



BR0544374



INIS-BR--3965

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE DIFERENTES ROTAS DE PREPARAÇÃO
DE ÓXIDOS BINÁRIOS DE TÓRIO E URÂNIO**

JAMIL MAHMOUD SAID AYOUB

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

Orientadora:
Dra. Bertha Floh de Araújo

**São Paulo
1999**

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

ESTUDO DE DIFERENTES ROTAS DE PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS BINÁRIOS DE TÓRIO E URÂNIO

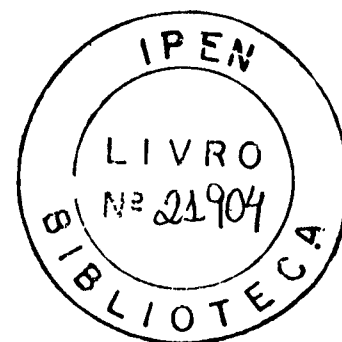
JAMIL MAHMOUD SAID AYOUB

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

Orientador:
Dra. Bertha Floh de Araújo

SÃO PAULO

1999



À minha família e em especial aos meus pais “*in memorium*”

AGRADECIMENTOS

A Dra. Bertha Floh de Araújo, pela orientação, apoio, motivação e paciência dispensada ao longo deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente, Dr. Cláudio Rodrigues.

Aos colegas do Projeto Conversão, "PROCON", pelo incentivo, apoio, colaboração e amizade.

A Patrícia Dias pela ajuda na execução dos ensaios exploratórios e pesquisa bibliográfica.

A Marta Maekawa e Sérgio Antonio Prado pela execução de fluxogramas, tabelas e desenhos apresentados nesta dissertação.

Aos colegas do MC pela permissão, empréstimo e facilidades oferecidas nos laboratórios pelos quais são responsáveis.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Química e Ambiental pelas sugestões, apoio e amizade.

Aos colegas do Departamento de Caracterização de Materiais, cujo auxílio , serviu de suporte na conclusão deste trabalho.

Ao Instituto de Química da USP pela colaboração e realização dos ensaios de análise térmica e diferencial.

A todos os colegas que injustamente foram omitidos, divido este trabalho.

À todos os meus amigos e familiares que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

ESTUDO DE DIFERENTES ROTAS DE PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS BINÁRIOS DE TÓRIO E URÂNIO.

Jamil Mahmoud Said Ayoub

RESUMO

Apresenta-se a síntese dos resultados obtidos nos experimentos relativos à obtenção de óxidos binários de tório e urânio. Foram avaliadas as técnicas de coprecipitação, a mistura mecânica dos pós de tório e de urânio e a rota que inclui a preparação dos colóides e óxidos binários, via sol-gel. Além dessas técnicas estudaram-se a homogeneização da mistura de hidróxidos usando ultra-som e a secagem utilizando-se forno resistivo e de microondas.

A técnica de sol-gel mostrou ser a que chega a um óxido de maior área específica notando-se que com a secagem por forno de microondas obtém-se o óxido binário com características adequadas à calcinação do material. Observou-se que com a mistura mecânica dos pós de tório e de urânio e a coprecipitação dos hidróxidos, em seu melhor resultado, não se consegue atingir nem 70% da área obtida com a técnica sol-gel.

As técnicas de caracterização utilizadas: microscopia eletrônica de varredura, difração e fluorescência de raios-X, termogravimetria, densidade e a área de superfície específica foram adequadas para análise das amostras e permitiram a obtenção de resultados condizentes com a qualidade científica do trabalho.

PREPARATION OF MIXED OXIDES (Th,U)O₂ : AN EVALUATION OF DIFFERENT TECHNIQUES

Jamil Mahmoud Said Ayoub

ABSTRACT

An evaluation of different ways of obtaining (Th-U)O₂ mixed oxides is described. Coprecipitation, mechanical mixing of uranium and thorium powders, and the sol-gel technique was studied in order to get a large spectrum of knowledge of the process performance. The use of ultrasonic waves for the homogenization of the hydroxide mixture and microwave heating for powder drying was also investigated.

Sol-gel showed the best results regarding the specific area of obtained samples. Oxide drying by microwave is an effective method to get mixed oxides for fuel fabrication. Neither coprecipitation nor mechanical mixing of the thorium and uranium oxide powders is suitable for the purpose. The obtained data are less than 70% than those achieved when sol-gel process is performed.

Electronic microscopy, X-ray fluorescence and diffraction, thermogravimetry, specific gravity and specific area determination (BET) used for sample characterization were convenient and accomplished good results.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
CAPÍTULO I	
1. INTRODUÇÃO	01
1.1 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA	04
CAPÍTULO II	
2. INFORMAÇÕES TEÓRICAS	06
2.1 HISTÓRICO DO TÓRIO NO BRASIL	06
2.1.1 RESERVAS MUNDIAIS DE TÓRIO	07
2.1.2 RESERVAS BRASILEIRAS DE TÓRIO	10
2.2 OBTENÇÃO DE SAIS DE TÓRIO A PARTIR DA MONAZITA	12

	Página
2.2.1 EXTRAÇÃO DO MINÉRIO BRUTO	12
2.2.2 LAVAGEM E SEPARAÇÃO HIDROGRAVIMÉTRICA	12
2.2.3 SECAGEM	13
2.2.4 SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA	13
2.2.5 SEPARAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	13
2.2.6 EXPEDIÇÃO E ESTOCAGEM	13
2.2.7 CONCENTRAÇÃO DA MONAZITA	13
2.3 URÂNIO	16
2.3.1 OCORRÊNCIAS BRASILEIRAS	16
2.3.2 RESERVAS MUNDIAIS DE URÂNIO	18
2.3.3 RESERVAS RAZOAVELMENTE ASSEGURADAS (RAR)	18
2.3.4 RESERVAS ADICIONAIS ESTIMADAS I (EAR I)	18
2.3.5 RESERVAS ADICIONAIS ESTIMADAS II (EAR II)	18
2.3.6 MÉTODOS DE BENEFICIAMENTO	20
2.3.7 O CICLO DO COMBUSTÍVEL NO IPEN	22
CAPÍTULO III	
3 PROCESSOS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS	27
3.1 O PROCESSO SOL-GEL	27
3.2 USO DE MICROONDAS EM PROCESSOS QUÍMICOS	32
3.3 ULTRA-SOM EM PROCESSOS DE PRECIPITAÇÃO	34

CAPÍTULO IV	Página
4 O USO DE ÓXIDOS BINÁRIOS (Th,U)O₂ EM REATORES	36
CAPÍTULO V	
5 METODOLOGIA	41
5.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
5.1.1 MISTURA MECÂNICA	42
5.1.2 CO-PRECIPITAÇÃO	43
5.1.3 SOL-GEL	44
5.2 EQUIPAMENTOS	45
5.3 MATERIAIS	48
5.4 MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES	48
5.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE URÂNIO	49
5.6 DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS	49
5.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	52
5.7.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	52
5.7.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	53
5.7.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	53
5.7.4 TERMOGRAVIMETRIA	54
5.7.5 TERMOGRAVIMETRIA (TG)/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	55
5.7.6 DENSIDADE	56
5.7.7 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA	57

CAPÍTULO VI		Página
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1	ANÁLISE TÉRMICA	59
6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	62
6.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	62
6.4	CONCLUSÃO	64
	ANEXO I - CURVAS TG/DTG	67
	ANEXO II - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	73
	ANEXO III - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1- Reservas mundiais de tório (em 1000 toneladas)	8
2- Teores de ETR e de Th em monazitas	10
3- Fontes potenciais de tório no Brasil	11
4- Reserva de tório processado a partir da areia monazítica	12
5- Reservas razoavelmente asseguradas – RAR (em 1000 toneladas métricas de urânio)	19
6- Profundidade de penetração das microondas em materiais	33
7- Secção de choque dos nuclídeos U-233,U-235,Pu-239 e Pu-241	38
8- Pureza química do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	50
9- Dados da solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	50
10-Pureza química do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	51
11-Dados da solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	51
12-Histórico das amostras	60
13-Densidade e área específica	63

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1- Reações de decaimento do urânio e tório	2
2- Depósitos mundiais de tório	9
3- Fluxograma do processamento da monazita	14
4- Fases de purificação do concentrado da monazita	15
5- Principais ocorrências Brasileiras de urânio	17
6- Produção de concentrados de urânio	20
7- Esquema das principais fases do ciclo do combustível	21
8- Maquete da usina piloto de purificação de urânio do IPEN	22
9- Purificação e conversão de urânio no IPEN	23
10-Planta piloto de purificação de tório, no IPEN	26
11-Diagrama esquemático para fabricação de óxidos mistos $(Th,U)O_2$ pela técnica de desnitração-peptização	28
12-Diagrama esquemático da técnica de obtenção de microesferas $(Th,U)O_2$ via precipitação-peptização	30
13-Processo hidrolítico sol-gel de geleificação interna usado no IPEN	31
14-Cadeia de decaimento do Th-232 e do U-232	37
15-Arranjo experimental de processo utilizando ultra-som	46
16-Arranjo experimental de processo com agitação mecânica	47
17-Características básicas de um analisador térmico	54
18 à 29 Anexo I (Curvas TG/DTG das amostras 1 à 12)	67
30 à 32 Anexo II – Difractogramas do ThO_2 , U_3O_8 e mistura U_3O_8 e ThO_2	73
33 à 44 Anexo II – Difractogramas das amostras 1 à 12	75
45 à 56 Anexo III – Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) das amostras 1 à 12	81

LISTA DE ABREVIATURAS

INB	Indústrias Nucleares do Brasil
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
FTS	Fosfato trissódico
DUA	$(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 0$ – “yellow cake” – diuranato de amônio
U^0	Urânio metálico
TBP	Fosfato de tri-n-butila
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)$	Nitrato de uranila
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	Nitrato de tório
F.O.	Fase orgânica
F.A.	Fase aquosa
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivada

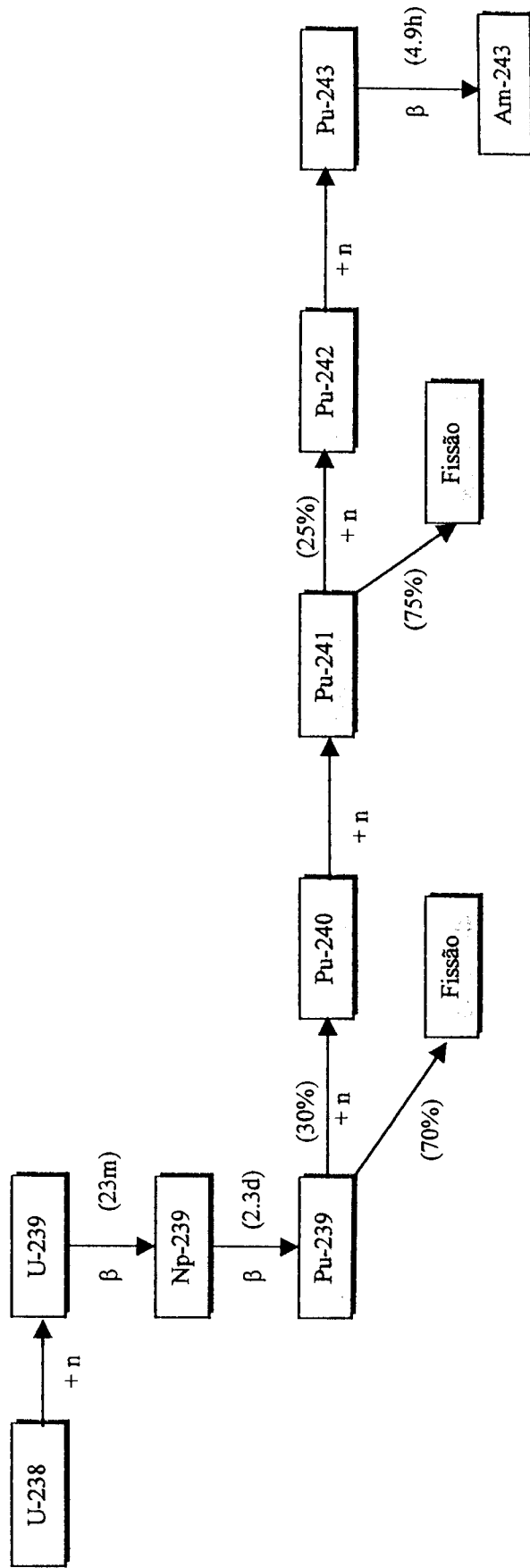
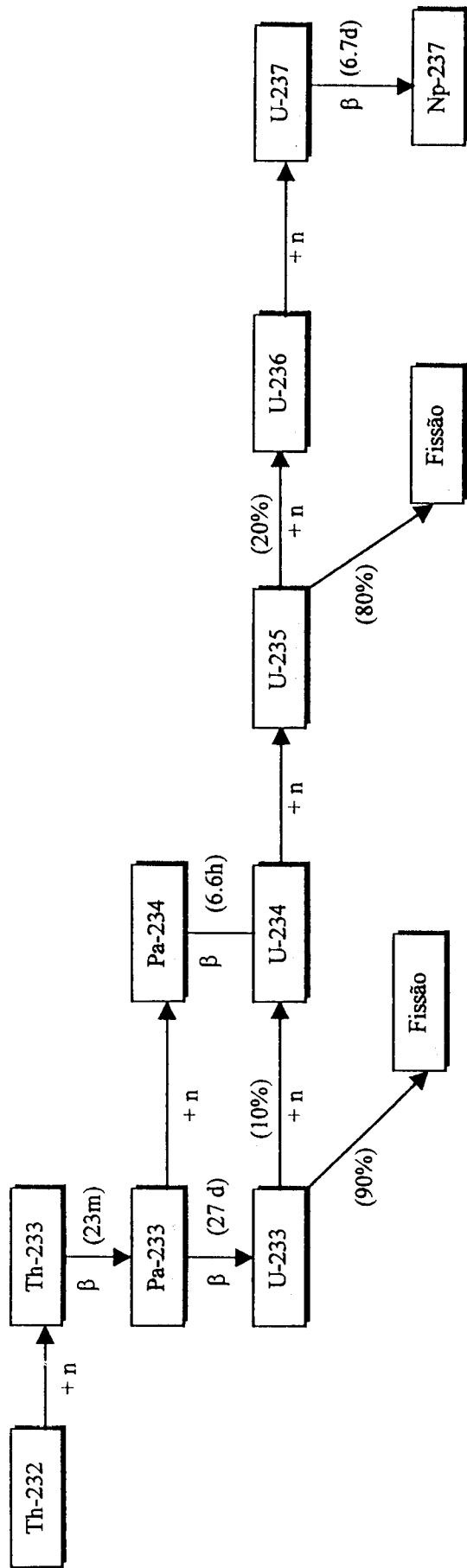
CAPITULO I

1. INTRODUÇÃO

A utilização da energia nuclear baseia-se em dois ciclos de combustível : Os ciclos que utilizam urânio e plutônio e aqueles que usam tório e urânio. A importância dos dois principais elementos férteis naturais, U-238 e Th-232, advém de sua propriedade de poderem ser convertidos em nuclídeos físséis, o Pu-239 e o U-233, respectivamente, dentro de um reator. O U-235 é o único nuclídeo físsil, presente em quantidades significativas na natureza. Nos reatores de água leve é necessário enriquecer o urânio com U-235, a um nível superior à abundância natural de 0,71%, para se obter criticalidade. Os reatores de água leve (PWR e BWR) utilizam, atualmente, o ciclo de urânio, o qual é constituído de U-235 como material físsil, U-238 como material fértil e Pu-239 como material físsil convertido – este é o ciclo representado por U-235(U-238)Pu-239. Segundo o mesmo raciocínio, U-235(Th-232)U-233 representa o ciclo do tório.

Os esquemas apresentados na figura 1 mostram as seqüências mais importantes das cadeias de nuclídeos associadas com os materiais férteis U-238 e Th-232, em um espectro térmico. As flechas horizontais indicam reações de captura de neutrons, enquanto as flechas verticais indicam decaimento beta. Os números ao lado das flechas verticais representam as meias-vidas do decaimento radioativo.

As duas cadeias são muito semelhantes, diferindo, principalmente, quanto à meia-vida dos precursores do combustível convertido. O precursor do U-233, Pa-233, tem uma meia-vida de 27 dias e uma secção de choque de absorção significativa. O precursor do Pu-239, o Np-239, com meia-vida de 2,3 dias, decai tão rapidamente, que este nuclídeo até poderia ser omitido da cadeia.



Há inúmeras semelhanças nas propriedades nucleares dos principais nuclídeos do ciclo do urânio e do ciclo de tório. Entretanto, apenas o ciclo do urânio teve um aproveitamento comercial na geração núcleo elétrica, apesar de ocorrerem inúmeras propriedades, no ciclo do tório, que indicaria seu uso comercial.

Até o presente, realizaram-se grandes esforços nas áreas de fabricação, utilização e reprocessamento de combustíveis de tório em vários tipos de reatores, em diferentes países. As vantagens do uso do tório, em reatores de potência, vem recebendo uma atenção crescente por parte dos países interessados no desenvolvimento da energia nuclear. A introdução do ciclo do tório, a partir de reatores de água leve, é possível apresentando algumas vantagens como a economia de urânio e desvantagens como a necessidade de instalações de reprocessamento para se fazer a reciclagem do U-233 produzido. Basicamente, o grande problema da utilização do tório em reatores reside, explicitamente, em dois pontos:

- a) a necessidade de reprocessamento para a utilização do U-233 e,
- b) as grandes reservas de tório encontram-se, principalmente, em países emergentes e não nos países do mundo desenvolvido.

A partir dessas premissas pode-se, em resumo, entender o por quê do tório ser um combustível não tão nobre na tecnologia nuclear quanto o urânio. Todos os problemas inerentes à sua aplicação são solucionáveis e seu emprego seria altamente recomendável em países como o Brasil. O cenário mundial globalizado, entretanto, inibe o desenvolvimento tecnológico dos países emergentes, conferindo à tecnologia do tório um plano enésimo nas prioridades nacionais.

Este trabalho é uma contribuição à preservação do conhecimento obtido no país, durante as últimas décadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), órgãos da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

1.1 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

O IPEN, desde a sua fundação dedicou-se ao estudo de todas as etapas do ciclo do combustível nuclear, completando seu conhecimento, no ciclo de urânio, até a etapa de reprocessamento. Nas pesquisas e no desenvolvimento realizados no IPEN, o tório sempre esteve associado ao urânio, pois o material de partida utilizado, quase que em sua totalidade, originou-se da monazita.

No Brasil, a monazita ocorre associada com a ilmenita e a zirconita. Em Araxá, Espírito Santo, a ocorrência de monazita dá-se em associação com a carbonatita. A monazita é explorada comercialmente devido ao seu alto teor em óxidos de terras raras (55-60%); urânio e tório são obtidos como subprodutos.

Antes da 2ª guerra mundial o tório foi muito utilizado na manufatura de lâmpões de gás e em ligas refratárias de magnésio. É pouco utilizado em energia nuclear mas espera-se um ganho de importância por sua transmutação a U-233. Vários países como a Índia, a Rússia, a França e a Inglaterra mostram um interesse crescente no desenvolvimento de reatores rápidos e, assim, estima-se que no próximo século alguns países chegarão ao uso comercial desses reatores. Atualmente vem se demonstrando, com sucesso, o uso de óxidos mistos Th-U em reatores de potência refrigerados a água. Esta tecnologia é muito promissora e adequada à realidade brasileira.

No presente estudo faz-se a avaliação das tecnologias utilizadas na obtenção de óxidos binários de Th-U partindo-se dos nitratos, de grau nuclear e, elaborando-se o produto final por várias tecnologias, dentre as quais o microondas e o ultra-som.

Recentemente os países ocidentais tem demonstrado uma grande importância na minimização dos impactos dos depósitos de rejeitos nucleares em relação à toxicidade. Neste sentido, é reconhecido o fato de que a toxicidade dos elementos de meia-vida longa, os transurânicos, resultantes dos reatores de tório

são pelo menos, uma ordem de magnitude menor do que aquela advinda dos reatores de urânio^[14].

Portanto, com todos os desenvolvimentos realizados, e especialmente com as novas tecnologias da utilização de aceleradores acoplados a reatores, é mais do que oportuno que se mantenham, nos institutos de pesquisas, estudos que contribuam para melhorar a tecnologia do tório e, neste cenário, enquadra-se este trabalho.

CAPITULO II

2 INFORMAÇÕES TEÓRICAS

2.1 HISTÓRICO DO TÓRIO NO BRASIL

O principal mineral de tório, no Brasil, é a monazita. Registros de 1886 indicam que o aproveitamento das areias monazíticas brasileiras iniciou-se com o inglês John Gordon, no município de Prado, no sul da Bahia. Esta monazita era levada para a Europa, sendo processada para a produção de sais de tório e de terras raras, usados na fabricação de camisas incandescentes para iluminação a gás.

Em 1951 houve a proibição, pelo governo brasileiro, da exportação de concentrados de monazita, procurando incentivar firmas estrangeiras no processamento da monazita dentro do país^[1].

Com a proibição, um grupo alemão estabeleceu duas usinas de concentração primária da monazita em Buena e Cumuruxatiba (Sulba), e uma usina de beneficiamento em São Paulo (Orquima), iniciando-se a exportação de terras raras.

A partir de 1960, as jazidas de areias monazíticas da Sulba (litoral do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia), assim como as usinas de tratamento da Orquima foram adquiridas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Atualmente, os direitos são exercidos pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil S/A) constando do abastecimento de matéria-prima na fabricação de sais de terras-raras, estocando-se o tório sob a forma de hidróxido, obtido na segunda torta do processo de abertura da monazita (Torta II).

Estima-se que as jazidas da INB, no litoral dos estados do Rio de Janeiro, do Espírito Santo e da Bahia estão situados ao redor de 50.000 toneladas de monazita contida ^[2]. É possível que existam outras empresas que têm a monazita como subproduto de suas jazidas. Mas as ocorrências conhecidas e reportadas do tório, não foram alvo de prospecção, sendo muito difícil a quantificação das reservas.

2.1.1 RESERVAS MUNDIAIS DE TÓRIO

O conhecimento atual das reservas de tório são deficientes em virtude dos pequenos esforços realizados para sua prospecção em função da pequena demanda existente. A possibilidade de se descobrir novas ocorrências é relativamente grande.

As maiores reservas de tório são provenientes da monazita a qual é explorada em razão do seu teor em óxidos de terras-raras (55-60%). A monazita é encontrada na Austrália, no Egito, na Índia, na Libéria, no Brasil e nos Estados Unidos da América.

Há ocorrências de monazita na Malásia, sob a forma de columbita e de xenotima. Nos Estados Unidos a ocorrência dá-se em depósitos de torita nos estados de Idaho, de Montana e no Colorado. Os depósitos encontrados na Califórnia são associações da bastnaesita com a carbonatita. Os depósitos do litoral da Flórida, contendo entre 0,3 a 1% de monazita, estão associados à ilmenita.

Na tabela 1 e na figura 2 tem-se os detalhes das reservas mundiais de tório^[3].

