, L.L. *Corrosion: metal/environment reactions*. v. 1. London: Butterworths, 1976.
- [30] McCAFFERTY, E.; TRZASKOMA-PAULETTE, P. Anodic dissolution and protection of aluminum alloy 7075 in hydroxide solutions. *Corrosion*, v. 53, n. 3, p. 179-185, 1997.
- [31] HORY, Y.; TAKAO, J. Aluminium alloys for aluminium primary cell. *Electrochimica Acta*, v. 30, n. 9, p. 1121-1124, 1985.
- [32] HOLDEN, A.N. *Physical metallurgy of uranium*. Massachusetts: Addison-Wesley, 1958.
- [33] GRAINGER, L. *Uranium and thorium*. London: George Newnes, 1958.
- [34] WILKINSON, W.D. *Uranium metallurgy*. v. 1/2. New York, N.Y.: Wiley, 1962.
- [35] WEIRICK, L.J. Corrosion of uranium and uranium alloys. In: *METALS handbook: corrosion*. Ed. 9. Ohio: ASTM – American Society for Metals, 1987. v. 13. p. 813-822.
- [36] TULY, J.K. Nuclear properties. In: *HANDBOOK on nuclear activation data*. n. 173. Vienna: IAEA, 1987. p. 2-27.
- [37] EMSLEY, J. *The elements*. 2. ed. Oxford: Clarendon, 1991. p. 208-209.
- [38] POUBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. New York, N.Y.: Pergamon, 1966.
- [39] BLANCO, R.E.; WATSON, C.D. Head-end processes for solid fuels. In: STOLLER, S.M.; RICHARDS, R.M. *reactor handbook*. v. 2: fuel reprocessing. New York, N.Y.: Interscience, 1961. p. 22-106.
- [40] EWING, G.W. *Métodos instrumentais de análise química*. v. 2. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.
- [41] PADILHA, A.F.; AMBROZIO, F. *Técnicas de análise microestrutural*. São Paulo: Hemus, 1985.
- [42] FAZANO, C.A.T.V. *Prática metalográfica*. São Paulo: Hemus, 1980.
- [43] GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; JUNIOR, A.D. R.; LYMAN, C.E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. *Scanning electron microscopy: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. 2. ed. New York, N.Y.: Plenum, 1992.
- [44] NASCENTE, P.A.P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 17, n. 1, p. 15-22, 1998.

- [45] WILLIARD, H.H.; MERRIT, L.L.; DEAN, J.A. *Análise instrumental*. 2. ed. Lisboa: Calouste, 1974.
- [46] TABRIZI, R.M.; LYON, S.B.; THOMPSON, G.E.; FERGUSON, J.M. The long term corrosion of aluminium in alkaline media. *Corrosion Science*, v. 32, n. 7, p. 733-742, 1991.
- [47] SAWER, D.T. *Experimental electrochemistry for chemists*. New York, N.Y.: Wiley, 1974.
- [48] RAMANATHAN, L.V. *Corrosão e seu controle*. São Paulo: Hemus [s.d.].
- [49] DUTRA, A.C.; NUNES, L.P. *Proteção catódica; técnica de combate à corrosão*. Rio de Janeiro: Técnica, 1987.
- [50] NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. 2. ed. Campinas: Unicamp, 1996.
- [51] CHU, D.; SAVINELL, R.F. Experimental data on aluminum dissolution in KOH electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 36, n. 10, p. 1631-1638, 1991.
- [52] VETTER, K.J. *Electrochemical kinetics: theoretical and experimental aspects*. New York, N.Y.: Academic, 1967.
- [53] ALUMINUM alloys. In: *METALS handbook: metallography and microstructures*. Ed. 9. Ohio: ASM – American Society for Metals, 1985. v. 9. p. 351-388.
- [54] ECKELMEYER, K.H. Uranium and uranium alloys. In: *METALS handbook: metallography and microstructures*. Ed. 9. Ohio: ASM – American Society for Metals, 1985. v. 9. p. 476-487.
- [55] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Alumínio e suas ligas-NBR6834*. Rio de Janeiro: 1981. p. 9-10.
- [56] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. Standard specification for aluminium-alloy extruded bar, rod, wire, shape, and tube (metric). Sept. 28, 1979. (ASTM B221M-79). In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards. Part 7: Die-cast metals; light metals and alloys (including electrical conductors). p. 275.
- [57] LIMA, R.M. *Projeto urânio metálico*. São Paulo: 1992. (IPEN-Pub-492).
- [58] BROWN, O.R.; WHITLEY, J.S. Electrochemical behaviour of aluminium in aqueous caustic solutions. *Electrochimica Acta*, v. 32, n. 4, p. 545-556, 1987.
- [59] KIYAK, T. KABASAKALODLU, M. Anodic behaviour of cathodically pretreated aluminium electrode. *Applied Surface Science*, v. 140, p. 33-45, 1999.
- [60] MOON, S.-M.; PYUN, S.-I. The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminium in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 2445-2454, 1999.
- [61] CHADWICK, D. Uranium 4f binding energies studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 21, n. 2, p. 291-294, 1973.
- [62] WABER, J.T. *A review of the corrosion behaviour of uranium*. Los Alamos, N.M.: Los Alamos Scientific Laboratory, Apr. 1956. (LA-2035).