

PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE ÓXIDOS MISTOS, URÂNIO-GADOLÍNIO, URÂNIO-CÉRIO E URÂNIO-LANTÂNIO PELO PROCESSO SOL-GEL

Afonso Rodrigues de Aquino, Soraya Maria Rizzo da Rocha,
Anna Claudia Nogueira Mendes
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-CNEN/SP
Travessa R, 400 - Cidade Universitária 05508-900 - São Paulo/SP-Brasil

RESUMO

O processo de geleificação interna é uma das importantes rotas sol-gel para a fabricação de partículas esféricas. Neste artigo é descrita a aplicação do processo hidrolítico para a fabricação de microesferas de urânio+ lantanídeo. Os estudos realizados foram para o desenvolvimento do processo de fabricação de microesferas de óxidos mistos contendo mais do que 5% de lantanídeo.

INTRODUÇÃO

Tomando-se por base o trabalho de Fortmann e Blass [1] e os estudos de Vaidya e colaboradores [2], de aplicação do processo hidrolítico sol-gel de geleificação interna, para a fabricação de óxido misto de urânio e plutônio e microesferas de urânio, assim como, o trabalho de Rodrigues e colaboradores [3] sobre a relação entre o teor dos reagentes e suas propriedades na preparação de microesferas de alumina, foram desenvolvidos experimentos com o propósito de preparar óxidos mistos com diferentes teores de lantanídios dispersos em matriz de urânio.

Experimentos, em escala de laboratório, mostraram que a preparação de óxidos mistos de actinídios/lantanídios por coprecipitação, provoca a precipitação fracionada dos respectivos hidróxidos. A homogeneização mecânica é necessária para evitar a formação de camadas de diferentes concentrações dos actinídios e dos lantanídios. A formação de camadas é mais acentuada quando a concentração da fase dispersa, fase lantanídeo, excede o valor de 5% da massa de urânio.

A utilização do processo hidrolítico, sol-gel de geleificação interna, possibilitou o trabalho com maiores concentrações da fase dispersa, a fase lantanídeo, em função da menor mobilidade das partículas em um sistema coloidal. A precipitação dos hidróxidos ocorre no interior da esfera, de forma quantitativa em relação aos constituintes metálicos.

DESCRIÇÃO DO PROCESSO E RESULTADOS

Verificou-se, em laboratório, diversas composições para a fase sol, obtendo-se a melhor resposta na seguinte composição:

- 50g de nitrato de urânio hexahidratado
- 12g de uréia
- 30g de hexametilenotetramina
- 25g de água
- 2,5g de óxido de cério ou de lantânio ou de gadolínio

O sol, solução coloidal de urânio, uréia, hexametilenotetramina, água e o respectivo lantanídeo, foi mantido a cerca de 4°C, sob agitação, durante duas horas para a formação dos complexos, sem a ocorrência da geleificação. O sol foi então, transferido para um sistema de injeção sob pressão, com temperatura controlada. A solução coloidal foi espargida em banho de óleo de soja, a 95°C, contido em coluna de vidro, mediante a utilização de um bico injetor apropriado e provido de um sistema de vibração eletromagnética. Este sistema evita a

formação de um jato sólido, incompatível com a produção das microesferas. Estas, assim obtidas, mantêm a sua forma por ação da tensão superficial. As microesferas foram recolhidas em balão, na base da coluna, por diferença de densidade com a fase orgânica imiscível.

As microesferas foram resfriadas à temperatura ambiente e lavadas, inicialmente, com tetracloreto de carbono, em quatro operações consecutivas usando-se 250 ml de solvente para retirada do óleo que impregna as microesferas. Em seguida, foram lavadas com cloreto de amônio, também em quatro operações, para a retirada do nitrato, da uréia e do excesso de hexametilenotetramina.

Após a primeira lavagem, o produto apresentou-se translúcido e de cor alaranjada, passando a opaco e de coloração variada após a lavagem com cloreto de amônio. A coloração depende, fundamentalmente, do lantanídeo associado ao urânio.

Finalmente, as microesferas foram lavadas por mais quatro vezes com água destilada, submetidas a secagem em bandeja, ao ar, por 24 horas, e secas em estufa, nas primeiras 12 horas, a 60°C, e por mais 12 horas a 120°C. Foram obtidos xerogéis, ou seja, microesferas de hidróxidos mistos secos.

As etapas de secagem e de calcinação devem ser feitas em capela, evitando-se a dispersão dos vapores gerados pela degradação da hexametilenotetramina e da uréia, que não foram extraídas pela lavagem com tetracloreto de carbono.

Os xerogéis são submetidos a tratamentos térmicos diferenciados de acordo com a aplicação posterior.

O exame da figura 1 - Esquema do equipamento e da figura 2 - Fluxograma do processo, ajuda a compreensão das etapas de preparação de óxidos mistos.