Tabela 1 - Reservas Mundiais de Tório(em 1000 toneladas) ^[3]

País	Reserva (RAR)	Produção
USA	200+520*	17.03
Austrália	40	8.0
Brasil	70	1.1
Canadá	240
Índia	360	4.0
Malásia	10	0.2
Outros	240	7.17
Total	1.160	37.5

RAR = Reservas Razoavelmente Asseguradas

* = Bastnaesita

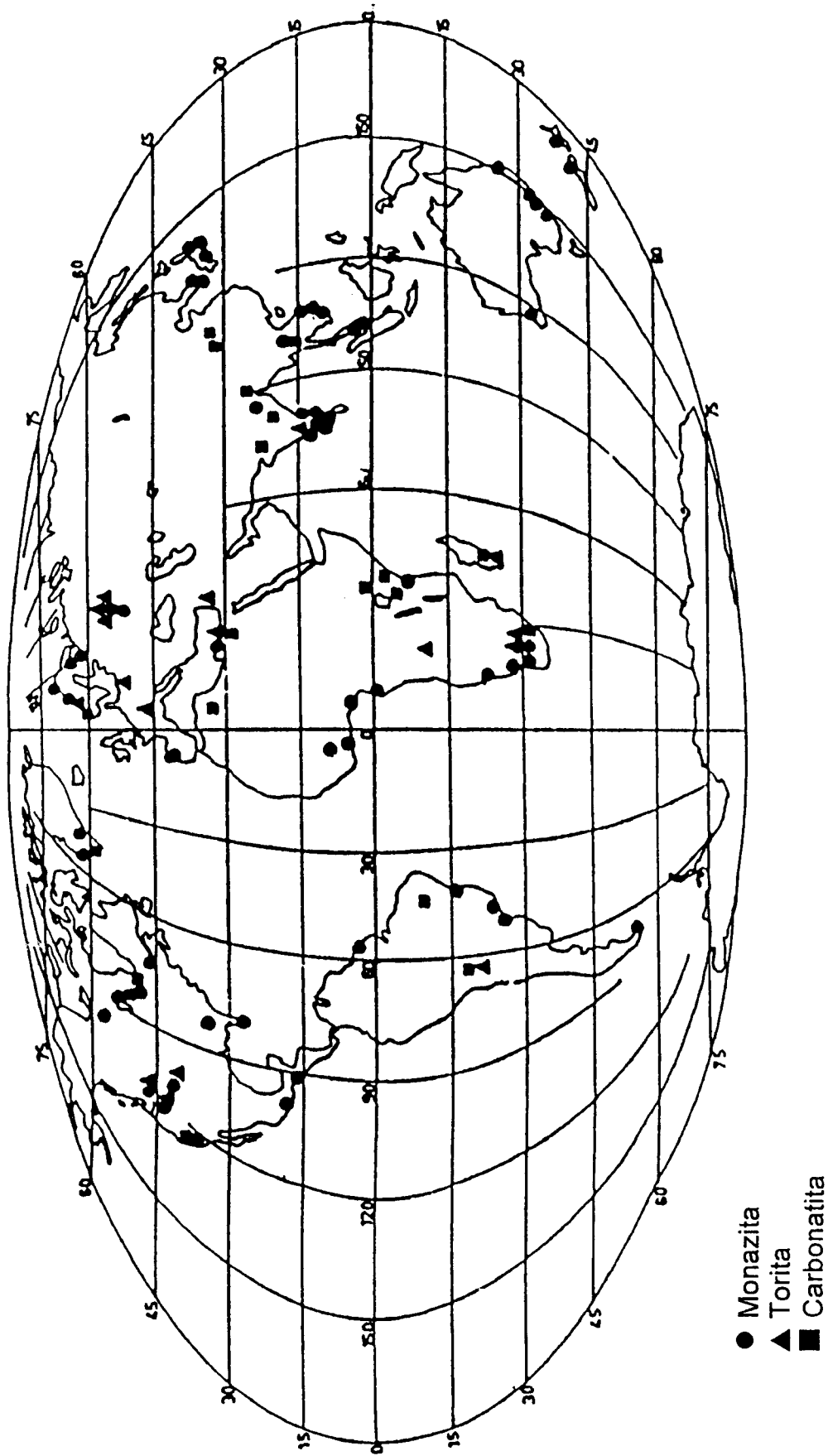


Figura 2 – Depósitos Mundiais de Tório

2.1.2 RESERVAS BRASILEIRAS DE TÓRIO

Consideram-se como fontes de tório no Brasil, os depósitos de praia da monazita (areias monazíticas) que podem ser lavradas, economicamente, para a produção da monazita e de seus associados. Obtém-se da monazita sais de terras raras como produto principal e o óxido de tório a um custo inferior a US\$ 20/kg ThO_2 [2]. Na tabela 2 encontra-se a composição típica da monazita brasileira.

Tabela 2 – Teores de ETR e de Th em monazitas.

TR_2O_3	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
La	23,7	-	20,5	22,5	23,2	23,1	22,0	21,2	20,4	21,7	26,7	35,9
Ce	45,6	40,6	47,6	48,3	48,5	44,0	43,2	40,0	43,5	43,5	49,6	50,9
Pr	5,0	-	4,5	4,3	4,3	4,3	3,8	4,1	3,6	4,1	4,4	3,0
Nd	17,2	-	16,1	16,4	16,8	16,7	14,3	15,6	15,5	15,0	15,9	8,34
Sm	2,5	-	3,1	3,0	3,0	2,9	2,7	3,1	2,7	2,1	1,3	0,5
Eu	0,05	-	0,1	0,04	0,04	0,04	0,1	0,2	0,1	0,05	0,12	0,034
Gd	1,5	-	1,6	2,0	1,9	1,8	1,9	2,3	1,8	1,3	1,1	0,16
Tb	0,04	-	-	0,10	0,07	0,05	0,1	0,2	0,1	0,1	< 0,05	-
Dy	0,68	-	-	0,90	0,70	0,70	1,2	1,2	0,8	0,7	0,1	-
Ho	0,05	-	0,9	-	-	-	0,5	0,5	0,1	0,2	< 0,05	-
Er	0,21	-	-	-	-	-	0,3	0,2	0,4	0,2	< 0,05	-
Tm	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	0,12	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,4	0,05	< 0,05	-
Lu	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	2,4	-	1,9	2,70	1,40	1,40	2,3	2,3	2,7	1,5	0,30	0,16
Th	-	-	10,7	-	-	-	9,6	9,4	11,3	9,5	-	-
R_2O_3	-	64,6	65,0	64,0	66,0	64,00	68,55	62,60	57,60	66,4	-	-
ThO_2	-	7,0	7,0	4,50	6,0	5,00	6,6	5,9	7,0	6,3	0,46	0,49
	(a)	(b)	(b)	(c)	(c)	(c)	(b)	(b)	(b)	(b)	(c)	(c)

“Places” marinhos; A – Austrália; B – Cable Sands (Austrália); C – West Austrália; D – Bahia; E – Espírito Santo; F – Rio de Janeiro; G – Beberibe Ce; H – Luiz Correia – PI

Outros Tipos: I – Jiangai (China); J – Sapucaí – MG; K – Catão – GO (minério); L – Peixe – TO

(a) In: P. Henderson, 1984; (b) Fonte: SAMITRI, 1990; (c) Fonte: NUCLEMON.

Existe possibilidade de se usar outros depósitos em função do aumento da demanda. Assim, são consideradas como reservas potenciais:

- a. 3.500 toneladas de ThO_2 ocorrentes nas reservas de areias monazíticas na INB, nos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia,
- b. 33.000 toneladas de ThO_2 ligado ao pirocloro de Araxá, MG.,
- c. 2.250 toneladas de ThO_2 ligados à monazita ocorrente em sedimentos fluviais continentais nos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e Rio Grande do Norte, e
- d. 35.000 toneladas de ThO_2 ligado às terras raras do Morro do Ferro (Poços de Caldas, MG).

Na tabela 3 encontram-se os dados referentes às fontes potenciais naturais de tório no Brasil.

Tabela 3- Fontes potenciais naturais de tório no Brasil (ton. de ThO_2)^[2]

Ocorrência	Mineral Associado	Teor Médio	Reservas Medidas	Reservas Estimadas
Grupo Barreiras, ES	Monazita	5%	2.250	-----
Morro do Ferro, MG	Torita e outros	1 a 2%	35.000	-----
Área Zero, Araxá, MG	Pirocloro	0,09%	3.000	-----
Barreiro, Araxá, MG	Pirocloro	0,09%	30.000	1.200.000
Depósitos aluviais e pegmatitos	Monazita	5%	-----	2.500
Totais			70.250	1.202.500

A tabela 4 mostra os dados referentes a reserva de tório processado a partir das areias monazíticas no período de 1948 a 1987

Tabela 4 – Reserva de tório processado a partir da areia monazítica ^[4]

Compostos	Quantidade do composto (t)	Quantidade equivalente (t)	%
SULFATO	4.950	1.950	55
NITRATO	~1.100	~500	15
ThO ₂ (na torta II)	1.360	1.190	30
TOTAL		3.650	100

2.2 OBTENÇÃO DE SAIS DE TÓRIO A PARTIR DA MONAZITA

As fases principais do processo de obtenção de sais de tório são resumidas , a seguir :

2.2.1 EXTRAÇÃO DO MINÉRIO BRUTO

É realizada a céu aberto através de uma moto-escavo-transportadora.

2.2.2 LAVAGEM E SEPARAÇÃO HIDROGRAVIMÉTRICA

O minério é lavado em recipiente cônico com grande quantidade de água. A mistura obtida é recalçada para separadores hidrogravimétricos espirais de Humphrey – onde se verifica a obtenção da sílica. Através de uma segunda e terceira baterias de espirais, o minério é transportado para um reservatório de espera. Obtém-se a separação dos minerais leves do minério bruto, concentrando os minerais pesados.

2.2.3 SECAGEM

O minério concentrado é transportado para Buena onde se realiza a secagem em forno rotativo, para eliminação da umidade.

2.2.4 SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

Na primeira operação de separação, separam-se as fases condutoras das não condutoras de eletricidade, usando-se rolos eletrostáticos. A fração não condutora é composta, principalmente, por monazita e zirconita. Na fração condutora encontram-se a ilmenita e o rutilo.

2.2.5 SEPARAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Nesta operação cada fração obtida na operação anterior é submetida a uma nova separação. Esta é realizada em equipamento especial baseado na suscetibilidade magnética dos minerais. Separa-se a monazita da zirconita e a ilmenita do rutilo.

2.2.6 EXPEDIÇÃO E ESTOCAGEM

A Ilmenita e o rutilo são expedidos a granel enquanto que a zirconita e a monazita são enviados para purificação posterior.

2.2.7 CONCENTRAÇÃO DA MONAZITA

Esta fase é realizada em equipamentos mais sensíveis concentrando-se a monazita até atingir 95% de pureza.

Na figura 3 encontra-se o fluxograma do processamento da monazita e na figura 4 são mostradas as fases de purificação do concentrado de monazita.

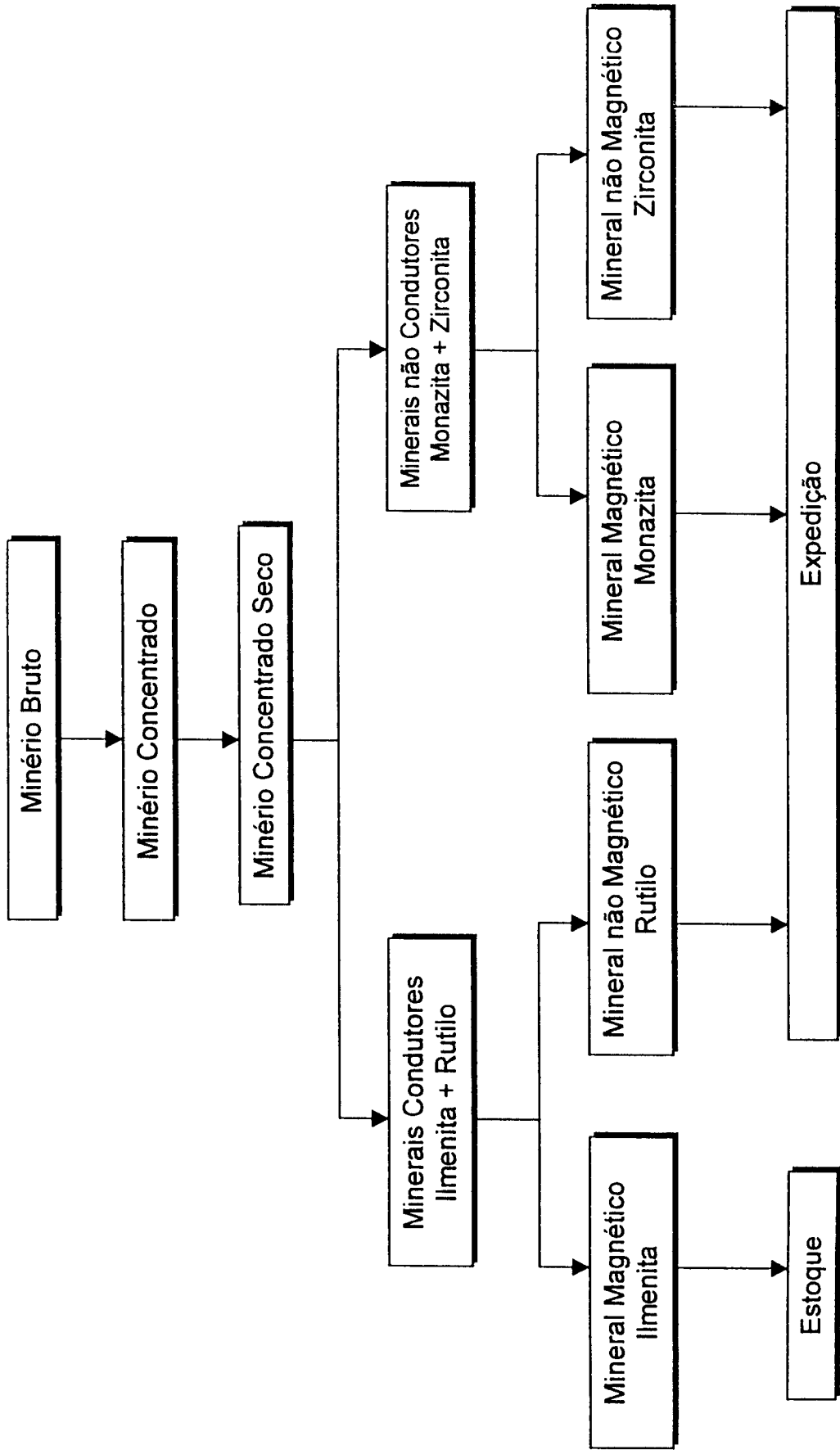


Figura 3 : Fluxograma do Processamento da Monazita

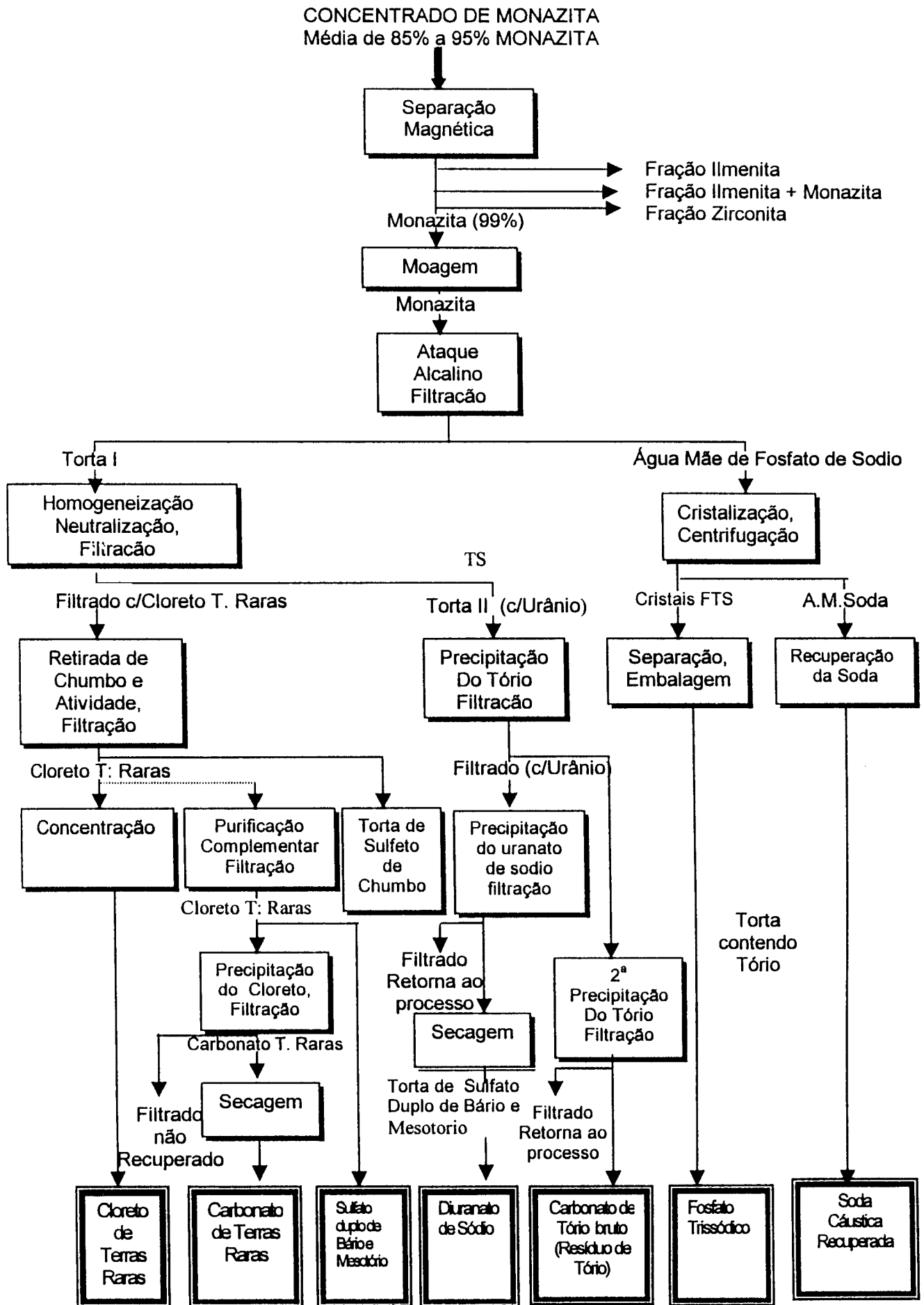


Figura 4: Fases de Purificação do Concentrado da Monazita

2.3 URÂNIO

O elemento urânio foi descoberto em 1789 por M.H.Klaproth, que obteve o UO_3 a partir da pitchblenda. Em 1841 Peligot obteve o metal em pó, batizando-o como urânio.

O urânio tetravalente tem um raio iônico muito próximo ao do tório, do zircônio e das terras raras, daí sua presença associada a esses elementos.

2.3.1 OCORRÊNCIAS BRASILEIRAS

Há várias ocorrências de urânio no Brasil, mas poucas constituem-se em depósitos economicamente exploráveis. As ocorrências brasileiras reais conhecidas classificam-se dentro das seguintes províncias uraníferas :

- Alcalinas : Poços de Caldas, Araxá, MG
- Sedimentares : Bacias do Paraná, do Parnaíba e do Nordeste.
- Metaconglomeráticas : Quadrilátero Ferrífero, MG; Jacobina, BA ; Cavalcante, GO.
- Graníticas : Currais Novos, RN ; Camaquã, RS ; Carambeí, PR; Sorocaba e Itú, SP.
- Micaxistosas : Cavalcante-Terezina, GO ; Quadrilátero Ferrífero, MG.

Na figura 5 encontra-se o mapa com as principais ocorrências brasileiras de urânio^[25].

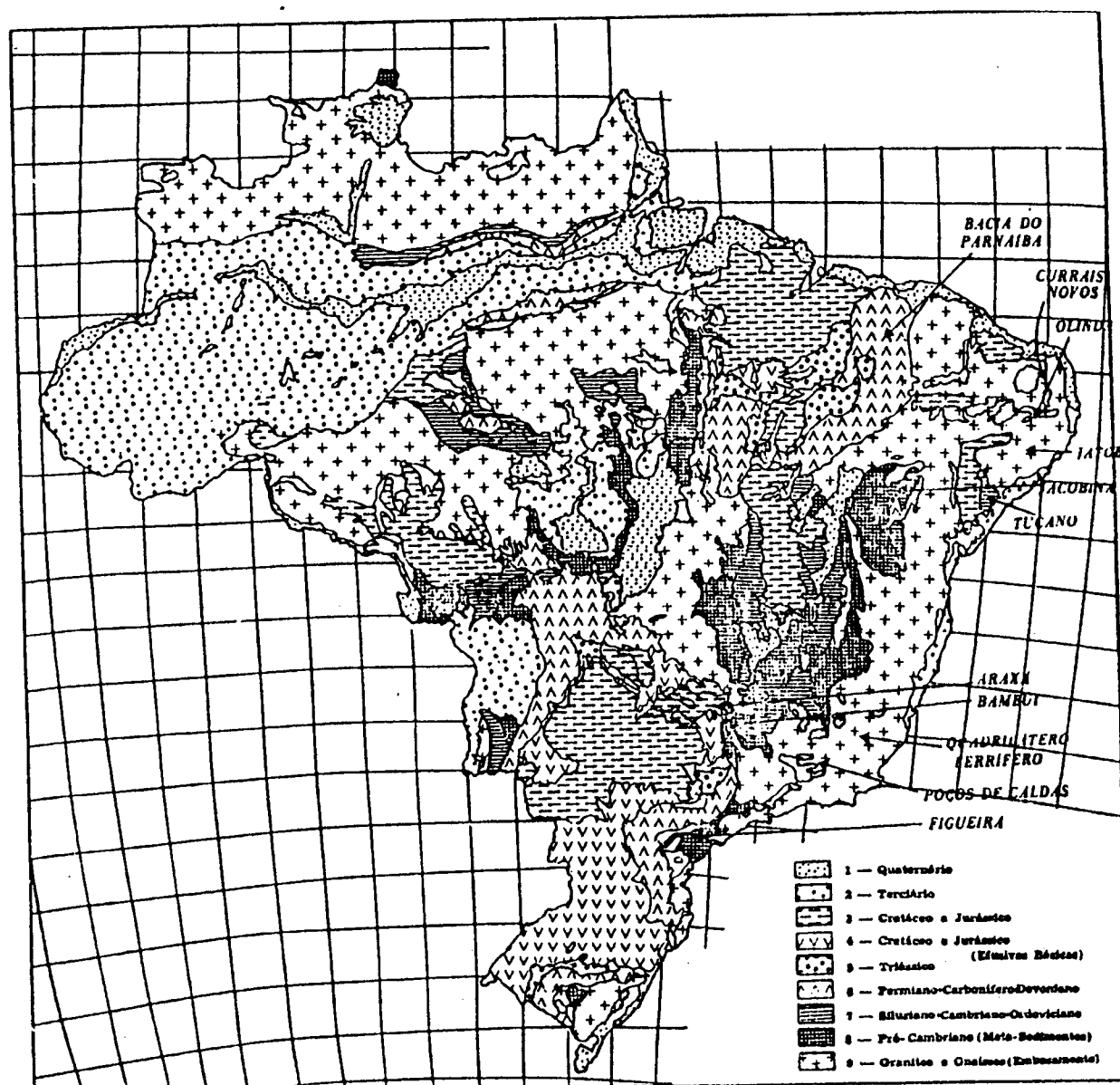


Figura 5 - Principais Ocorrências Brasileiras de Urânio

2.3.2 RESERVAS MUNDIAIS DE URÂNIO

De acordo com dados da OECD-Nuclear Energy Agency e a AIEA-International Atomic Energy Agency tem-se que as reservas selecionadas, excluindo-se a Rússia e países da CEI e a maior parte dos países do Leste Europeu e China, são :

2.3.3 RESERVAS RAZOAVELMENTE ASSEGURADAS (RAR) :

- custos até US\$ 80,00/kg U 1.420.000 ton. de Urânio
- custos de US\$ 80,00 a 130,00/kg U 660.000 ton. de Urânio

2.3.4 RESERVAS ADICIONAIS ESTIMADAS I (EAR I)

- custos de até US\$ 80,00/kg U 670.000 ton. de urânio
- custos de US\$ 80,00 a 130,00/kg U 296.000 ton. de urânio

2.3.5 RESERVAS ADICIONAIS ESTIMADAS II (EAR II)

- recursos especulativos 13.000.000 ton. de urânio

Na tabela 5 encontram-se listados os principais países referentes às Reservas Razoavelmente Asseguradas (RAR)

Tabela .5. Reservas Razoavelmente Asseguradas – RAR

(em 1.000 toneladas métricas de U – janeiro de 1993)

PAÍS	INTERVALOS DE CUSTOS		
	\$80-130 /kg U	\$80/kg U ou menos	\$130/kg U ou menos
Argélia (b,c)	26.00	0.00	26.00
Argentina	4.60	2.70	7.30
Austrália	462.00	55.00	517.00
Brasil (b,c)	162.00	0.00	162.00
Canadá	277.00	120.00	397.00
Rep. Central da África (b)	8.00	8.00	16.00
Rep. Checa	15.85	6.40	22.25
Dinamarca (b,g)	0.00	27.00	27.00
Finlândia (c)	0.00	1.50	1.50
França	19.85	13.80	33.65
Gabão (d)	9.78	4.65	14.43
Alemanha	0.00	3.00	3.00
Grécia	0.30	0.00	0.30
Hungria	0.62	0.51	1.13
Indonésia (c)	0.00	5.42	5.42
Itália (b)	4.80	0.00	4.80
Japão	0.00	6.60	6.60
Rep. Da Coréia (c)	0.00	11.80	11.80
México (c)	0.00	1.70	1.70
Namíbia (d)	80.62	16.00	96.64
Nigéria (c)	159.17	6.65	165.82
Peru (c)	1.79	0.00	1.79
Portugal	7.30	1.40	8.70
Eslovénia	0.00	1.80	1.80
Somália (b,c)	0.00	6.60	6.60
África do Sul	144.40	96.44	240.84
Espanha	17.85	21.15	39.00
Suécia	2.00	2.00	4.00
Tailândia (h)	0.00	0.01	0.01
Turquia (c)	9.13	0.00	9.13
Reino Unido	0.00	0.00	0.00
Estados Unidos (e)	114.00	255.00	369.00
Zaire (b,c)	1.80	0.00	1.80
Zimbabwe	1.80	0.00	1.80
Total (Aproximado)	1531	675	2206
Total (ajustado) (f)	1424	659	2083

(b) OECD/NEA-IAEA "1991 Uranium : Resources, Productions and demand, OECD, Paris, 1992

(c) recursos " *in situ* "

(d) Derivada de quantidades quotadas em (b) considerando produção recente

(e) Arredondado

(f) Ajustado para considerar estimativas de perdas de mineração e processo

(g) Equivalente a recursos recuperáveis

(h) Tailândia reporta ocorrência muito pequena, arredondada para cima

2.3.6 MÉTODOS DE BENEFICIAMENTO

As principais operações envolvidas no beneficiamento do urânio podem ser resumidas em três etapas :

- a) preparação física do minério
- b) concentração
- c) recuperação do urânio

Na figura 6 tem-se o esquema da produção de concentrados de U_3O_8 .

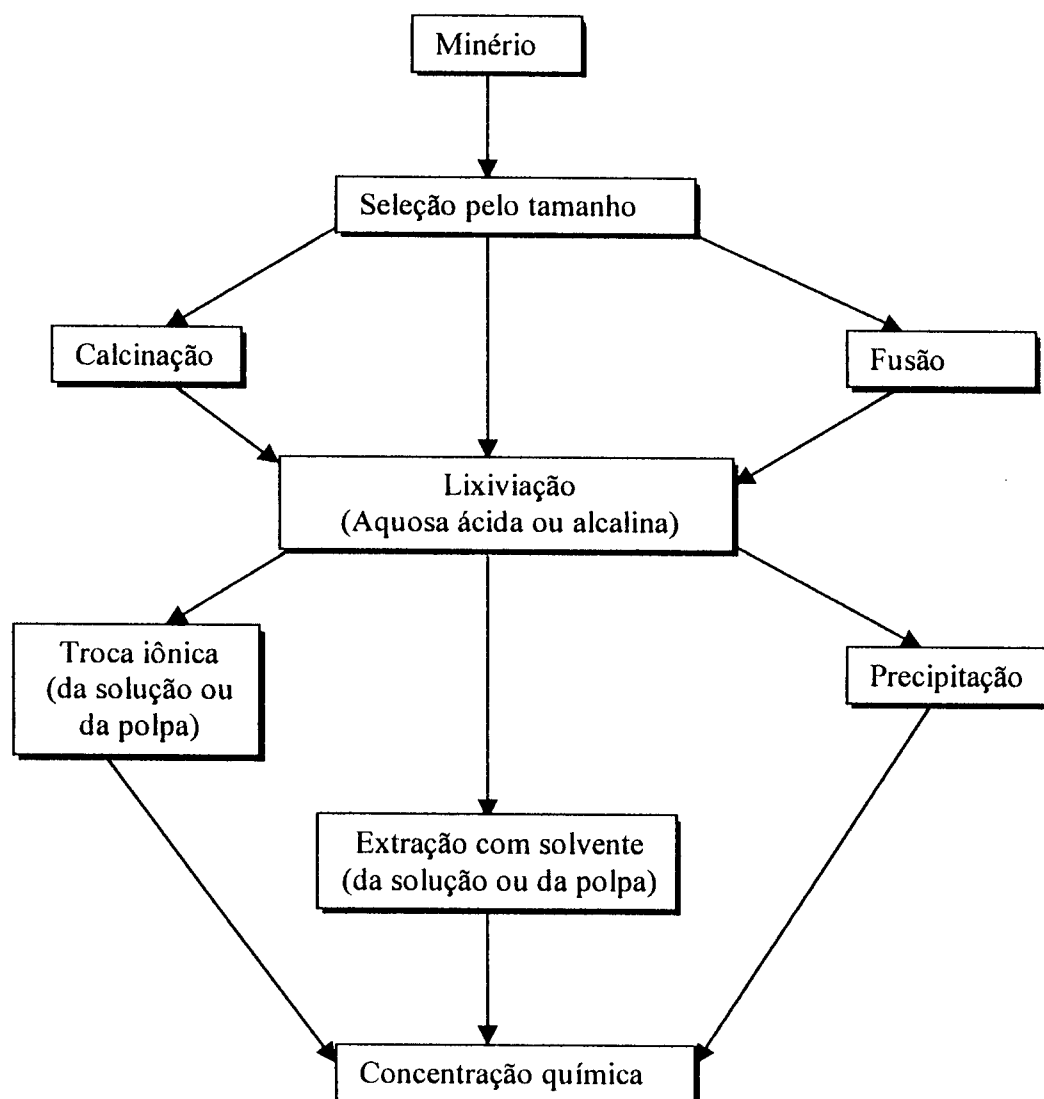


Figura 6- Produção de concentrados de urânio

A partir dos concentrados de urânio "yellow cake", a recuperação e purificação do urânio segue as linhas do ciclo do combustível, conforme a representação esquemática na figura 7.

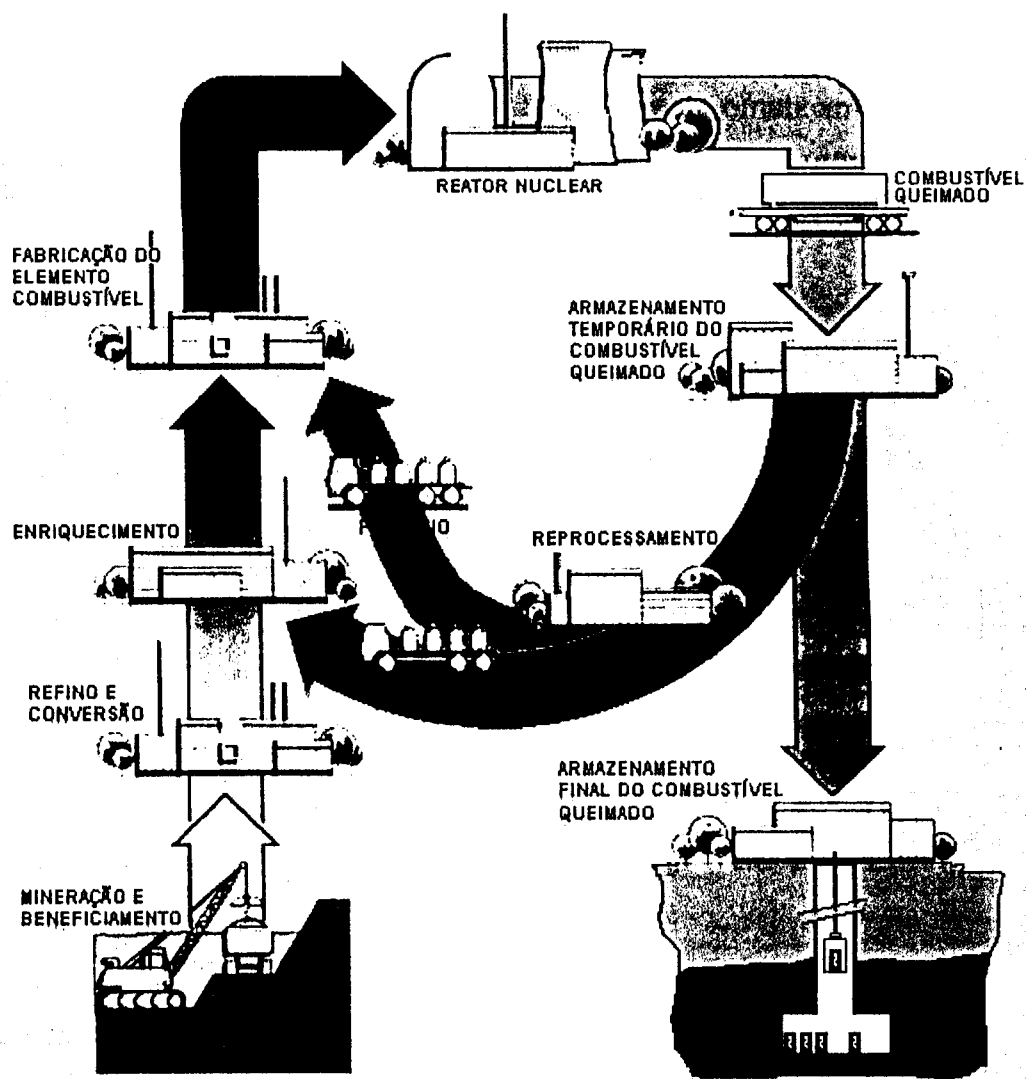


Figura 7 – Esquema das principais fases do ciclo do combustível [58]

2.3.7 O CICLO DO COMBUSTÍVEL NO IPEN

O IPEN, desde o seu início dedicou-se à pesquisa e ao desenvolvimento do ciclo do combustível. Nos anos 70, implantou-se a primeira usina brasileira de purificação de urânio, em escala piloto, no país ^[5].

Na figura 8 encontra-se a maquete da usina piloto de purificação de urânio por colunas pulsadas e na figura 9 encontram-se, esquematicamente, as etapas que constituem as usinas de purificação e de conversão do urânio, implantadas no IPEN.

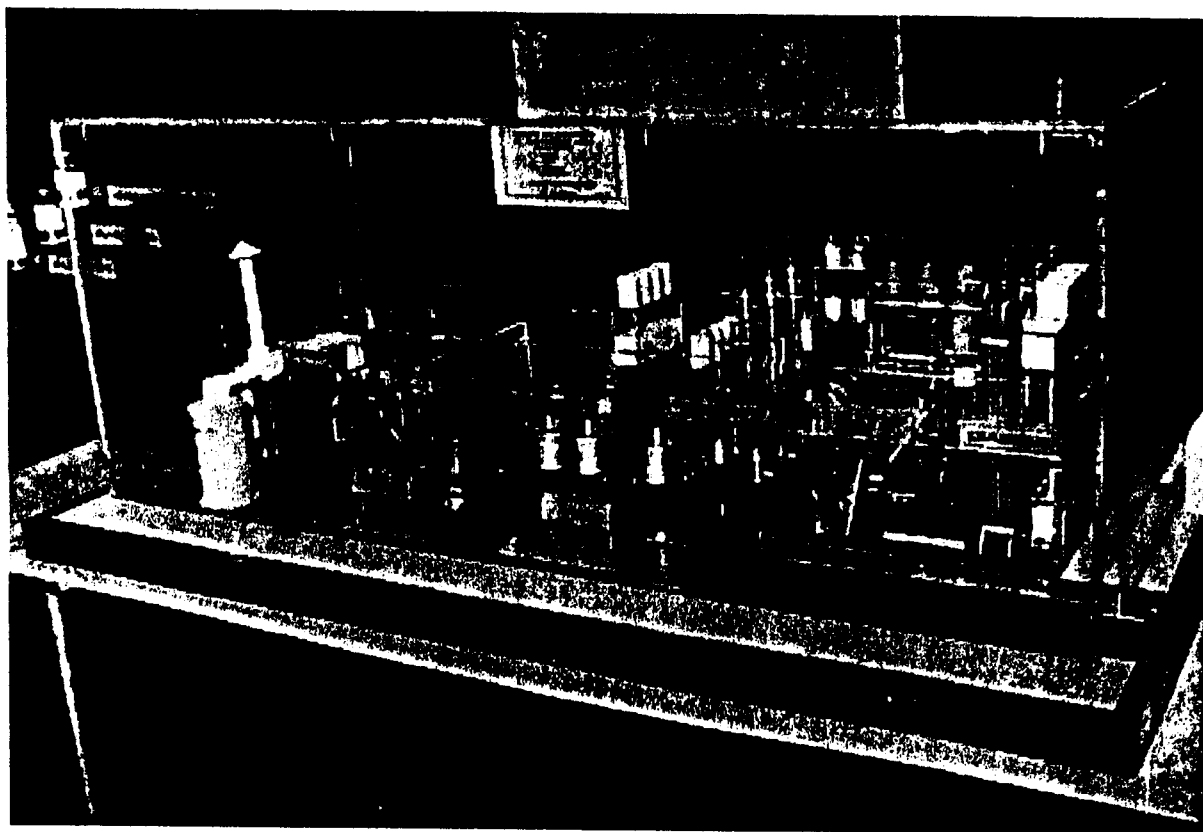


Figura 8 : Maquete da usina piloto de purificação de urânio do IPEN

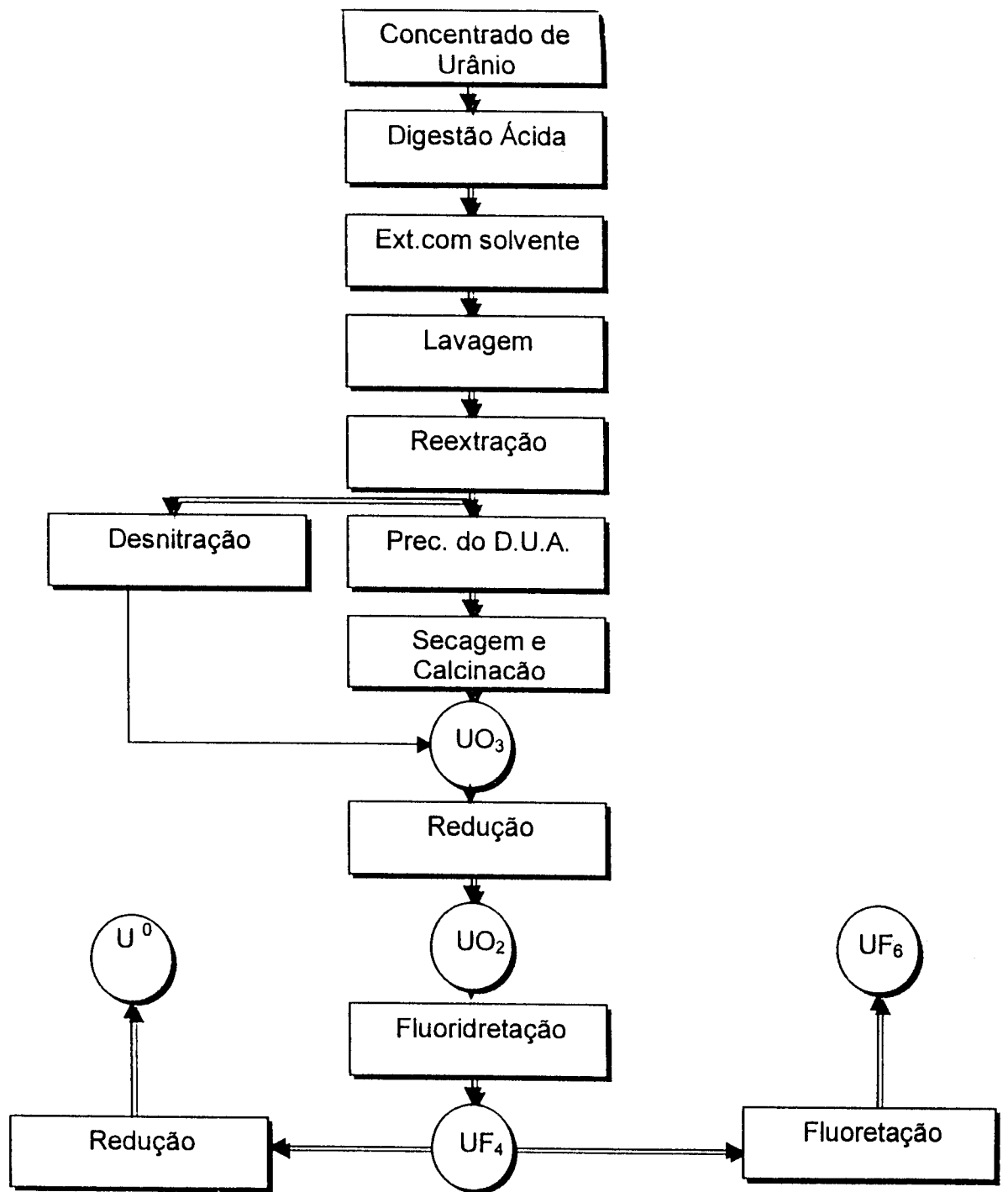


Figura 9: Purificação e Conversão do Urânio no IPEN

A purificação do urânio baseia-se nos processos de extração do urânio com TBP-diluyente. A escolha do TBP (fosfato de tri-n-butila) deve-se, principalmente a duas razões :

- a) Segurança : O TBP é estável mesmo em altas concentrações de ácido nítrico e não é susceptível a explosões espontâneas como aquelas quando se usa éter como agente extrator ^[6].
- b) Baixos Custos de investimento e de operação : Por causa da elevada especificidade do agente extrator pelo nitrato de urânio-VI , as operações de extração realizam-se com poucos ciclos e elevado grau de recuperação e de purificação. Além deste fato, o TBP mantém-se relativamente estável frente ao nitrato, podendo ser reciclado ao final do processo, após seu uso, através de lavagens alcalinas da fase orgânica.

Entretanto , o TBP devido à sua elevada densidade ($0,98 \text{ g/cm}^3$), requer um diluyente para seu uso. Normalmente, para uso em usinas de purificação, o TBP é diluído em um solvente inerte, geralmente um hidrocarboneto alifático de cadeia longa, na proporção de 30% v/v ^[5]. Dentre outras propriedades físicas inconvenientes para o processo e devidas ao TBP tem-se a sua alta viscosidade e a estabilidade do complexo $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$. No caso da viscosidade, esta diminui a velocidade de transferência do solvato para a fase orgânica, além de produzir emulsões muito estáveis. Quanto à estabilidade do solvato na fase orgânica, esta dificulta sua remoção para fase aquosa de reversão. Neste caso, são necessários um grande número de estágios de reversão ou, então, uma relação entre fase aquosa e fase orgânica muito grande. A diluição do TBP minimiza esses problemas.

No IPEN, o concentrado de sódio ou amônia é dissolvido em ácido nítrico e, após ajustes, o nitrato formado é alimentado em bateria de colunas pulsadas seguindo os ciclos de extração-lavagem-reversão. O nitrato de urânio-VI obtido tem o grau de nuclear de pureza. Seguindo a linha de precipitação, a adição de amônia promove a obtenção do diuranato de amônio (DUA). A partir deste produto, o urânio segue, via UO_3 e UF_4 , à conversão em UF_6 . Este gás é usado nas ultracentrifugas para o enriquecimento isotópico em U-235.

As usinas piloto do IPEN funcionaram por mais de 20 anos e sua tecnologia serviu de modelo para o Centro Tecnológico da Marinha, que realizou a engenharia e o aumento da escala de todas as técnicas e desenvolvimentos promovidos pelo IPEN.

Da mesma forma que para as fases iniciais do ciclo do combustível, o IPEN também previu e implantou, em escala de laboratório, as etapas finais do ciclo do combustível. No projeto Celeste implantou-se e desenvolveram-se técnicas e processos para o reprocessamento de combustível.

Da mesma forma que para o urânio, o tório também foi, intensa e exaustivamente, estudado no IPEN. A planta piloto de purificação de tório faz parte do esforço dedicado ao ciclo do combustível, pelo IPEN, na década de 70^[50].

Na figura 10 encontra-se o diagrama esquemático da Planta de Purificação de Tório do IPEN que está para ser desativada por motivos técnicos, econômicos e de infra-estrutura do prédio.

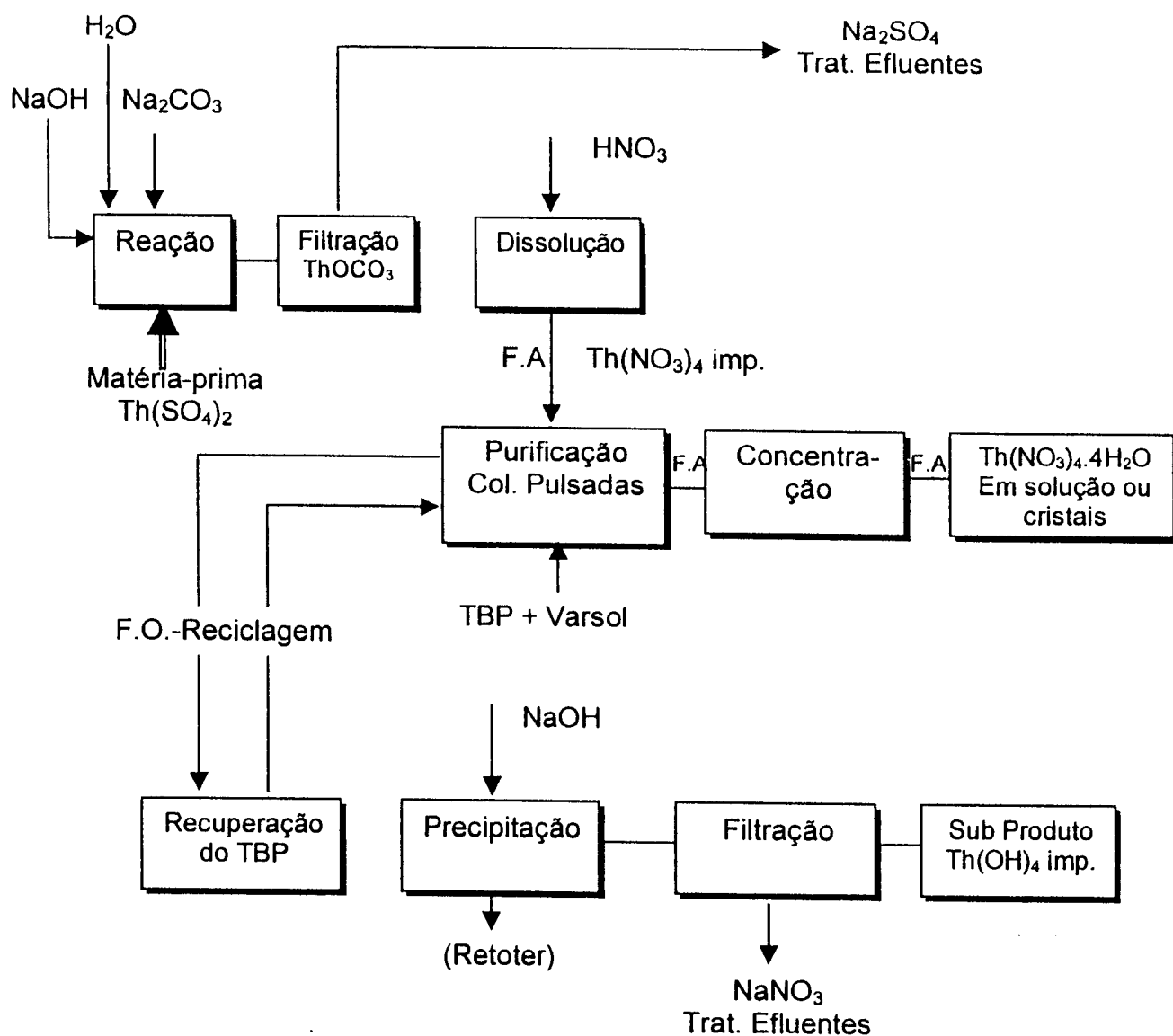


Figura 10 : Planta Piloto de Purificação de Tório, no IPEN

Juntamente com os desenvolvimentos realizados pelo IPEN, em plantas piloto, outras técnicas e processos foram estudados com o objetivo de se conseguir melhores rendimentos e melhor produtividade em etapas do ciclo do combustível [37,40,48,51,54,55]

CAPITULO III

3 PROCESSOS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS

3.1 O Processo Sol-Gel

Considerando-se os primeiros trabalhos de Forthmann & Blass ^[7] sobre a fabricação de microesferas de óxidos mistos (U,Pu)O₂ pelo processo de hidrólise bem como os trabalhos apresentados no "Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee" em 1970, o IPEN participou dos desenvolvimentos relativos à tecnologia do processo sol-gel^[51,52,54].

Um sol é uma suspensão coloidal estável de pequenos cristais (1,5 a 20 nm) em um meio aquoso. As partículas exibem movimento Browniano mas mantêm-se em suspensão por um tempo finito. A peptização diz respeito à estabilização de colóides sols pela adição de eletrólitos ou agentes peptizantes os quais fornecem cargas iônicas que rodeiam cada partícula.

Um gel é um sol viscoso, gelatinoso que possui força elástica suficiente para reter sua forma. Os pequenos cristais criam uma estrutura aberta contendo água intersticial eliminando o movimento Browniano. Sols adaptam-se nos gels sem que nenhuma propriedade se modifique. Por exemplo, gels transformam-se em sols por agitação e ao cessar a agitação retornam a forma gel.

Na figura 11 encontra-se o diagrama esquemático para fabricação de óxidos mistos (Th,U)O₂ pela técnica de desnitração-peptização^[55].