As microesferas que foram submetidas ao procedimento descrito apresentaram os seguintes teores de actinídeo:

- Cério : 1,15%
- Lantânio : 1,17%
- Gadolínio : 1,26%

Usando-se solução aquosa de ácido oxálico (15% m/m) e hidróxido de amônio concentrado, foi determinada a presença do lantanídeo nas soluções de lavagem das microesferas.

Eliminando-se a lavagem com água, novos teores dos lantanídios nas microesferas foram obtidos:

- Cério : 2,74%
- Lantânio : 3,11%

Finalmente eliminando-se as lavagens com água e cloreto de amônio chegou-se aos valores almejados.

- Cério : 5,12%
- Gadolínio : 6,90%

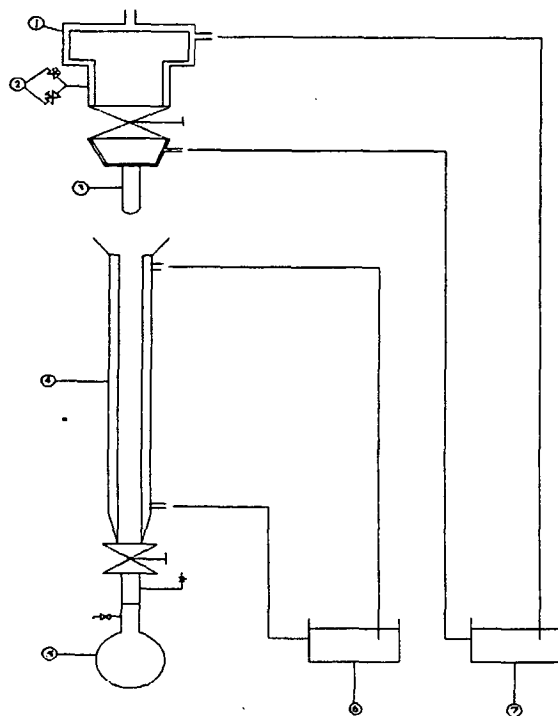


Figura 1 - Unidade de Geleificação

Esquema do Equipamento:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1) Alimentador de solução | 5) Balão coletor |
| 2) Válvulas para gases (nitrogênio) | 6) Banho de óleo termostatizado 95°C |
| 3) Bico de injeção | 7) Banho de água termostatizado (5-10°C) |
| 4) Coluna de geleificação | |

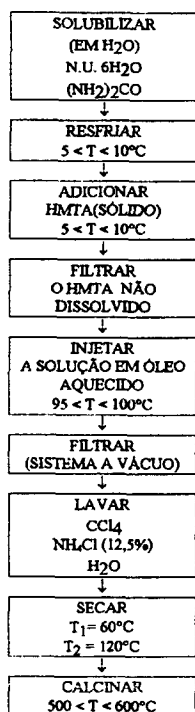


Figura 2. Fluxograma do Processo-H (hidrólise homogênea)

Em virtude da pouca quantidade de lantanídeo disponível o processo foi verificado com samário e neodímio:

- Samário: 4,90%
- Neodímio: 5,125

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que é viável a obtenção de óxidos mistos lantanídeo/actinídeo, com concentração do lantanídeo maior que 5%, simplesmente suprimindo as lavagens com água e cloreto de amônio.

A maior dificuldade para a fabricação das microesferas constituídas de lantanídeo/actinídeo é a lixiviação provocada pelas lavagens, que propicia a extração preferencial da fração lantanídeo. Para concentrações da fração lantanídeo que se aproximam de 50%(m/m), observou-se a impossibilidade da manutenção da integridade das microesferas nas etapas de secagem e calcinação, provavelmente pela destruição da matriz actinídeo.

REFERÊNCIAS

- [1] FORTHMANN, R; BLASS, G. Fabrication of uranium-plutonium oxide microspheres by the hydrolysis process. J. Nucl. Mat.; 64, 275(1977)
- [2] VAIDYA, V.N.; MUKERJEE, S.K.; J.K.; KAMAT, R.V.; SOOD, D.D. A study of chemical parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium dioxide. J. Nucl. Mat., v. 148, p.324 (1987).
- [3] RODRIGUES, J.A.J; ZACARIA, M.A.; AQUINO, A.R.; ROCHA, S.M.R. Preparação de microesferas de alumina pelo processo sol-gel, relação entre o teor dos reagentes e suas propriedades. Ecl. Quím.; 15, 41 (1990).

ABSTRACT

Internal gelation process is one of the important sol-gel routes for the preparation of spherical particles. In this paper the application of the hydrolysis process to the fabrication of uranium + lanthanide microspheres is described.

Investigations have been carried out to study the preparation microspheres of mixed oxide containing more than 5% of the lanthanide.