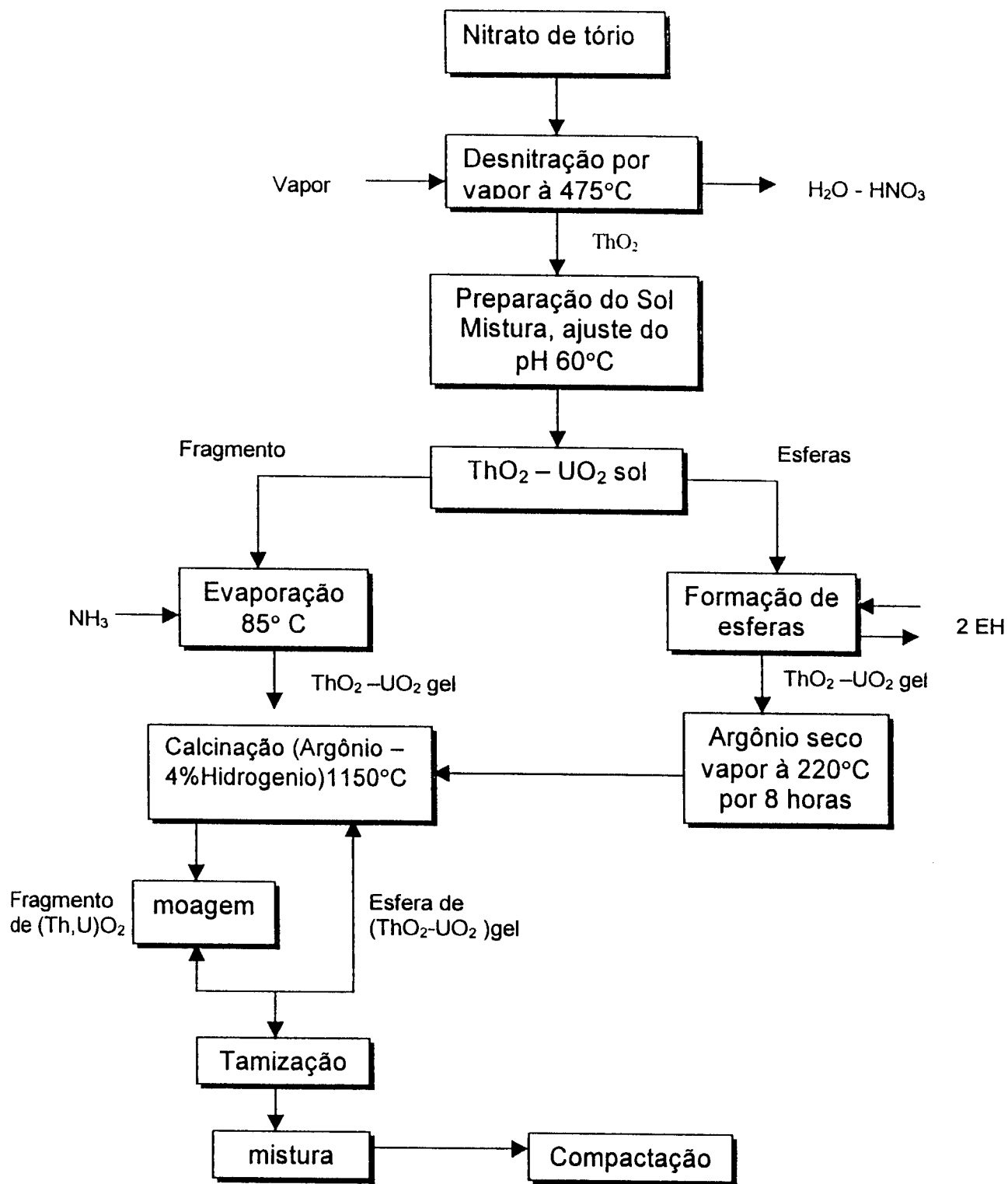


Figura 11 - Diagrama esquemático para fabricação de óxidos mistos (Th,U)O₂ pela técnica de desnitração-peptização

O processo de geleificação interna foi desenvolvido na Holanda em 1964^[8]. Obtém-se o sol de (Th,U)O₂ pela precipitação do hidróxido de tório com amônia em soluções de nitrato de tório. O precipitado é lavado e a peptização dá-se com ácido nítrico ou nitrato de urânio-VI. Após a concentração, passa-se à etapa de geleificação onde formam-se microesferas pela emulsificação do sol com um vibrador de alta freqüência, em tetracloreto de carbono. A geleificação é obtida pelo aumento do pH das partículas de sol através da difusão da amônia, do líquido geleificante, para as gotículas sol em colunas de geleificação. A geleificação interna das esferas é concluída com a adição de um doador de amônia (uréia) ao sol e liberação pelo líquido geleificante a quente. As esferas geleificadas são lavadas, submetidas a aquecimento e sinterização. Este procedimento permite a obtenção de produtos com alta densidade.

Na figura 12 tem-se o esquema do processo de geleificação interna.

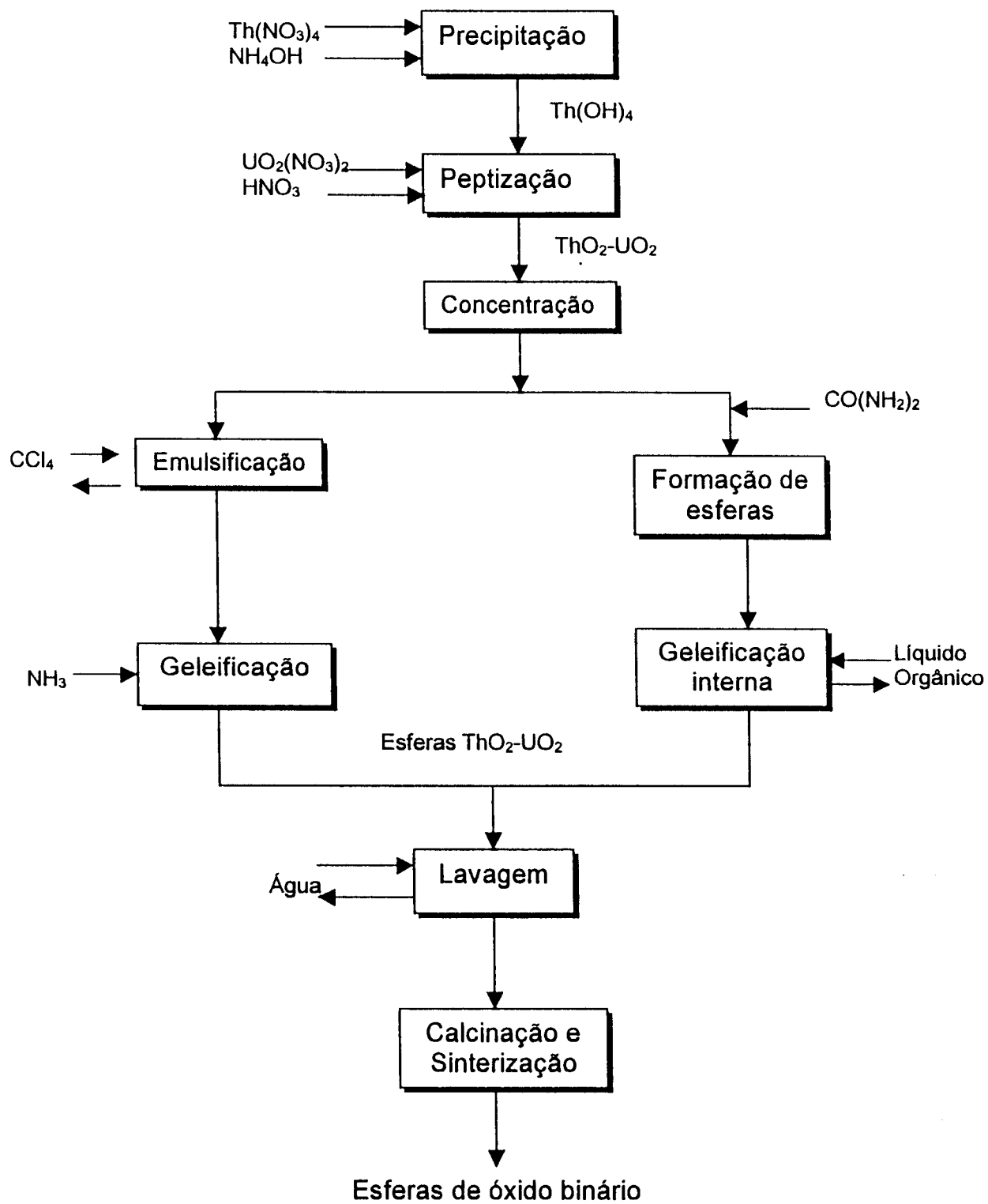


Figura 12 - Diagrama esquemático da técnica de obtenção de microesferas $(\text{Th,U})\text{O}_2$ via precipitação-peptização

No IPEN utiliza-se o processo hidrolítico, Sol-Gel de geleificação interna ^[55] e na figura 13 encontra-se o esquema do processo.

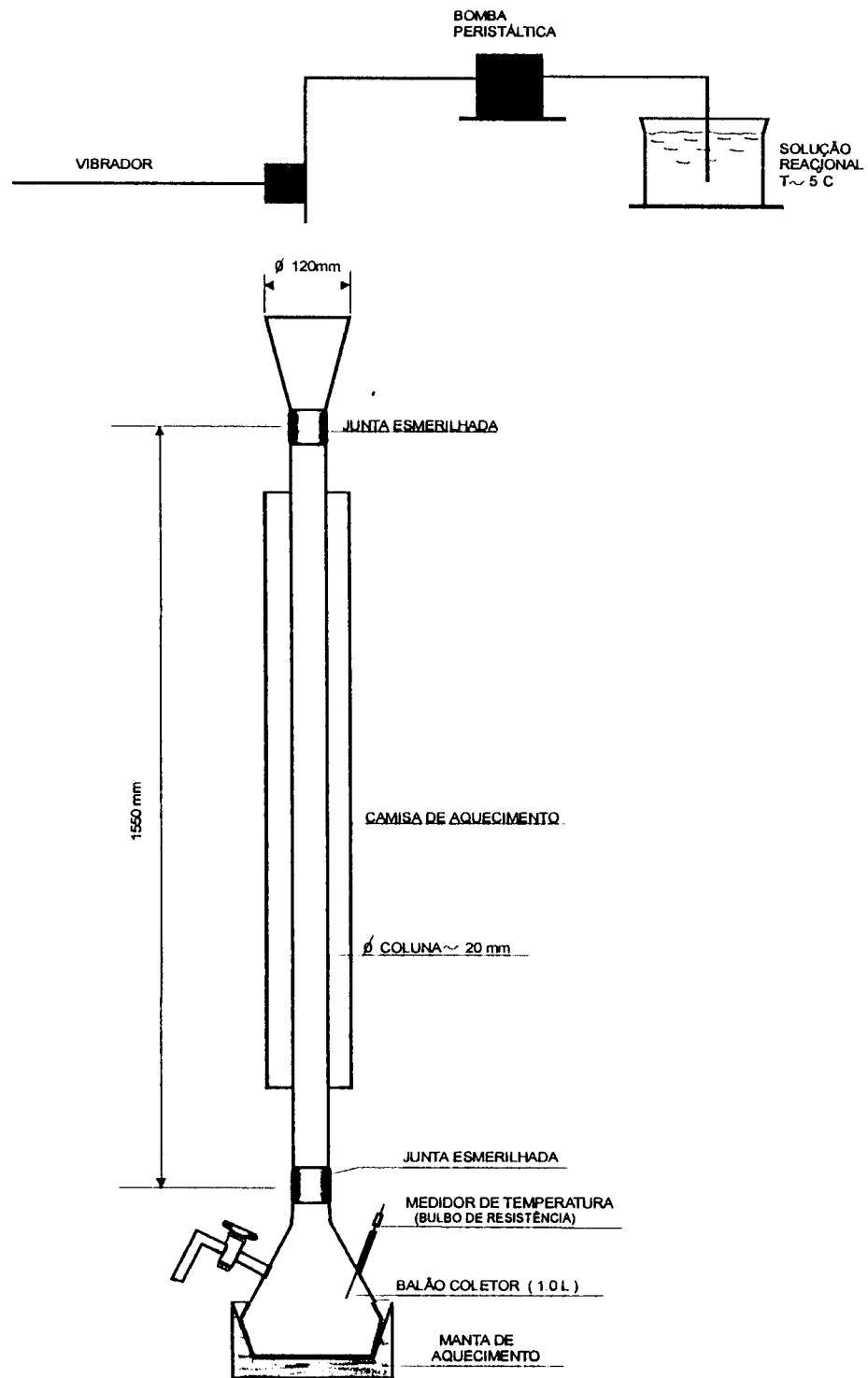


Figura 13 - Processo hidrolítico, Sol-Gel de Geleificação interna usado no IPEN

3.2 USO DE MICROONDAS EM PROCESSOS QUÍMICOS

As microondas são radiações não ionizantes e suas aplicações em processos químicos iniciou-se no final dos anos setenta, na utilização em processos industriais muito particulares, como : em polimerização de resinas^[27], na remoção do cloreto de vinila, monômero da resina polivinilica^[28], na vulcanização de borracha uretânica^[29,30] e na desvulcanização de elastômeros^[31]. Entre 1984 a 1986 intensificou-se a pesquisa sobre as aplicações das microondas em química analítica^[32].

O forte incremento da velocidade (5 a 100 vezes) do processo de desagregação química sob efeito das microondas sugeriu a possibilidade de seu uso em outros processos, como a síntese de compostos orgânicos, metalúrgicos, compostos de coordenação e a preparação rápida de radiofármacos^[33,34,35,36].

O efeito das microondas sobre um corpo dielétrico é originado da interação do campo eletromagnético da radiação com o dipolo molecular, permanente ou induzido, presente no corpo e que oscila em função da frequência do microondas. A radiação de microondas compreende frequências entre 300 e 100.000 MHz sendo que as mais usadas são aquelas situadas entre 915 e 2450 MHz. A radiação de 2450 MHz é a mais utilizada em nível científico e industrial, por situar-se no intervalo ótimo do tempo de relaxamento da maior parte das moléculas polares inorgânicas e orgânicas. Na maior parte dos casos, o efeito das microondas nos sistemas químicos é do tipo cinético e não termodinâmico: observa-se uma diminuição do tempo de reação sem haver variação na reação.

As microondas têm uma notável capacidade de penetração em vários materiais conforme exemplos na tabela 6.

Tabela 6 – Profundidade de penetração das microondas em materiais

Vidro	Quartzo	150 mts
	Pyrex	2 mts
Plástico	Termoset	0,2 mts
	Melanina	0,2 mts
Alimentos (50 °C)	Água	30 mm
	Carne	12 mm
Metais	Alumínio	2 μ m

Em 1984, o IPEN iniciou uma série de trabalhos envolvendo o processamento de compostos de urânio pela técnica de microondas ^[37,38,39]. O interesse da técnica, para utilização com combustíveis nucleares reside principalmente, na utilização de fornos menores, mais eficientes e de baixo custo nas seguintes etapas:

- a) Calcinação – desnitração de sais de urânio e/ou tório em óxidos.
- b) Sinterização – densificação de pastilhas de óxidos de U e/ou Th até o estágio final de processo.

A utilização das microondas na secagem e calcinação de pós mostra um efeito positivo sobre a superfície específica e a densidade final dos pós. Obtém-se produtos com qualidade elevada, em processos de fina reprodutibilidade e de grande potencialidade industrial.

3.3 ULTRA-SOM EM PROCESSOS DE PRECIPITAÇÃO

Quando se produz uma superfície ou cavidade em um líquido tem-se o efeito de cavitação, definindo-se a cavidade como um volume circunscrito. Quando essas cavidades são criadas em presença de um campo acústico tem-se o que se designa como cavitação acústica. Esta envolve a criação, a expansão e a contração de cavidades ou núcleos de bolhas, por um meio-ciclo de uma onda ultra-sônica.

Quando uma bolha pode oscilar, freqüentemente, de modo não linear, diz-se que a cavitação é estável. Esta estabilidade é relativamente permanente e pode continuar oscilando por vários ciclos de pressão acústica. Em cavitação transiente a vida da bolha é menor, que o período da onda ultra-sônica. Se a pressão acústica é suficientemente grande para ultrapassar as forças de ligação intermoleculares do fluido, a cavidade expande-se, rapidamente, durante o meio-ciclo negativo, por várias vezes o volume. Nos ciclos subseqüentes, as bolhas implodem, violentamente, em pequenas bolhas. Alguns autores postulam que há crescimento de bolhas de modo assimétrico e, então, há fragmentação em pequenas bolhas mesmo antes do estágio de compressão.

Uma cavidade gasosa pode ser definida como uma bolha localizada, permanentemente, em fendas em sólidos.

Num meio heterogêneo de partículas sólidas imersas em um líquido, um microjato de líquido é direcionado contra a interface sólido-líquido em alta velocidade. Este efeito causa dano na superfície, cria defeitos e dá origem a um aquecimento localizado, bem como um fluxo turbulento e, em conseqüência, há um aumento na massa transportada. Durante a implosão das bolhas, produz-se alta temperatura e elevada pressão em pontos localizados das bolhas. Assim o

efeito da aplicação ultra-sônica em meios heterogêneos, influencia alterações morfológicas em superfícies, assim como reduz o tamanho de partículas, aumentando a aglomeração.

Durante processos de precipitação e digestão, ondas de ultra-som atuam no tamanho das partículas e o aspecto dos aglomerados torna-se mais regular. Nestas condições, os precipitados têm sua filtrabilidade melhorada e os pós obtidos, em geral, tem melhores características de densidade, morfologia e distribuição de tamanho dos grãos. A grande vantagem das ondas de ultra-som, em processos, reside no abrandamento dos tratamentos mecânicos posteriores à obtenção dos pós, reduzindo o tempo e barateando o custo dos produtos.

Há poucas referências na literatura especializada ^[40,41,42] sobre o uso de ondas de ultra-som em técnicas de precipitação. Entretanto, por se tratar de procedimento muito promissor e elegante, foi um dos escolhidos para avaliação na obtenção dos óxidos binários (U,Th)O₂ realizada neste trabalho.

CAPÍTULO IV

4 O USO DE ÓXIDOS BINÁRIOS (Th,U)O₂ EM REATORES

O uso do ciclo do combustível (Th-U) é um tema de grande interesse, principalmente, considerando-se as vantagens neutrônicas quando utilizado em reatores térmicos ou epitérmicos.

Há outros aspectos importantes do ponto de vista da proliferação, por exemplo : O U-233 tem sempre, uma pequena contaminação de U-232. Este nuclídeo, decai por sua vez, a Tl-208 que também decai emitindo um gama de 2,6 MeV. Esta emissão exige que, na manipulação do U-233, se utilize blindagem e que as operações se realizem com um controle remoto. Com estas condições a diversificação do U-233 torna-se pouco atraente para grupos terroristas. Na figura 14 tem-se as reações de decaimento do U-232 e na tabela 6 apresentam-se as propriedades neutrônicas do U-233, U-235, Pu-239 e Pu-241.

A aplicabilidade do tório como combustível para reatores relaciona-se, diretamente, com as propriedades neutrônicas vantajosas do urânio-233 no espectro de energia térmica, em relação aos outros combustíveis físséis U-235, Pu-239 e Pu-241. O valor η_0 é muito importante para determinar se o combustível pode ser regenerador ou não. Para este caso, o valor η_0 necessita ser maior que 2. O termo $\eta_0 - 2$ mostra as possibilidades para regeneração. Para o U-233, $\eta_0 - 2$ é, o maior, sendo considerado o de melhores possibilidades para regenerador térmico.

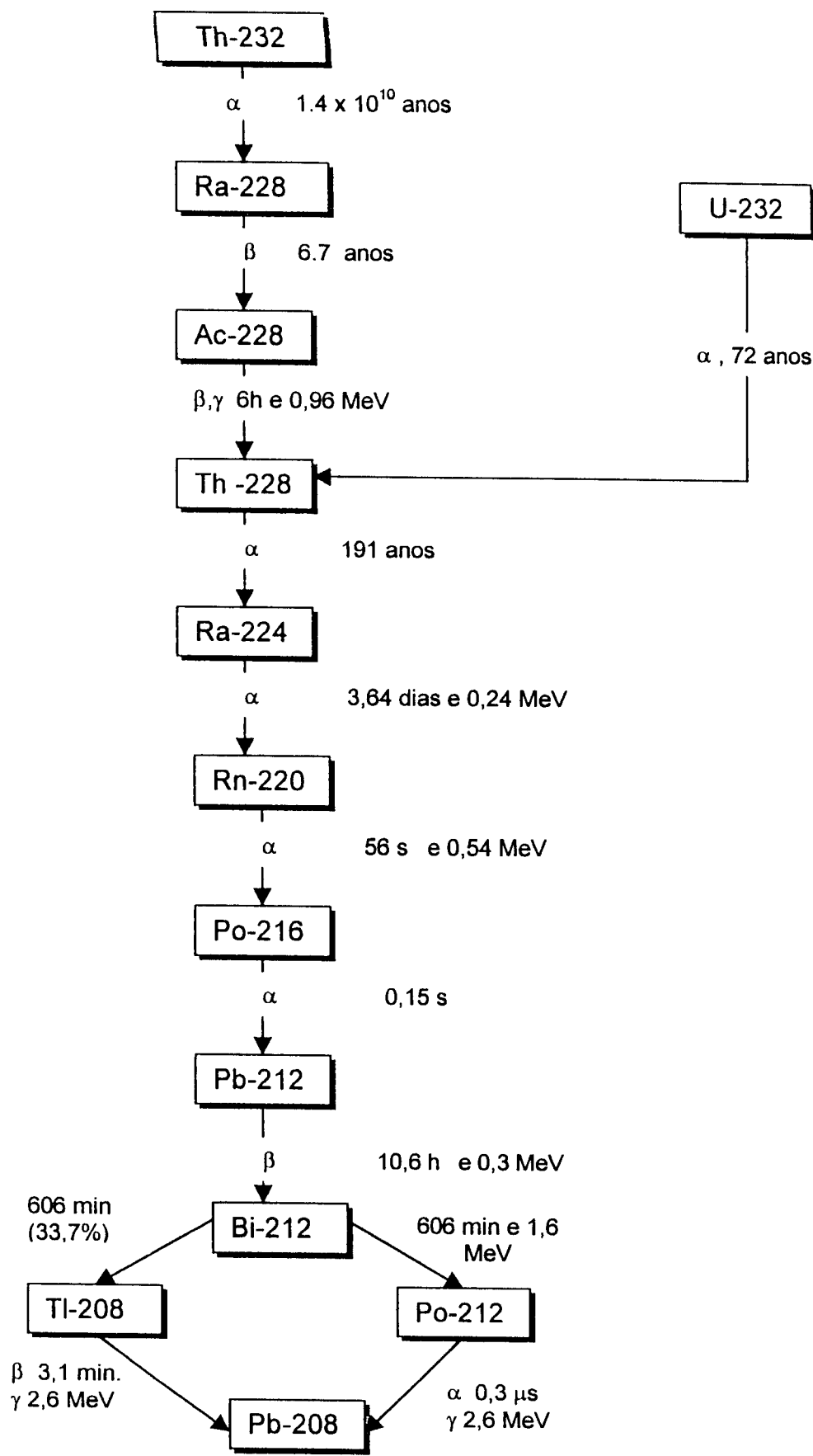


Figura 14 - Cadeia de decaimento do Th-232 e do U-232

Tabela 7: Secção de choque dos nuclídeos ^[10]
 U-233, U-235, Pu-239 e Pu-241

Secção de choque	U-233	U-235	Pu-239	Pu-241
$\sigma_c^0(b)$	45,5	98,3	269,3	358,2
$\sigma_f^0(b)$	529,1	582,6	748,1	1011,1
α	0,0861	0,1687	0,3600	0,3543
η_0	2,296	2,0751	2,115	2,1686
$\eta_0 - 2$	0,0296	0,0751	0,115	0,1686
ν	2,493	2,4251	2,877	2,937
ω_f	191,3	194	200,1	202,2

Onde :

Energia do nêutron das reações de captura e de fissão = 0,0253 eV

$\alpha = \sigma_c^0(b) / \sigma_f^0(b)$ = razão entre captura e fissão

η_0 = número de nêutrons produzidos por absorção

ν = média dos nêutrons produzidos por fissão

ω_f = energia produzida por fissão

$\sigma_c^0(b)$ = secção de choque microscópica para captura

$\sigma_f^0(b)$ = secção de choque microscópica para fissão

$\eta_0 = \sigma_c^0(b) / \sigma_c^0(b) + \sigma_f^0(b)$

Considerando-se, ainda, o aspecto não proliferante do U-233 deve-se mencionar que no ciclo do combustível (Th-U) não há a fase de enriquecimento, o que diminui a possibilidade de roubo do material para fins não pacíficos, além de diminuir os riscos por sabotagem ou de acidentes. Pode-se dizer que o mercado de U-233, aberto ou clandestino, é bastante restrito.

Do ponto de vista da geração de rejeitos, o ciclo (Th-U) é, praticamente, livre dos elementos actinídeos de meia-vida longa. Um ciclo modificado, também, pode transmutar elementos de meia-vida longa em rejeito.

Por toda a potencialidade dos ciclos (Th-U), alguns países estabeleceram programas de utilização de tório como combustível na geração núcleo elétrica. O Brasil estabeleceu um programa de estudo do tório em reatores no CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG)^[13] em cooperação com a Alemanha demonstrando, em seu relatório final, a factibilidade do uso de óxidos binários (Th-U)O₂. O IPEN, também, realizou estudos para utilização de tório em reatores refrigerados a água e regeneradores refrigerados a gás ^[21,22,23].

Vários desenvolvimentos realizaram-se nos Estados Unidos, onde houve a efetiva operação de um reator térmico regenerador moderado e refrigerado a água leve. Este reator, Shippingport ^[24], operou entre 1977 e 1982.

Um dos mais bem sucedidos programas de uso de tório em reatores desenvolveu-se na Índia. Este país, detentor de grandes reservas de tório, estabeleceu um programa de utilização de tório em reatores nucleares, com desenvolvimento de todas as etapas do ciclo do combustível, inclusive o reprocessamento^[11,12].

Há outras propostas novas de outros tipos de reatores encontrados na literatura^[15,16,17]. Dentre estas, a proposta do Professor Rubbia^[18], de 1994, denominada de amplificador de energia que considera um reator rápido com combustível de ThO₂, refrigerado a chumbo acoplado a um acelerador ciclotron.

O conceito do professor Radkowsky ^[19], de um reator de tório refrigerado a água leve, fornece um novo arranjo ao caroço dos reatores refrigerados a água. O RTF ("Radkowsky Thorium Fuel") é um combustível não proliferante que não requer o uso de boro durante a operação do reator e é do tipo de ciclo "once through" (não precisa de reprocessamento). O caroço é organizado em múltiplas unidades de mantas de liga U-Zr na região das celas e ThO₂ com 10% de UO₂ nas porções férteis .

CAPÍTULO V

5. METODOLOGIA

Para consecução dos objetivos deste trabalho foi estabelecido o seguinte roteiro de processamento das amostras obtidas nos diferentes experimentos :

- a) preparar amostras misturadas mecanicamente, co-precipitadas e obtidas pelo processo sol-gel,
- b) homogeneizar as amostras anteriormente obtidas, usando agitador mecânico e ultra-som,
- c) secar as amostras homogeneizadas em forno resistivo e de microondas.

5.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A escolha das técnicas de preparação das amostras foi baseada na evolução histórica das pesquisas realizadas pelo IPEN, na área de óxidos mistos.

A colocação do ultra-som, como método para homogeneização dos precipitados de urânio e tório, foi uma inovação nesta área, uma vez que a técnica tem maior uso como desagregador de partículas.

O processo sol-gel foi escolhido por ser capaz de criar uma mistura quase perfeita, em função da pouca mobilidade das partículas no sistema gel, sendo, portanto, esperado seu melhor desempenho frente as outras técnicas.

A co-precipitação e a mistura mecânica foram técnicas usadas nos primórdios da preparação de óxidos mistos, servindo portanto, como referência da evolução da qualidade dos produtos obtidos.

A secagem usando microondas como fonte de energia, seletiva para moléculas com momento dipolar diferente de zero, retarda a evaporação de alguns voláteis, propiciando uma maior abertura de poros na etapa posterior de secagem/calцинаção. Melhorando, com isso, as propriedades de sinterização do material.

Foram utilizadas as técnicas de preparação das amostras como segue :

5.1.1 MISTURA MECÂNICA

- a) Preparar separadamente as soluções de nitrato de tório e nitrato de urânio, observando a relação de 5 partes de urânio para 95 partes de tório (mol/mol);
- b) Precipitar o nitrato de tório com ácido oxálico, adicionado gota a gota e sob agitação constante. Secar o oxalato de tório em estufa à 110°C, durante uma hora;
- c) Repetir o procedimento (b) e secar em forno de microondas durante 90 minutos;
- d) Precipitar o nitrato de urânio, mantido a 45°C, com hidróxido de amônio, adicionado gota a gota e sob agitação constante. Secar o diuranato de amônio em estufa à 110°C, durante uma hora;
- e) Repetir o procedimento (d) e secar em forno de microondas durante 90 minutos;
- f) Misturar em almofariz, durante 30 minutos, os dois pós secados em estufa e,
- g) Repetir o procedimento (f) para os pós secados no forno de microondas.

5.1.2 CO-PRECIPITAÇÃO

- a) Preparar a solução dos nitratos de tório e urânio, observando a relação de 5 partes de urânio para 95 partes de tório (mol/mol);
 - b) Preparar a solução amoniacal de oxalato de amônio. Considerar o excesso de amônia necessário para neutralizar o ácido nítrico livre $[H^+]=1M$. Trabalhar com o dobro do valor estequiométrico;
 - c) Medir o pH da solução amoniacal e anotar;
 - d) Verter a solução dos nitratos no recipiente onde se encontra a solução amoniacal. Nunca realizar a operação contrária, ou seja, verter a solução amoniacal na solução dos nitratos;
 - e) Medir o pH final da solução resultante da mistura e anotar;
 - f) Filtrar em Büchner com papel faixa azul com kitassato sob vácuo.
-
- *Este procedimento deve ser seguido para a co-precipitação com agitação mecânica ou ultra-som.*
 - *Para cada condição de co-precipitação a amostra deve ser secada diferentemente em forno resistivo (estufa) e radiante (microondas).*

5.1.3 SOL-GEL

- a) Preparar a solução dos nitratos de tório e urânio, observando a relação de 5 partes de urânio para 95 partes de tório (mol/mol). Correspondente a 95 g de tório e 5,31 g de urânio;
- b) Aquecer a solução dos actínídeos em chapa elétrica, até o volume ser reduzido à metade, atingindo o valor de $[Th,U] \cong 220$ g/L;
- c) Adicionar a uréia, na relação de 52 gramas de uréia para a quantidade dos cátions metálicos (Th,U) estipulada em (a);
- d) Resfriar a solução até $5,0 \pm 2,5$ °C, fazendo uso de banho de gelo;
- e) Adicionar HMTA (hexametilenotetramina), sob agitação constante, na relação de 120 gramas de HMTA para a quantidade dos cátions metálicos (Th,U) estipulada em (a);
- f) Após noventa minutos em baixa temperatura e sob agitação, filtrar o HMTA não dissolvido;
- g) Colocar o recipiente em banho-maria durante 30 minutos, a 95 ± 5 °C;
- h) Lavar com NH_4OH (solução diluída 10%) para remoção dos nitratos e,
- i) Dividir o material em duas partes iguais e secar uma parte em estufa a 110 °C durante uma hora, e a outra em forno de microondas durante 90 minutos.

Foram usadas as seguintes bases de cálculo :

Hexametilenotetramina $((CH_2)_6N_4) \Rightarrow P.M = 140$

Uréia $((NH_2)_2CO) \Rightarrow P.M. = 60$

95 gramas de Th corresponde a $95/232 = 0,41$ % de mol

0,41 mol corresponde a 95 partes, então, 5 corresponde a 0,02 mol

0,02 mol de urânio corresponde a $0,02 \times 238 = 5,13$ g

1 molécula de nitrato de tório ou de urânio é coordenada com duas moléculas de uréia. Usando um excesso de 10 %, tem-se com 2,2 x número de moles de Th/U.

Como estão sendo usados 0,41 moles de tório e 0,02 moles de urânio, são necessários $0,41 + 0,02 = 0,43$; $0,43 \times 2,2 = 0,86$ moles de uréia. Que corresponde a $0,86 \times 60 = 52$ g de uréia;

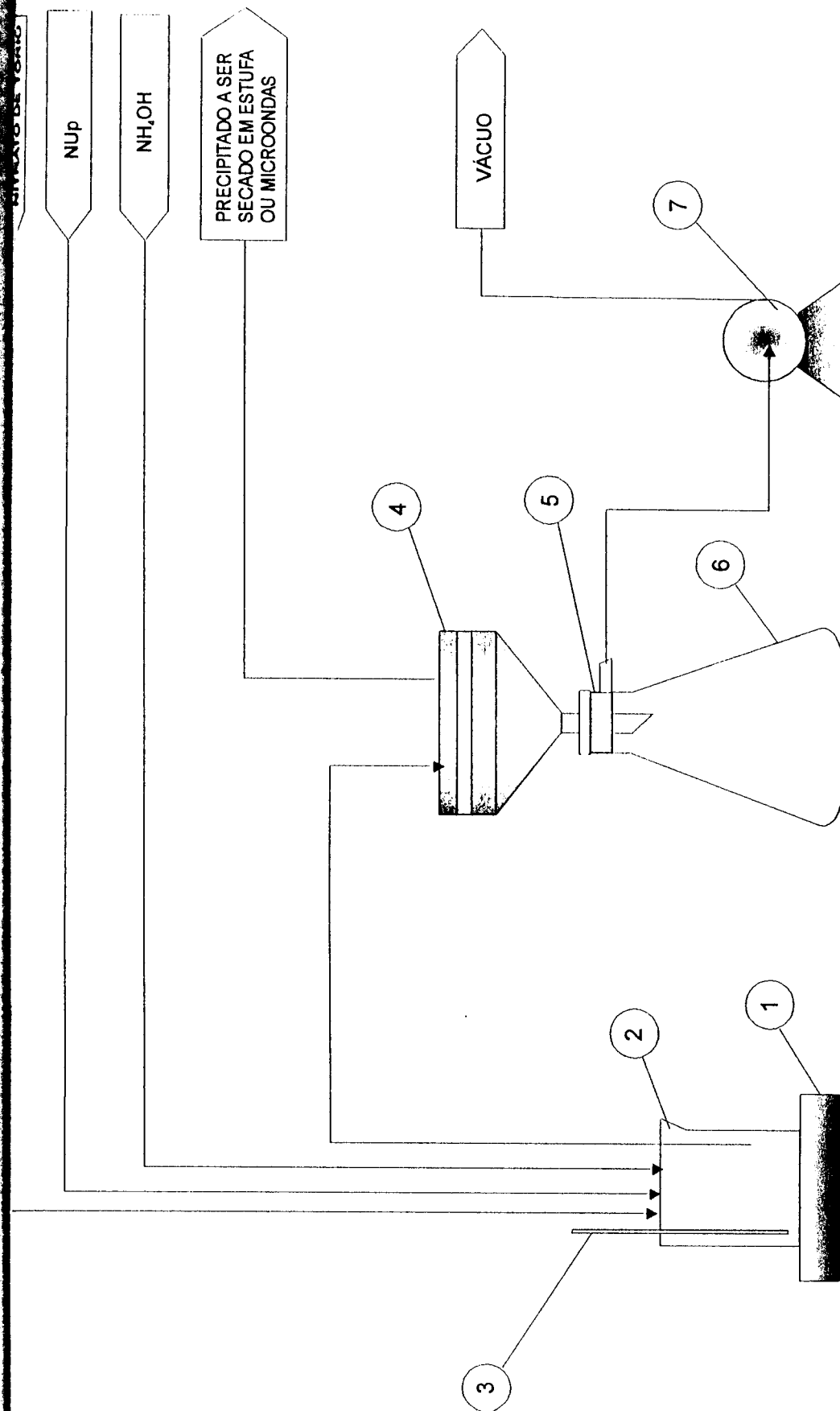
O mesmo raciocínio é aplicado para o cálculo da quantidade de HMTA.

Como estão sendo usados 0,41 moles de tório e 0,02 moles de urânio, são necessários $0,41 + 0,02 = 0,43$; $0,43 \times 2,2 = 0,86$ moles de HMTA. Que corresponde a $0,86 \times 140 = 120$ gramas de HMTA.

Nas figuras 14 e 15 encontram-se, esquematicamente, os arranjos experimentais usados neste trabalho.

5.2 EQUIPAMENTOS

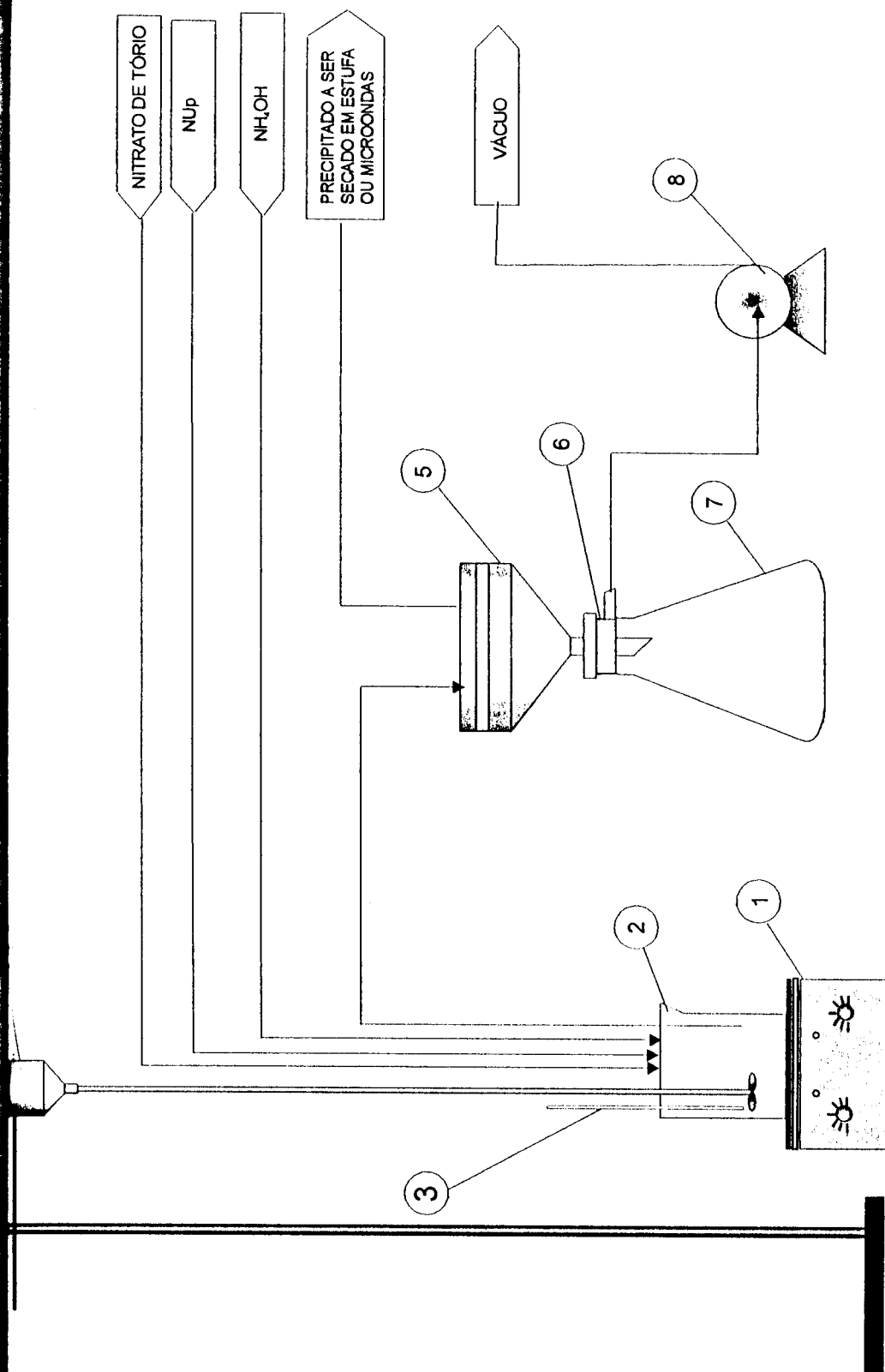
- Banho de ultra-som com tanque de aço-inox com capacidade para 20 L e frequência ultra sônica de 40 kHz com dreno para escoamento; com tensão bivolt 110/220 V – Fabricante –Ultrasonic ;
- Reator cilíndrico – Béquer de borosilicato com capacidade de 2000 mL – Fabricante Pyrex;
- Bomba de vácuo de capacidade 8 m³/h e rotação de 540 rpm , motor de 1,2 HP - Fabricante HF modelo S8;
- Agitador da marca Fisatom modelo 713 em 220 V de tensão
- Haste do agitador, confeccionada em aço inoxidável 304 de comprimento de 28 cm e diâmetro 0,8 mm;
- Hélice do agitador, confeccionada em aço inoxidável 304 de diâmetro de 12,0 mm;
- Forno de microondas – Forno de uso doméstico da marca Panasonic;
- Forno Resistivo (Estufa) com aquecimento até 250 °C ;
- Forno de mufla com aquecimento até 1100 °C ;
- Balanças Analíticas : Marte, modelo AS 5500 e Mettler modelo H15;
- Chapa Aquecedora com temperatura até 120 °C ; - Fabricante – Quimis



- 1 - Cuba/ Banho de ultra-som
- 2 - Béquer (Reator)
- 3 - Termômetro
- 4 - Funil de Büchner

- 5 - Bucha
- 6 - Kitassato
- 7 - Bomba de vácuo

Figura 15 - Arranjo experimental de processo utilizando ultra-som



- 1 - Agitador / Aquecedor
- 2 - Béquer (Reator)
- 3 - Termômetro
- 4 - Agitador c/ moto redutor

- 5 - Funil de Büchner
- 6 - Bucha
- 7 - Kitassato
- 8 - Bomba de vácuo

Figura 16 - Arranjo experimental de processo com agitação mecânica

5.3 MATERIAIS

- Funil de Büchner de porcelana – Fabricante Maua Chiarotti;
- Cadinhos de cerâmica de capacidade de 50 cm³;
- Papel de filtro faixa azul;
- Vidro de relógio;
- Kitassato de capacidade de 2000 mL marca Pyrex;
- Béquer de polipropileno e de borosilicato;
- Proveta de polipropileno e de borosilicato;
- Pipetas;
- Termômetro de mercúrio com escala de temperatura 0-150 °C ;
- Papel de pH;
- Bureta de vidro de 25 mL – fabricante Pyrex;

5.4 MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES

Como matérias-primas foram utilizados os nitratos de urânio e de tório com grau de pureza nuclear provenientes das unidades piloto do Projeto Conversão (PROCON) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A pureza química do Th(NO₃)₄ e do UO₂(NO₃)₂ pode ser avaliada nas tabelas 8 e 10, respectivamente. Outros dados sobre as duas soluções salinas estão nas tabelas 9 e 11.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (p.a.) como segue :

- Hidróxido de Amônio – Fabricante Casa Americana
- Ácido Nítrico 65% - Fabricante Merck S/A
- Nitrato de Alumínio – Fabricante Cromato Prod. Químicos CPQ
- Uréia – Fabricante Merck S/A
- Hexametilenotetramina (HMTA) – Fabricante Cinética Química
- Ácido Fluorídrico 45 % - Fabricante Berzog;
- Ácido Oxálico – Fabricante Quimibrás
- Fenolftaleína – Fabricante Carlo Erba;
- Carbonato de Sódio anidro - Fabricante Carlo Erba;

5.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE URÂNIO

A determinação do teor de urânio total em compostos de urânio foi realizada por gravimetria, seguindo-se o procedimento IPEN QI - 041^[45].

Faz-se a calcinação lenta e cuidadosamente de uma massa conhecida do composto de urânio, ao ar, em uma mufla, até atingir a temperatura de 900°C durante uma hora.

O produto final foi removido, esfriado em dessecador e pesado como U_3O_8 .

5.6 DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS

Os teores de impurezas contidas no material de partida (nitrato de urânio e nitrato de tório) podem ser vistos na tabela 8 e tabela 10. Para realização dessas análises adotou-se o procedimento analítico "Determinação espectrográfica de impurezas em urânio e seus compostos", norma IPEN QI 001^[46], análises feitas no Departamento de Caracterização de Materiais no IPEN.

Utiliza-se um Espectrógrafo Jarrel Ash Company, que tem como base a medida da densidade óptica das linhas espectrais características de cada elemento quando é submetida a excitação por meio de um arco de corrente contínua.

Tabela 8 : Pureza Química do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Elemento	Concentração ($\mu\text{g/g}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g/g}$)
Na	50	Sb	<1
Cd	0,2	Pb	0,5
Fe	10	As	<20
Cu	1	Mg	<0,1
Zn	<50	Mn	0,5
Ni	<10	Cr	<1
Ba	<0,2	Bi	<5
Sn	<1	Be	<0,1
B	<0,1	Ca	<5
Si	15	V	0,5
Al	<0,1	Sr	<20

Tabela 9 : Dados da solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Determinação	Resultado
ThO_2	99,1 g/L
Densidade	1,173 g/mL
Acidez livre	0,60 N
Cor	bege claro

Tabela 10 : Pureza química do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

Elemento	Concentração ($\mu\text{g/g}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g/g}$)
Cd	<0,1	Mn	<2
B	0,3	Mg	20
Fe	14	Pb	<2
Cr	<5	Sn	<1
Ni	<4	Bi	<2
Mo	<2	V	<3
Zn	<10	Cu	8
Si	<35	Ba	<1
Al	30	Co	<10

Tabela 11 : Dados da solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

Determinação	Resultado
U	108,3 g/L
Acidez Livre	0,03 N

5.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

A caracterização dos óxidos binários foi feita usando as seguintes técnicas de análise :

- a) Microscopia Eletrônica de Varredura (identificação visual das possíveis fases presentes).
- b) Difração de Raios-X (Identificação dos constituintes das possíveis fases formadas).
- c) Fluorescência de Raios - X (Determinação da composição de cada componente do óxido).
- d) Termogravimetria (Seleção dos perfis de temperatura dos fornos de secagem e de calcinação).
- e) Densidade.
- f) Área de Superfície Específica (BET).

5.7.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para identificação visual do tamanho dos grãos, formados nas diferentes técnicas de obtenção dos óxidos binários de urânio e tório utilizados neste estudo.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é, geralmente, utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons.

A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente, da ordem de 3,0 nm e a grande profundidade de

foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio óptico, resultando em imagens com aparência tri-dimensional.

A inspeção visual das amostras foi realizada com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, modelo XL - 30 com detector de elétrons secundários, acelerados por uma tensão de 15 kV.

5.7.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os ensaios de Difração de Raios X para identificação dos compostos cristalinos presentes nas amostras, foram realizados pelo método do pó, à temperatura ambiente, por meio de um difratômetro (Rigaku-Denki) com anodo de cobre e filtro de Ni, utilizando-se a radiação K- α do Cu (comprimento de onda igual a 1,54060 Å). O tubo de raios-X foi operado sob tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre 25° e 100°, em condições programadas e tempo de cada passo (3s), utilizando-se as amostras montadas sobre lâminas de vidro.

5.7.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

O espectrômetro em essência, consiste de tubo de raios-x, porta-amostras, colimador, cristal analisador e detector^[20].

A técnica de fluorescência de raios-X consiste em se incidir um feixe de raios-X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes, que são

características para cada elemento químico. Essas radiações são defratadas por um cristal analisador e captadas por um detector.

Utilizou-se a técnica analítica de fluorescência de raios-X, em um equipamento RIX3000 Rigaku, Espectrômetro de Fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda..

5.7.4 TERMOGRAVIMETRIA

Análise térmica abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância e/ou de seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura ^[44], conforme esquema à figura 17.

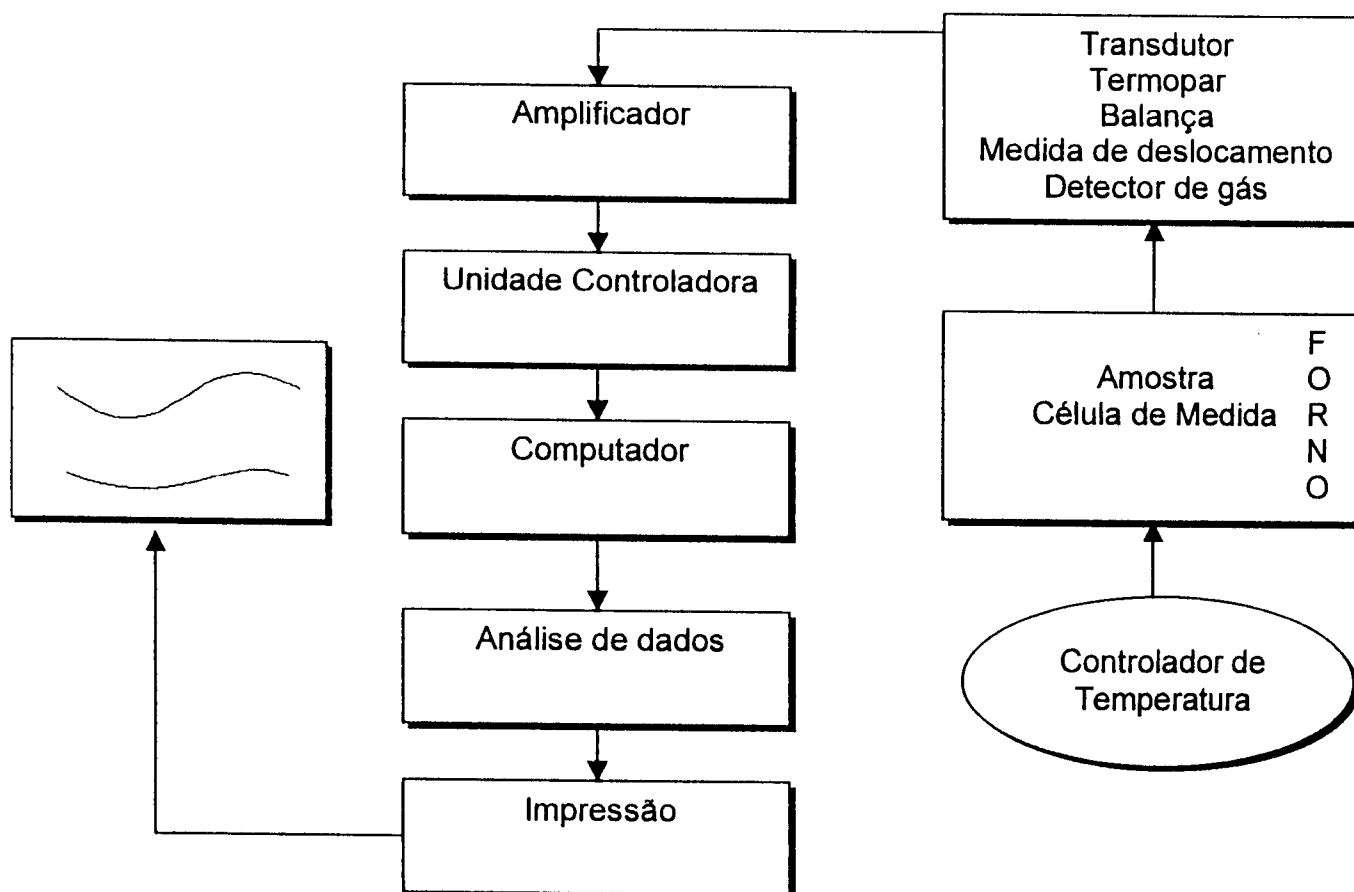


Figura 17 - Características básicas de um analisador térmico^[44]

5.7.5 TERMOGRAVIMETRIA (TG) / TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)_t

A termogravimetria é a técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Três modos de termogravimetria são comumente usados :

- Termogravimetria isotérmica, onde a massa da amostra é registrada em função do tempo à temperatura constante ;
- Termogravimetria quase-isotérmica, onde a atmosfera é aquecida a uma programação de temperatura linear enquanto não há variação de massa, porém, ao se iniciar o processo de variação mássica a temperatura é mantida constante ;
- Termogravimetria dinâmica, onde registram-se as variações de massa da amostra em função da temperatura, enquanto esta é submetida a um aquecimento ou resfriamento linear.

Os experimentos para se avaliar as variações na massa de um material em função da temperatura são executados através da termobalança, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas geradas possibilitarão obter informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e estabilidade dos compostos intermediários e produto final.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, mais comumente empregado, são registradas as curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t) , isto é :

$$m = f (T \text{ ou } t)$$

Nessas curvas, os degraus em relação ao eixo de ordenadas correspondem as variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

A termogravimetria derivada (DTG) são registros das curvas TG nas quais deriva-se a massa em relação ao tempo (dm/dt), em função da temperatura ou do tempo, isto é :

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t)$$

Desta maneira, são obtidas curvas que correspondem a derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos, que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridos pela amostra.

A curva DTG apresenta as informações de uma forma que é visualmente acessível(maior resolução), além de permitir a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão de Δm naquela temperatura, como também, permite a pronta determinação da $T_{m\acute{a}x}$ (onde Δm ocorre mais rapidamente).

5.7.6 DENSIDADE

Foi determinada a densidade dos óxidos mistos de urânio e tório, dada a necessidade de se obter o seu valor para utilização no ensaio de medida de área de superfície específica (BET). A técnica utilizada para determinação da densidade foi a de picnometria de gás hélio. O equipamento utilizado para o ensaio foi o picnômetro multivolume, modelo 130 S da marca Micrometrics. O gás hélio utilizado foi de alta pureza.

O método consiste na determinação do volume da amostra ($V_{amostra}$) pela medida da variação da pressão do gás no sistema registrada pelo

equipamento, causada pela presença de determinada massa de produto contida no porta-amostras.

Durante a realização do ensaio, a presença de umidade e de gases adsorvidos à superfície da amostra resulta em erros na determinação. Devido a este fator, a amostra é seca em estufa por 2 horas, a temperatura de 100 °C, e os gases adsorvidos são então removidos pela alteração repetida da pressão de gás hélio no interior do porta-amostras. Deste modo, a umidade é totalmente eliminada e os gases adsorvidos são removidos rapidamente por arraste.

Ao final do ensaio, a amostra é pesada (m amostra) e a sua densidade (μ) é obtida pela relação :

$$\mu = \frac{m \text{ amostra}}{v \text{ amostra}}$$

5.7.7 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (S)

O método padronizado para determinação da área de superfície específica fundamenta-se no fato de que materiais sólidos têm a propriedade de adsorver moléculas de gases em suas superfícies. A área de gás nitrogênio é homoganeamente adsorvido sobre a superfície do material sólido, à temperatura normal de ebulição do gás.

Conhecida esta quantidade e conhecendo-se, também, a área ocupada por uma molécula de N_2 , a área superficial do sólido pode ser calculada empregando-se a equação de "Brunauer, Emmett e Teller"(BET), onde o volume da

monocamada de N₂ adsorvido sobre a superfície da amostra pode ser calculado pela expressão :

$$\frac{P}{V_n (p_0 - p)} = \left(c - \frac{1}{c V_m} \right) \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{V_m}{c}, \text{ onde :}$$

p = pressão parcial de N₂ ;

p_0 = pressão de saturação do N₂ ;

c = constante do sistema gás-sólido ;

V_n = volume de N₂ adsorvido e

V_m = volume de N₂ que constitui a monocamada sobre a superfície da amostra.

A partir de V_m , a área de superfície específica é calculada pela seguinte expressão :

$$S = \frac{V_m a_n N}{V^* m}, \text{ onde :}$$

S = área de superfície específica ;

a_n = área recoberta por uma molécula de N₂ nas condições de operação ;

N = número de Avogadro

V^* = volume ocupado por um mol de N₂ e

m = massa da amostra

CAPÍTULO VI

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com o método adotado para determinação do teor de urânio total ^[45], o erro a ele associado é de 0,3%. Considerando que medidas de volumes e massas são acompanhadas de erros da ordem de 0,1%, e portanto, estão contidos no intervalo usado para as análises não foram levados em conta para o cálculo do erro geral.

Foram preparadas sete amostras de cada ensaio e realizados testes de reprodutibilidade com resultados apresentando um desvio padrão inferior a 2,5%. Os ensaios finais representativos e reportados neste trabalho são aqueles em que foram preparadas amostras em bateladas de 500 g. Esta massa foi suficiente para caracterização física e química, bem como gerar testemunhas de provas.

6.1 ANÁLISE TÉRMICA

Histórico das Amostras :

As amostras, no total de doze, tem seu histórico resumido na tabela apresentada à seguir:

Tabela 12 : Histórico das Amostras

Nº	PREPARAÇÃO	SECAGEM	U ₃ O ₈ [%]	PERDA 100 – 900 °C
01	Mistura Mecânica	Estufa	5,39	35,771 %
02	Mistura Mecânica	Microonda	5,30	41,565 %
03	Co-precipitação – AM	Estufa	5,10	31,609 %
04	Co-precipitação – AM	Microonda	5,10	32,797 %
05	Co-precipitação – US	Estufa	5,44	33,579 %
06	Co-precipitação – US	Microonda	5,21	35,128 %
07	Sol-Gel – AM	Estufa	5,97	50,123 %
08	Sol-Gel – AM	Microonda	5,84	58,189%
09	Precipitação – AM	Estufa	34 x 10 ⁻²	15,779 %
10	Precipitação – AM	Microonda	35 x 10 ⁻²	15,288 %
11	Precipitação – AM	Estufa	100	45,280 %
12	Precipitação – AM	Microonda	100	41,186 %

AM = Agitação Mecânica US = Ultra-som

Todos os ensaios de análise térmica foram realizados em cadinhos de platina onde as amostras foram submetidas a variações de temperatura de 10 °C /min. em atmosfera de ar, com vazão de 50 mL/min até a temperatura de 900 °C.

Comparando as perdas de massa entre 100 e 900°C, obtidas das curvas TG/DTG, que se encontram no ANEXO I, Figuras 18 até 29, pode-se fazer as seguintes observações:

- a) O hidróxido de tório por ter características de um gel e, portanto, ser um sólido distribuído em uma matriz líquida, retém uma maior quantidade de água do que o diuranato de amônio. Isto fica evidente quando comparam-se as perdas de massa das amostras 9 e 10 de (NH₄)₂U₂O₇, com as das amostras 11 e 12 de Th(OH)₄.

- b) O processo sol-gel, usado na obtenção das amostras 7 e 8, também apresenta as características encontradas nas amostras 11 e 12, ou seja, pequena perda de massa nos processos de secagem. As maiores perdas de massa apresentada na calcinação das amostras secadas em microondas pode ser atribuídas ao fato do hexametileno-tetramina não se degradar totalmente nesta etapa. A concordância pode ser evidenciada nas perdas de massa da ordem de 50% da massa inicial.
- c) O processo de secagem com o uso de microondas não é tão efetivo quanto o processo de secagem com o uso de estufa elétrica resistiva. Ao se comparar entre si, as amostras 1 e 2, depois as amostras 3 e 4, 5 e 6 e, por fim, 7 e 8, observa-se que as amostras pares, secadas em forno de microondas, sempre tem uma perda de massa maior do que as amostras ímpares secadas em estufas elétricas resistivas. No caso das amostras 9 e 10, o DUA devido à sua composição química, uma vez que também pode ser escrito como $UO_3 \cdot xH_2O \cdot yNH_3$ é conhecido por ser um sólido amorfo com estequiometria não definida e, que durante o processo de aquecimento, libera suas moléculas de água e amônio, sem necessidade de quantidades maiores de energia, independente do seu processo de obtenção. Após a separação do sólido da água-mãe, por filtração sob vácuo, sempre remanesce entre 60 e 50 % de umidade na torta, dependendo da pressão adotada, do tempo de filtração e da temperatura ambiente.
- d) A questão de amostragem influencia os resultados e, pode, inclusive, dar indicação sobre a maior ou menor homogeneidade das amostras. Uma discrepância muito grande, como a observada entre as amostras 1 e 2 pode ser atribuída ao fato da menor homogeneidade das amostras, considerando que a massa de amostra usada nos ensaios foi da ordem de 5 mg. No caso das diferenças encontradas entre as amostras 7 e 8 e, novamente entre as amostras 11 e 12, estas podem ser atribuídas ao fato destas amostras de gel serem constituídas, em sua maioria, por água. A

demora em se manipular as amostras é suficiente para haver variação na perda percentual de massa, uma vez que a perda pode ser iniciada antes do ensaio propriamente dito. É importante salientar nos processos que fazem uso de uma etapa de geleificação, que estes costumam redundar em amostras homogêneas, uma vez que a solução inicial sofre uma quase imobilização dos seus íons, ao passar para o estado coloidal.

6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas das doze amostras podem ser vistos no anexo II (Figuras 33 até 44).

A formação do óxido binário é comprovada quando compara-se os difratogramas obtidos para as amostras de 1 a 8 com o obtido por Lima, N.B.^[43] mostrada na figura 32 - anexo II. O mesmo pode ser feito para certificar os óxidos de tório, amostras 9 e 10 e de urânio, amostras 11 e 12, comparando-se os seus difratogramas com os mostrados na figura 30 e figura 31 do anexo II obtidas do trabalho do mesmo autor.

6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Uma melhor compreensão das micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, figuras 45 a 56 do anexo III pode ser obtida com o auxílio das áreas específicas e densidades das amostras, que se encontram na tabela 13.

Tabela 13 : Densidade e Área Específica

Amostra	Densidade(g/cm ³)	Área Específica (m ² /g)
01	9,59	0,6657
02	9,66	1,5028
03	9,19	1,7016
04	9,54	2,5169
05	8,67	0,8181
06	9,65	3,1567
07	9,62	2,5045
08	8,69	3,6994
09	8,27	1,9054
10	7,88	3,5962
11	9,23	2,7343
12	9,21	1,2795

As amostras secadas em microondas apresentam visualmente maior porosidade, o que pode ser creditado ao fato desta secagem ser um pouco menos eficiente, favorecendo a abertura de poros devido a volatilização do material remanescente no processo final de secagem/calcinação. Isto pode ser observado se compararmos as amostras pares dos óxidos binários. A quantidade de poros e a área específica são maiores quando a secagem é feita em forno de microondas.

De acordo com a tabela 13 a maior área específica, para o óxido binário, foi obtida com o uso da técnica sol-gel para preparação da mistura, seguida da secagem em forno de microondas. Isto pode ser explicado pelo fato do hexametileno tetramina se degradar parcialmente durante a secagem no forno de microondas. Durante a etapa de calcinação há uma grande perda de massa em 250 °C que pode ser atribuída à degradação e volatilização do hexametileno tetramina. A uréia normalmente se degrada em temperaturas da ordem de 60 °C.

As micrografias das amostras 9 e 10 exibem uma morfologia vermicular muito semelhante entre si, indicando que o processo de obtenção do precursor, neste caso específico, não é fator determinante na porosidade do U_3O_8 . As amostras de ThO_2 de números 11 e 12, são corpos cavernosos também dotados de grande semelhança conforme pode ser observado nas figuras 55 e 56 do anexo III.

As densidades finais dos óxidos binários, amostras de 1 à 8, apresentam um valor médio de $9,10 \text{ g/cm}^3$ para um desvio padrão de 0,569, os resultados apresentam uma variação máxima de 6,25% em relação ao valor médio.

A densidade teórica^[47] do U_3O_8 , de $8,38 \text{ g/cm}^3$, não é muito diferente da encontrada para as amostras 9 e 10. No caso do óxido de tório (ThO_2) os valores da densidade de óxido puro medidas para as amostras 11 e 12 são menores do que o valor teórico que é de 10 g/cm^3 . Os óxidos binários também apresentam valores de densidade maiores do que o óxido puro. Estes valores na maioria das vezes se aproxima bastante do valor teórico.

6.4 CONCLUSÃO

A comparação entre as diferentes rotas de preparação de óxidos binários de urânio e tório, estudados neste trabalho, mostraram que existe um caminho que é tecnicamente mais adequado para chegar ao óxido misto com a qualidade assegurada.

A rota que inclui a preparação do colóide, via sol-gel, mostrou ser a que chega a um óxido de maior área específica, o que pode contribuir em muito com os processos de sinterização deste material. A secagem com o uso de microondas adequa o óxido misto para que durante a calcinação seja eliminado o hexametilenotetramina, propiciando com isso, o aumento da porosidade final do produto.

A rota que inclui a precipitação, usando ultra-som para homogeneizar a mistura de hidróxidos e, secagem em forno de microondas antes da calcinação, também apresentou resultados que podem ser considerados bons, com área específica cerca de 15% menor do que a obtida com o processo sol-gel. O menor dispêndio com reagentes, indica ser esta a rota para obtenção dos óxidos binários mais atrativa do ponto de vista econômico. Dependendo da aplicação, a perda de qualidade talvez possa ser compensada com um menor gasto.

Outra informação importante, que está contida nos resultados, pode ser obtida da avaliação das densidades finais apresentadas pelas 12 amostras estudadas. A menor densidade do U_3O_8 e do ThO_2 em relação aos óxidos binários mostra que o urânio serve para estabilizar a estrutura do óxido de tório, com um maior adensamento da sua estrutura cristalina.

O uso da análise térmica na avaliação dos processos de secagem, permitiu conhecer a importância do hexametilenotetramina para a obtenção de uma maior porosidade em um óxido binário de tório e urânio. A perda de água em materiais desse tipo ocorre sempre em temperaturas baixas, da ordem de $100^\circ C$, antes de ser obtida uma estrutura com maior estabilidade estrutural, que costuma acontecer acima dos $200^\circ C$. Esta evidência fica patente quando se avalia os resultados de área específica das amostras 7 e 8.

Outro resultado importante, foi a influência da secagem em forno de microondas, onde a maior retenção de água, também facilita a abertura de poros no processo final de calcinação do óxido binário, embora com menor eficiência do que quando o agente é o hexametilenotetramina e os produtos da sua degradação térmica.

A técnica de difração de raios-X nos dá a confiança de saber, *a priori*, que houve a formação do óxido binário de tório e urânio, com uma estrutura estável.

Por fim, a fluorescência de raios-X, confirmou a relação Th/U pretendida para a realização deste estudo.

Um comentário final precisa ser feito sobre as outras técnicas estudadas neste trabalho, ou sejam, a mistura mecânica dos pós de tório e urânio e, a co-precipitação dos hidróxidos correspondentes dos dois actínídeos. A pequena área obtida com a adoção destas duas técnicas, em seu melhor desempenho, não consegue atingir os 70% da área obtida com a técnica sol-gel.

Finalizando, deve-se salientar a importância da continuação do trabalho realizando-se experimentos com equipamentos industriais e em escala que permita a evolução da engenharia do processo para dados industriais. O trabalho atingiu os objetivos propostos para esta dissertação de mestrado e confirmou, de modo significativo, a importância de outras rotas alternativas na implantação das fábricas de elementos combustíveis. Demonstrou-se, ainda, que apesar da pequena prioridade dada aos estudos no ciclo do combustível é este o perfil mais representativo do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP.

ANEXO I – (CURVAS TG/DTG)

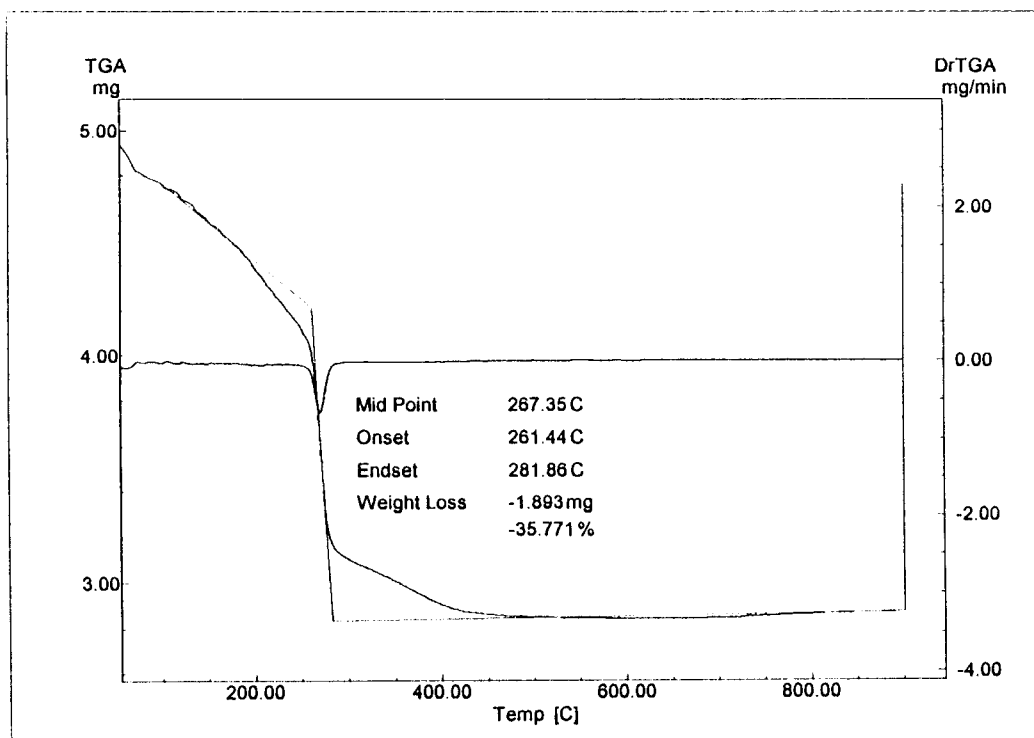


Figura 18 : Curva TG/DTG da amostra 01, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 5,292 mg

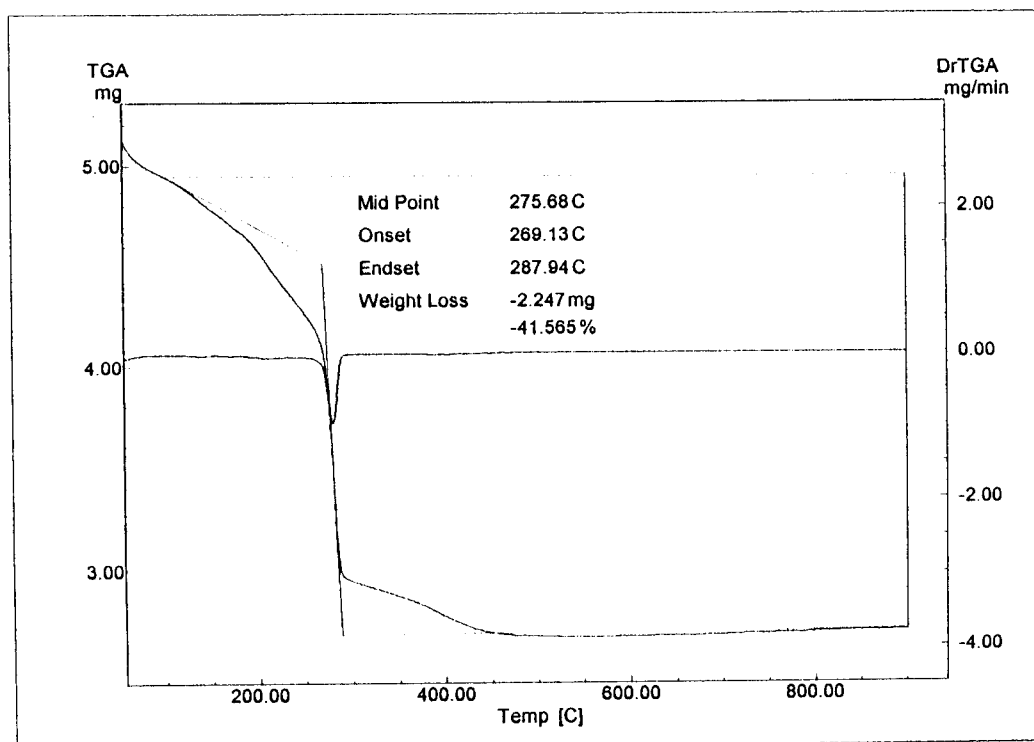


Figura 19 : Curva TG/DTG da amostra 02, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 5,406 mg

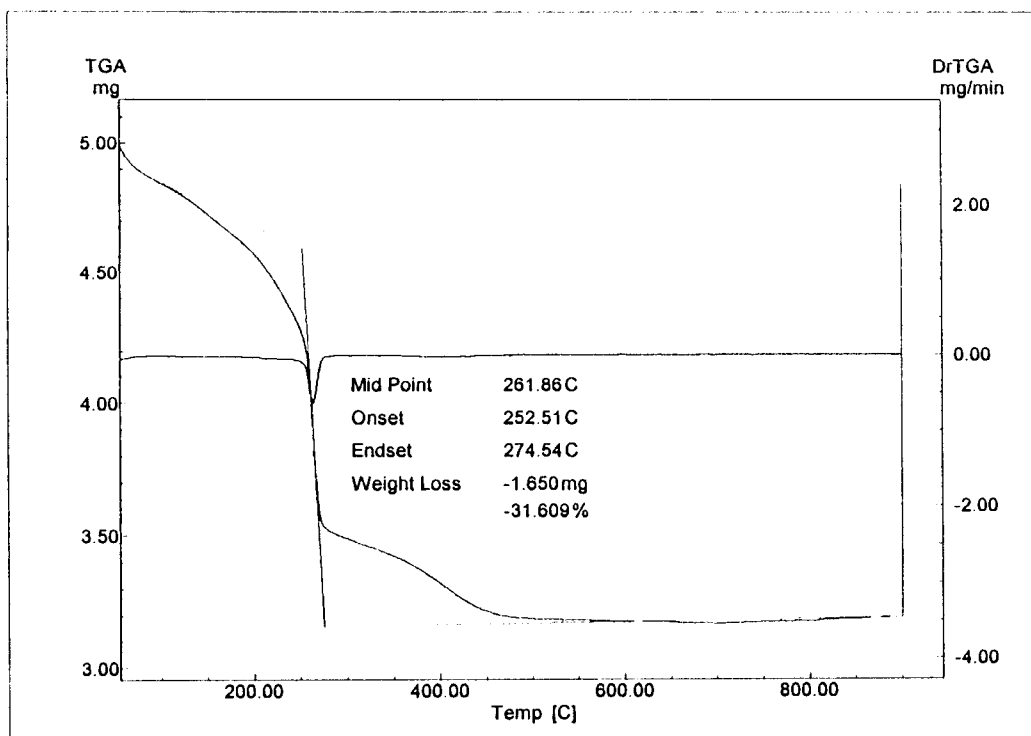


Figura 20 : Curva TG/DTG da amostra 03, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 5,220 mg

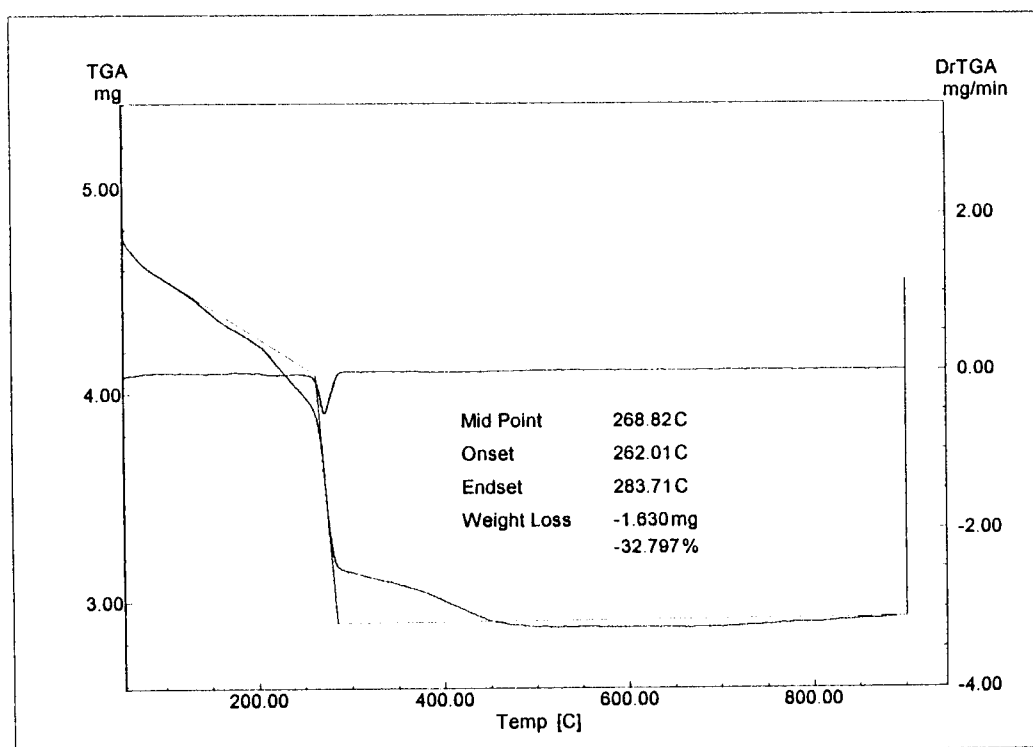


Figura 21: Curva TG/DTG da amostra 04, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 4,970mg

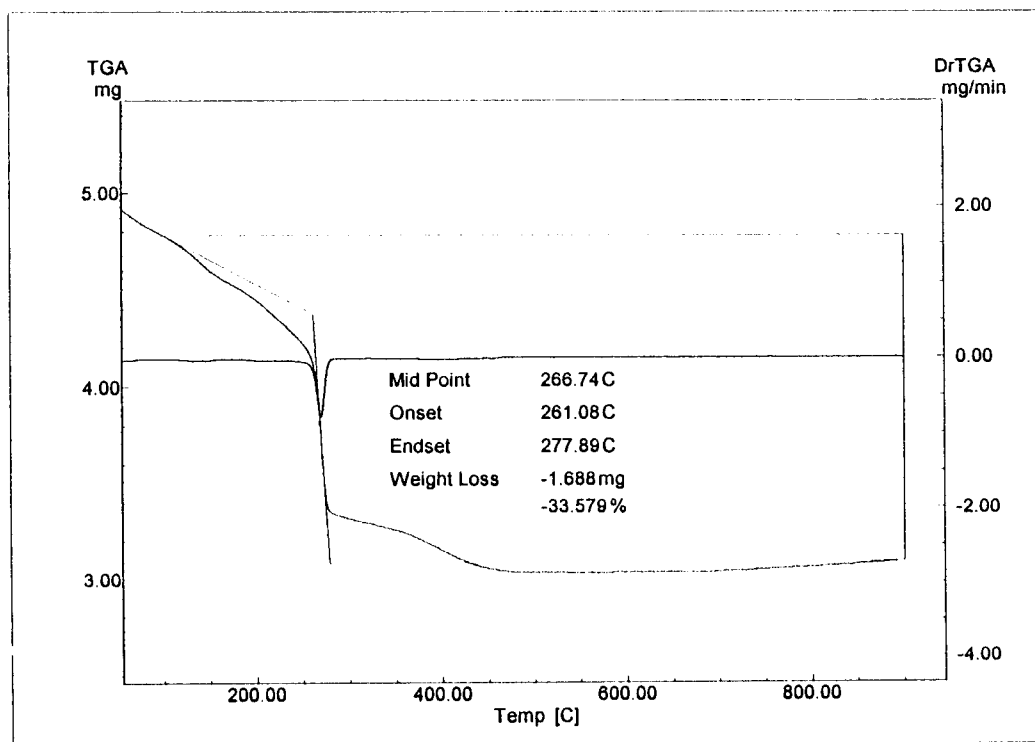


Figura 22: Curva TG/DTG da amostra 05, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 5,027mg

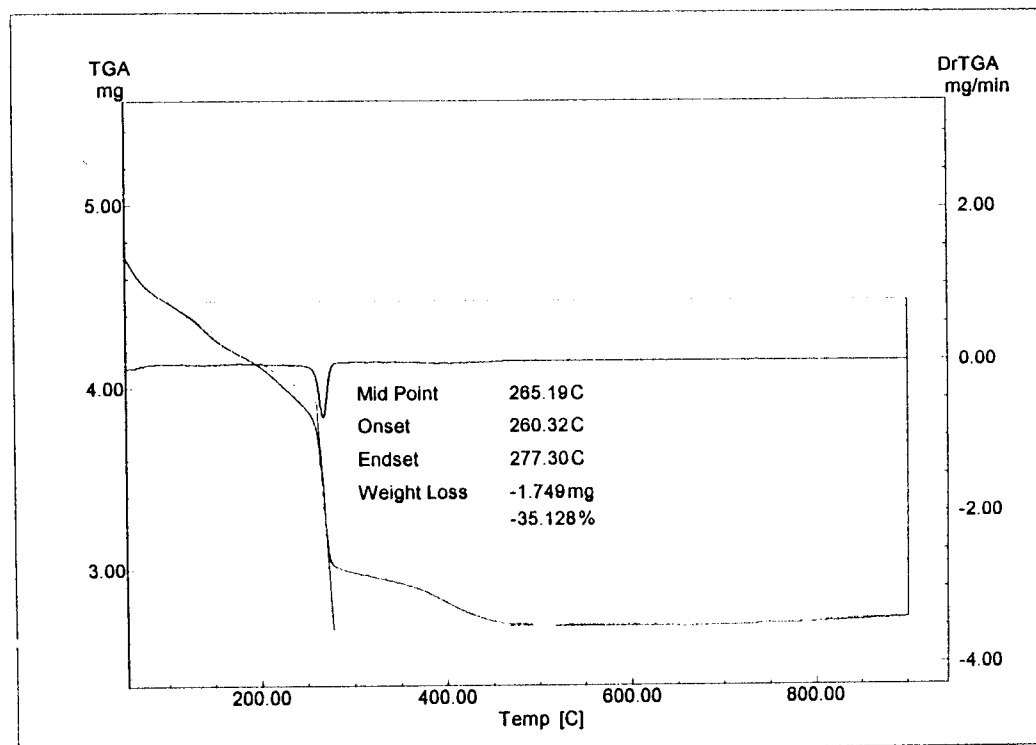


Figura 23 : Curva TG/DTG da amostra 06, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 4,979 mg

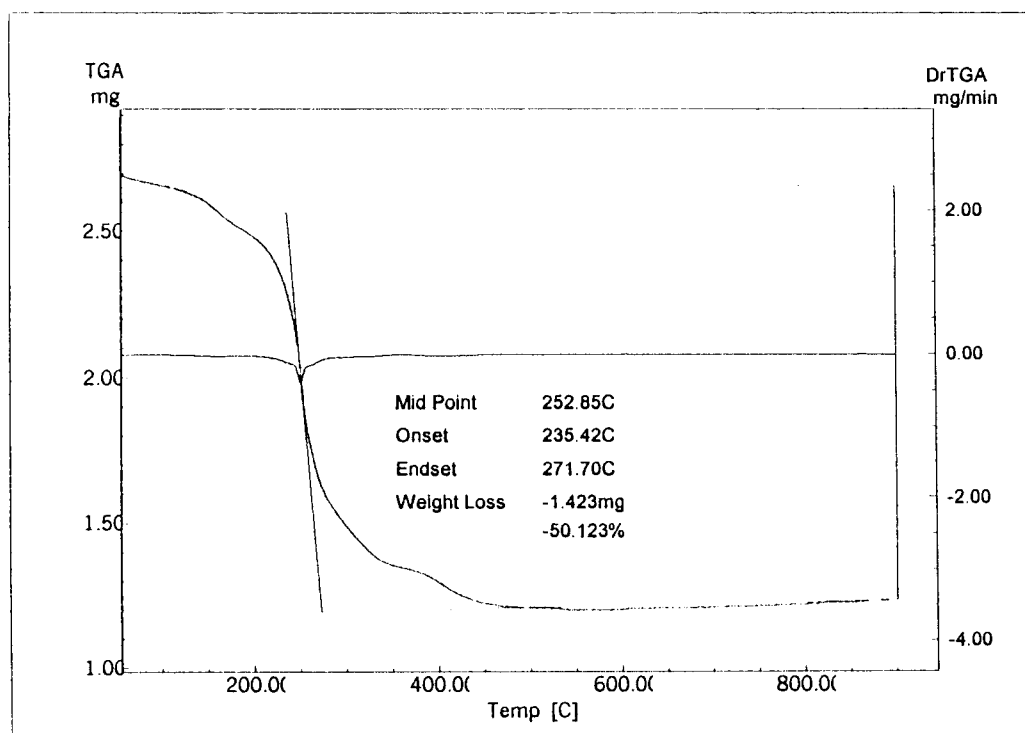


Figura 28: Curva TG/DTG da amostra 07, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 2,839 mg

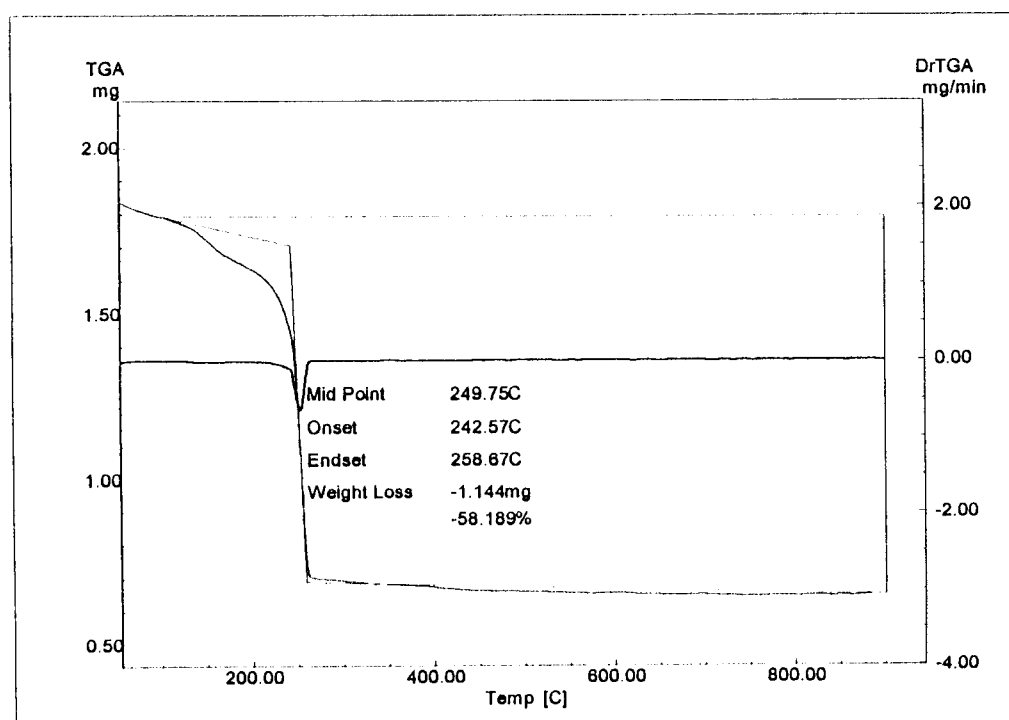


Figura 28: Curva TG/DTG da amostra 08, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 1,966 mg

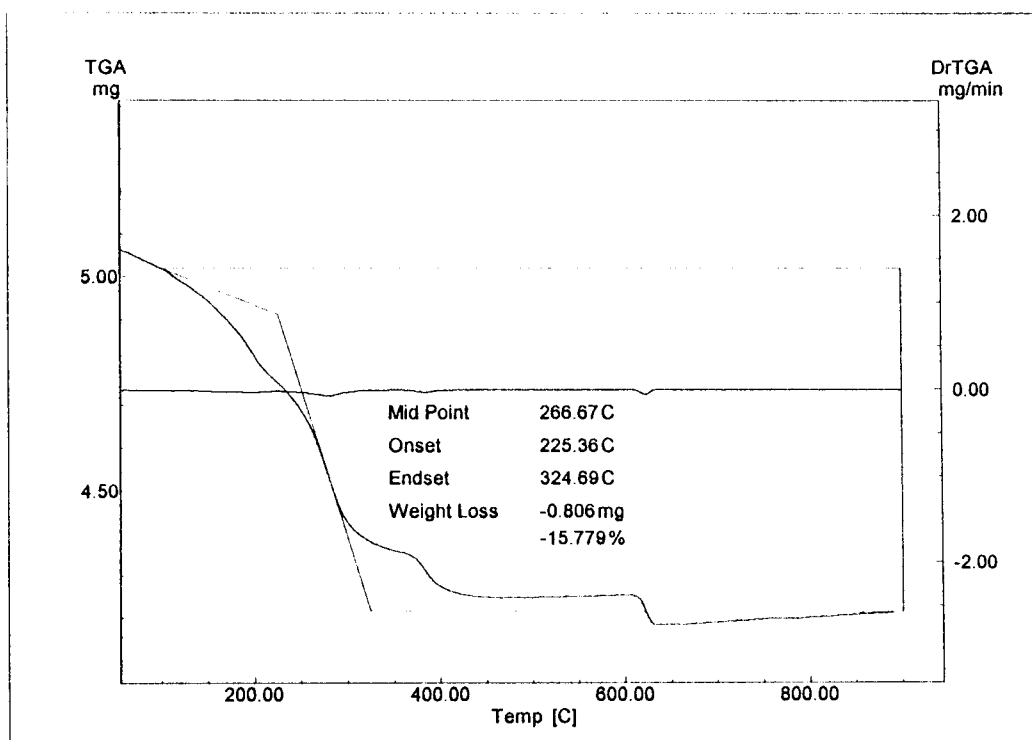


Figura 26: Curva TG/DTG da amostra 09, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 5,108 mg

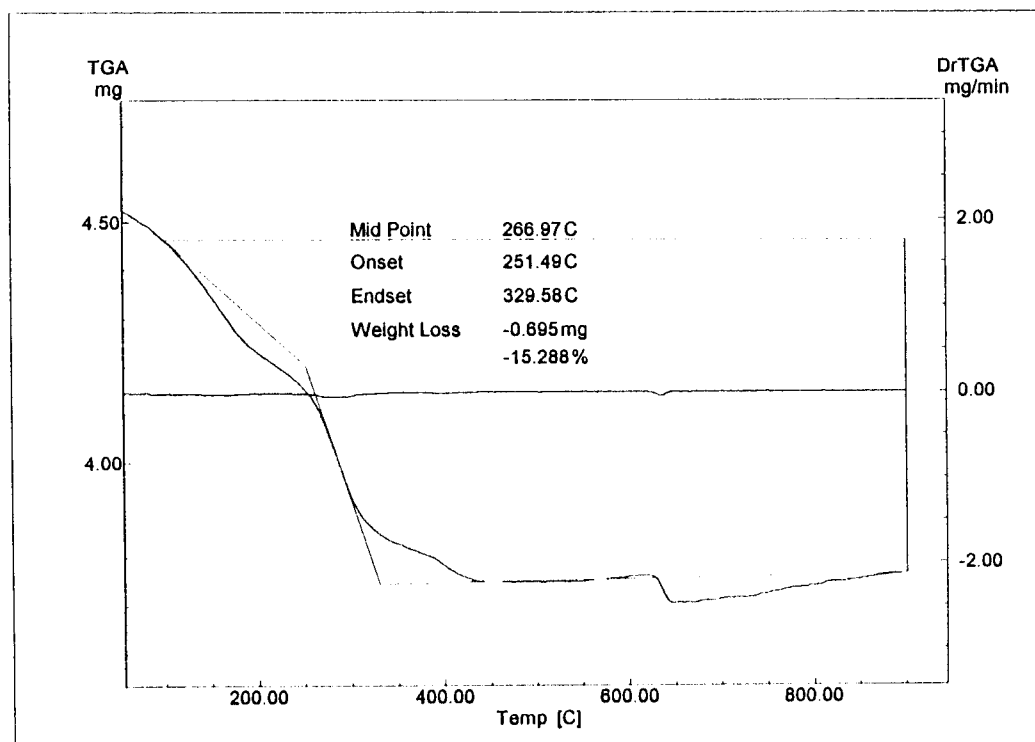


Figura 27: Curva TG/DTG da amostra 10, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 4,546 mg

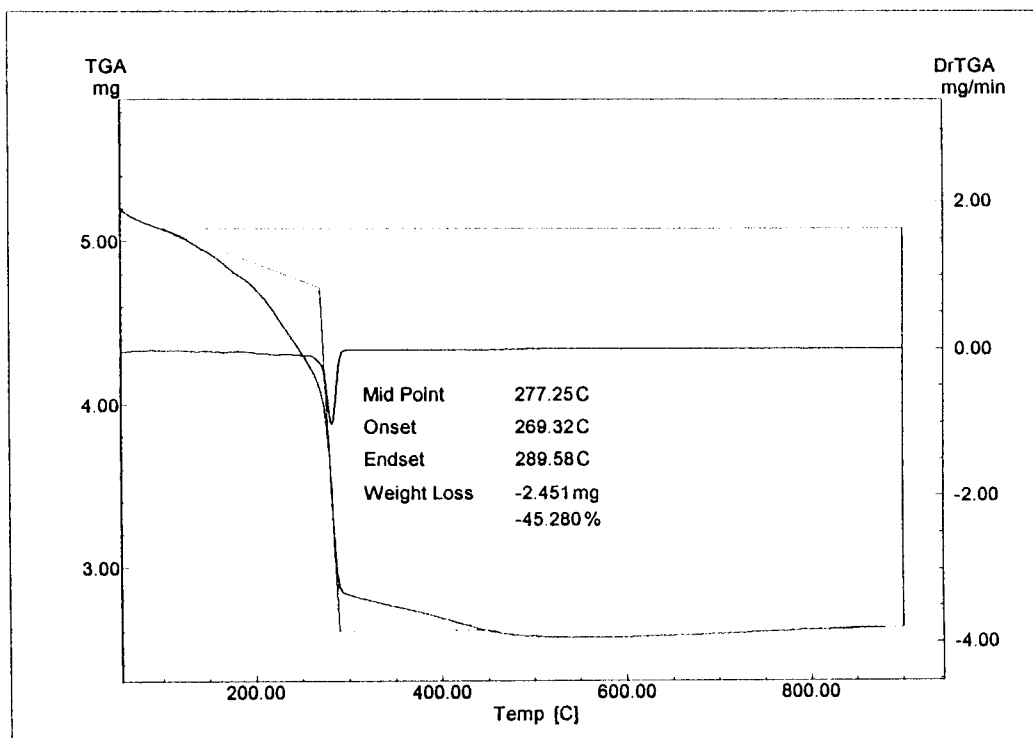


Figura 28: Curva TG/DTG da amostra 11, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 5,413 mg

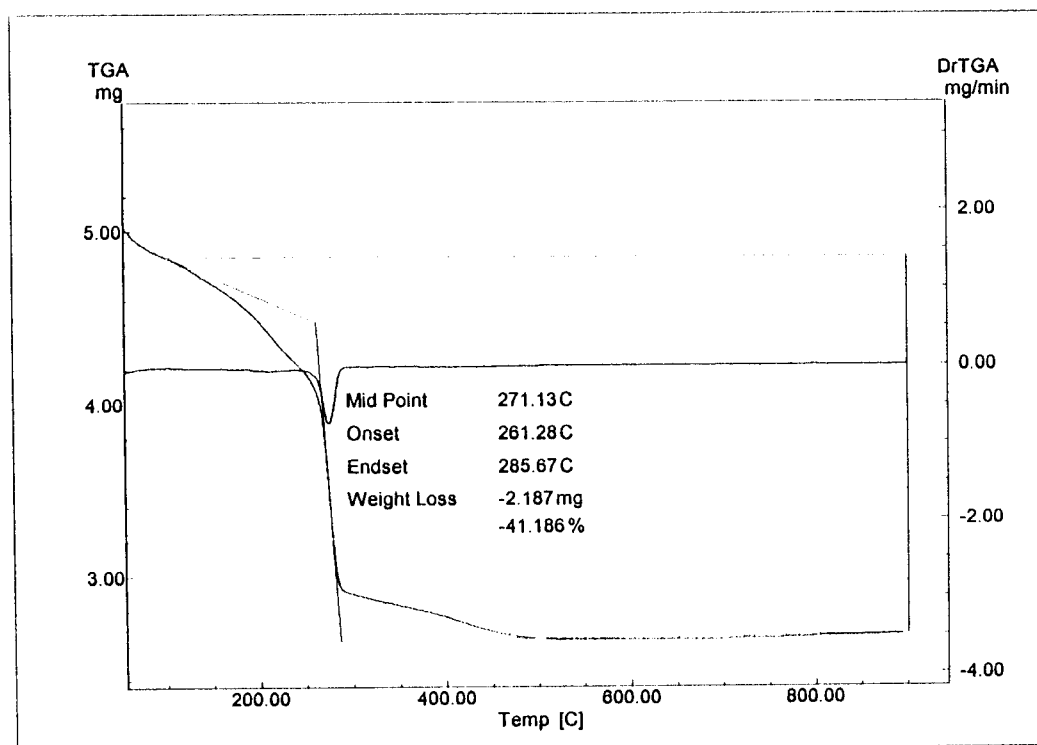
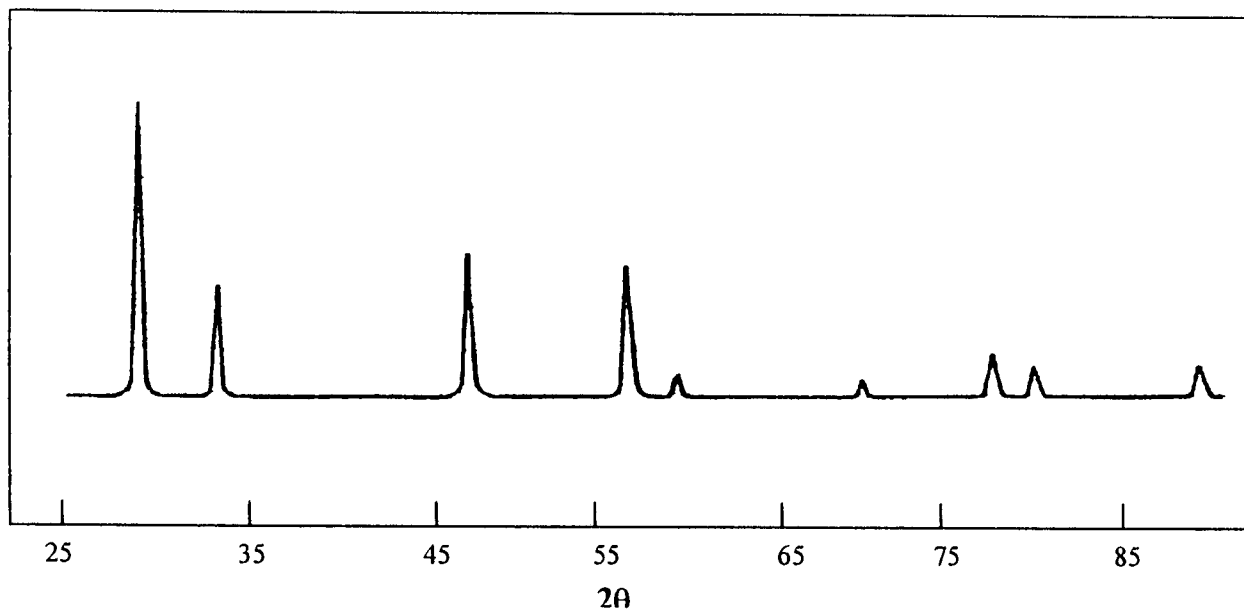
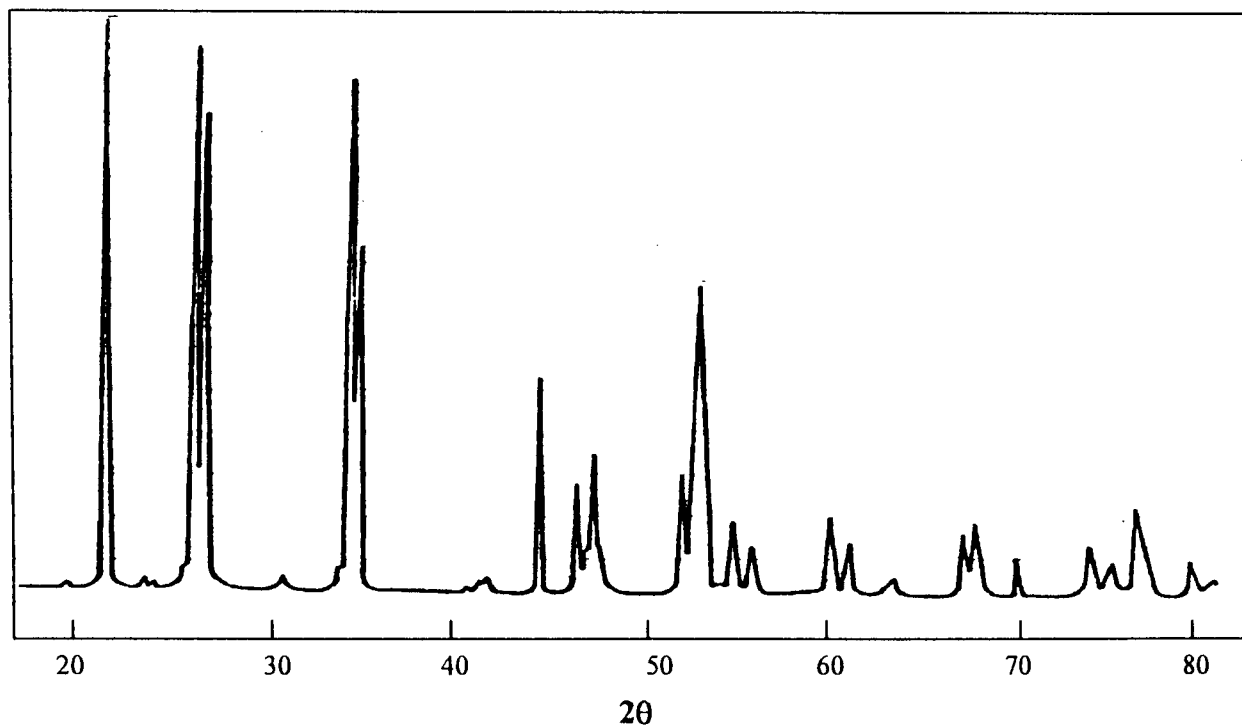


Figura 29: Curva TG/DTG da amostra 12, aquecimento 10°C/min., sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50mL/min.), massa da amostra = 5,310 mg

ANEXO II – (DIFRAÇÃO DE RAIOS-X)

Figura 30 – Difratoograma ThO₂Figura 31 – Difratoograma U₃O₈

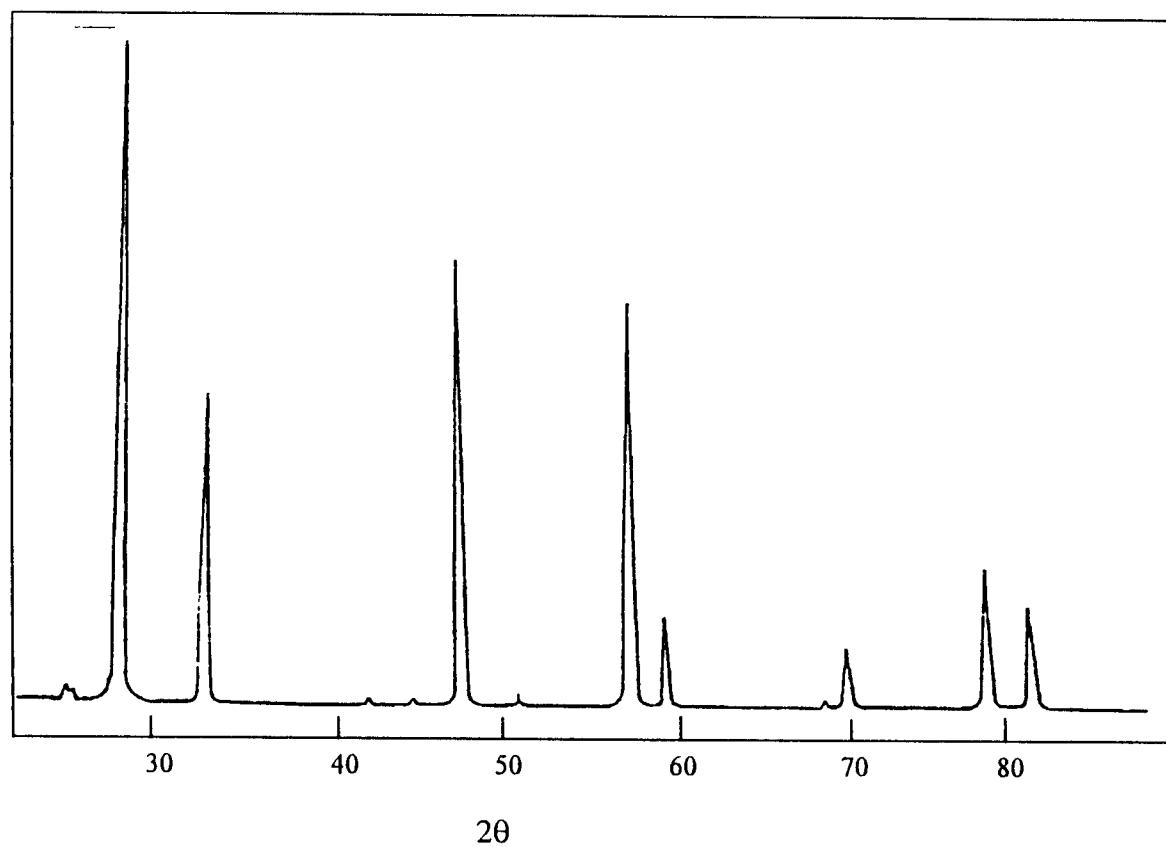


Figura 32 – Difratoograma da mistura U_3O_8 e ThO_2

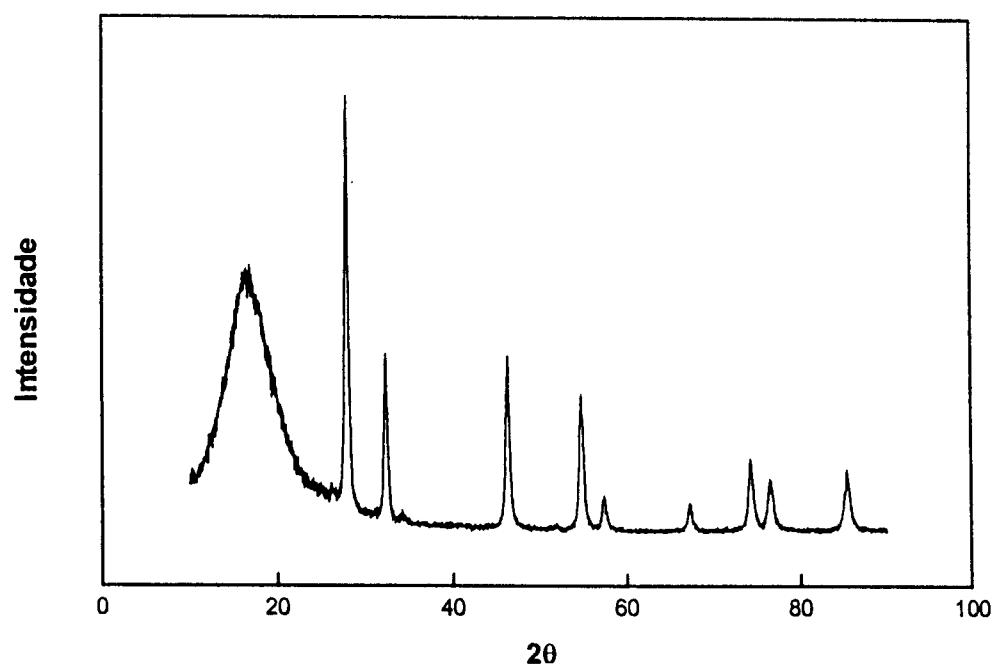


Figura 33: Difração de R-X da amostra 01

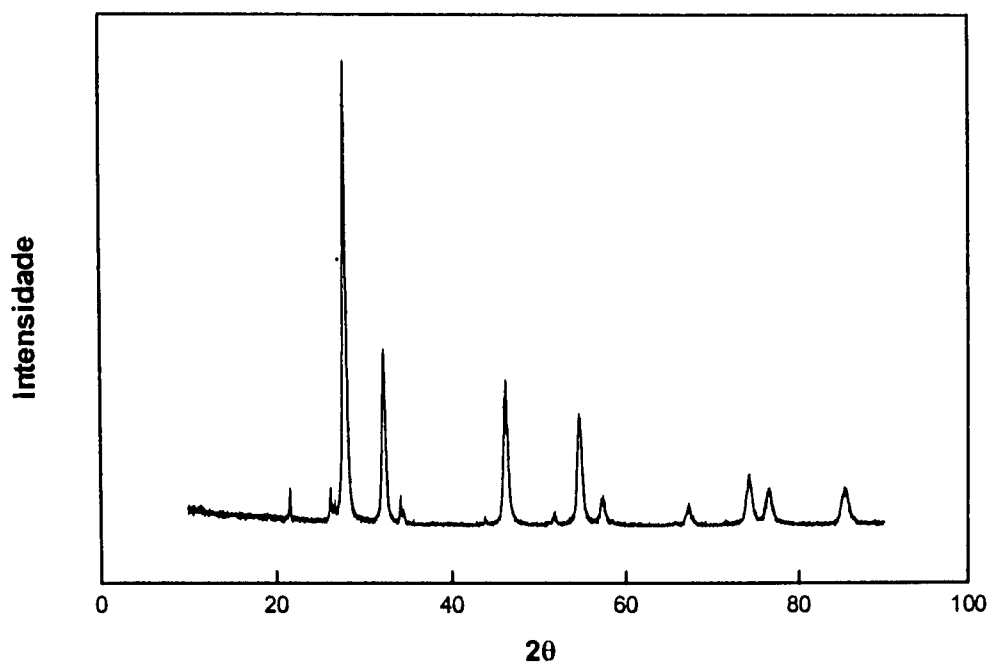


Figura 34: Difração de R-X da amostra 02

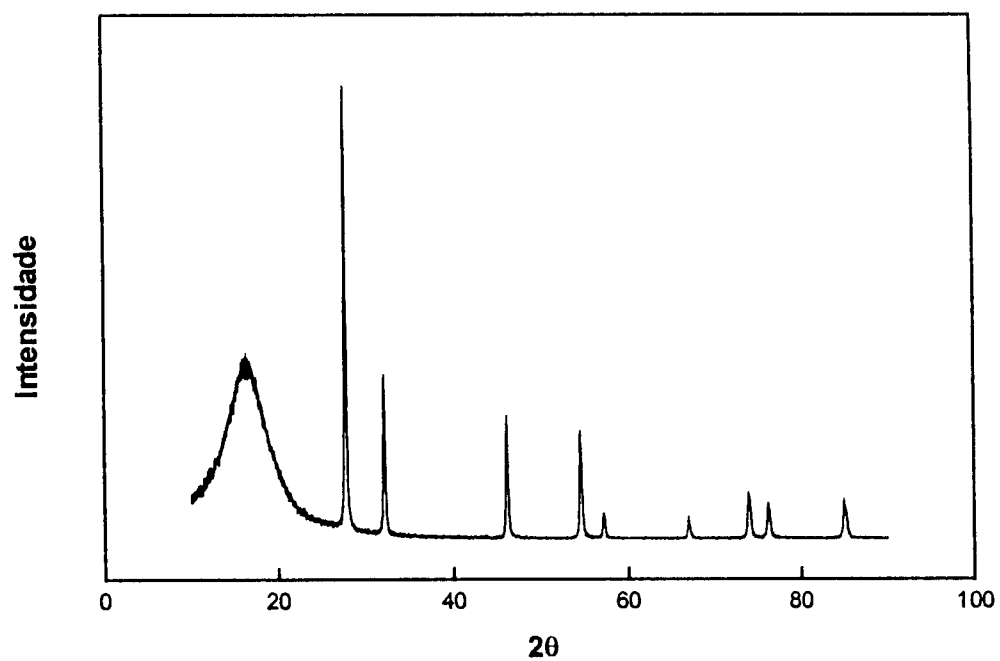


Figura 35 – Difração de R-X da amostra 03

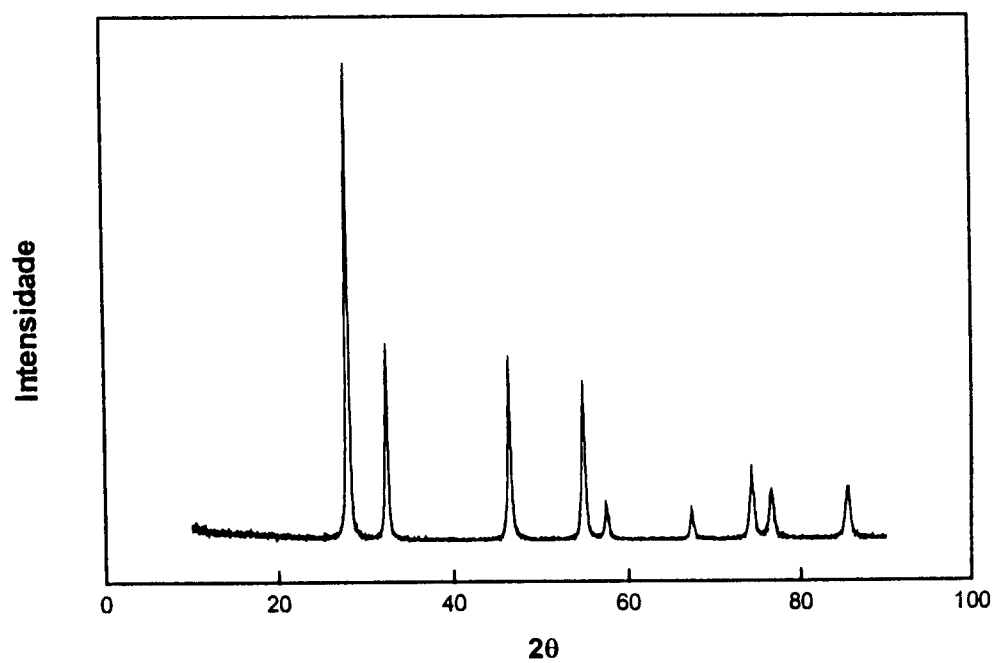


Figura 36 – Difração de R-X da amostra 04

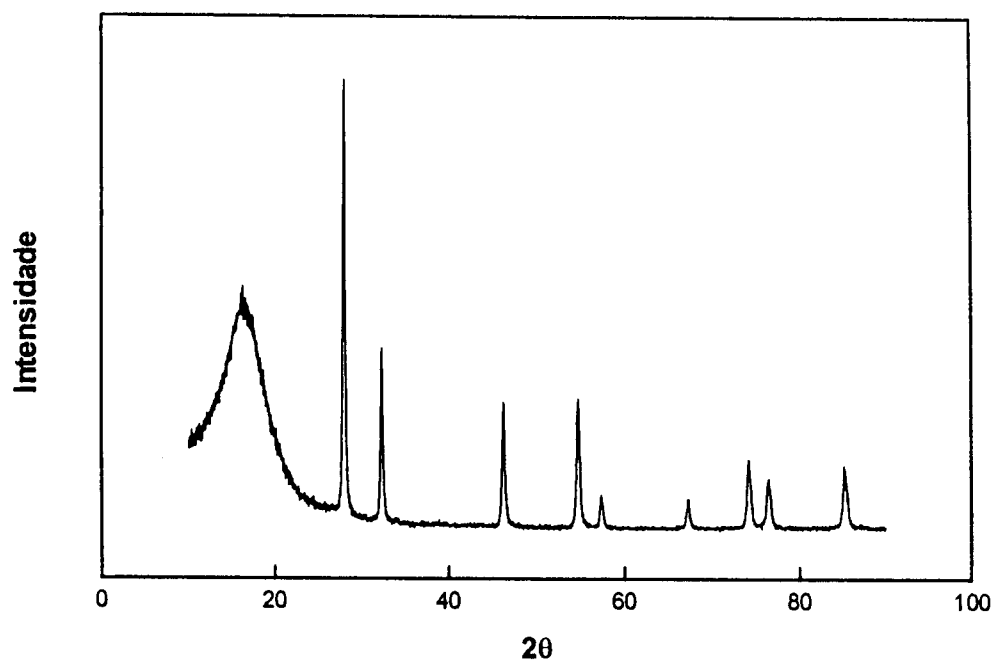


Figura 37 – Difração de R-X da amostra 05

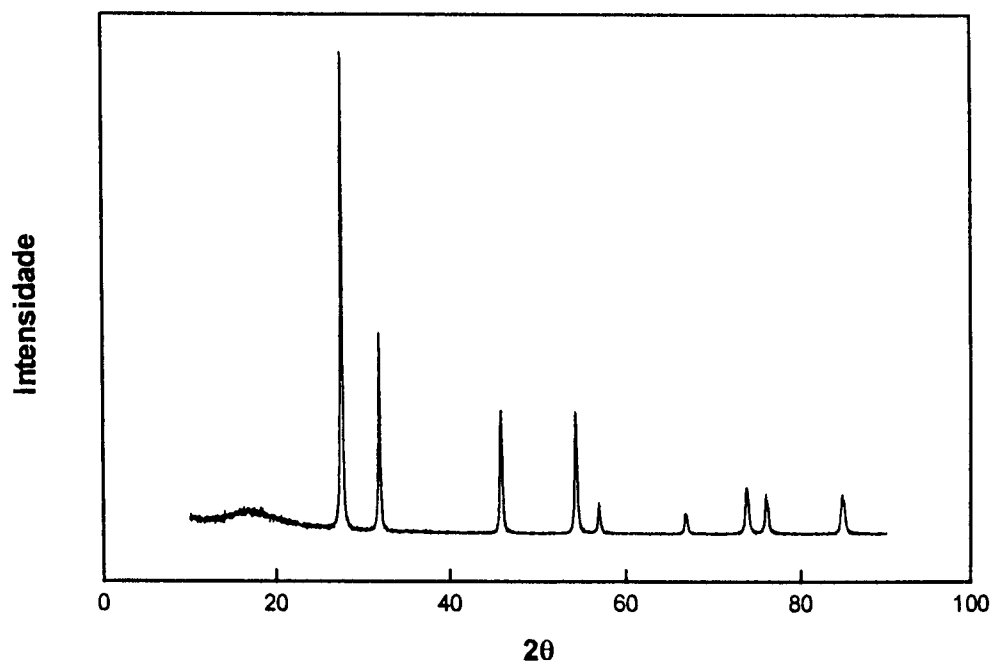


Figura 38 – Difração de R-X da amostra 06

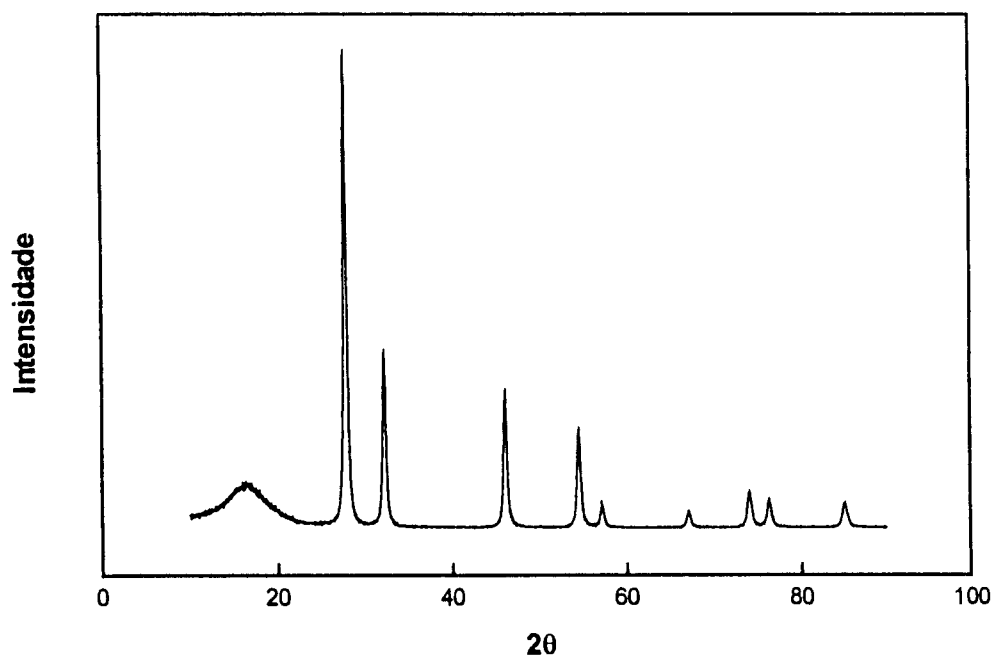


Figura 39 – Difração de R-X da amostra 07

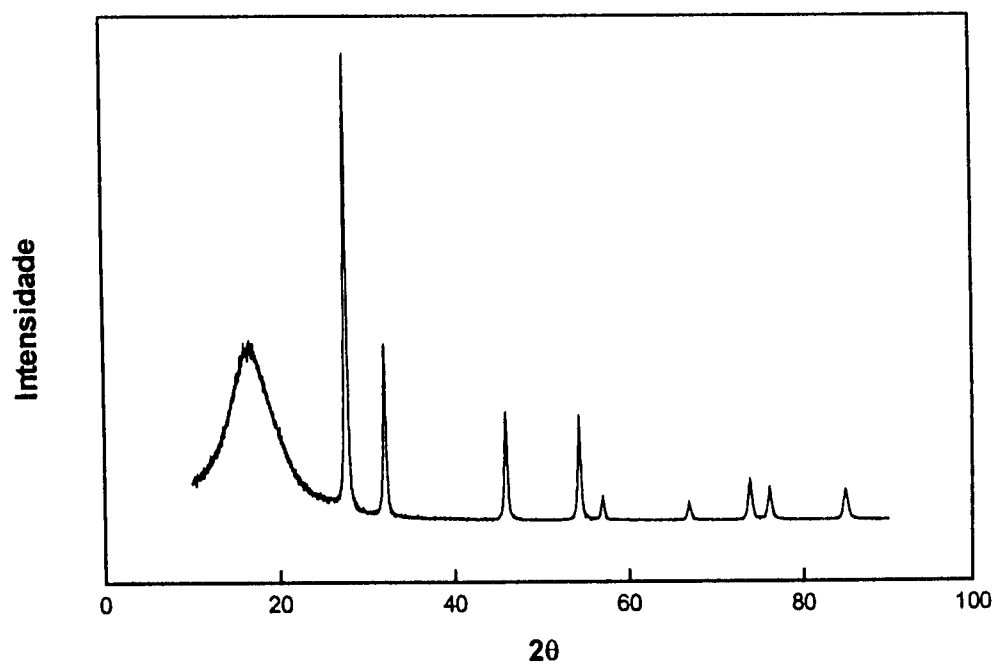


Figura 40 – Difração de R-X da amostra 08

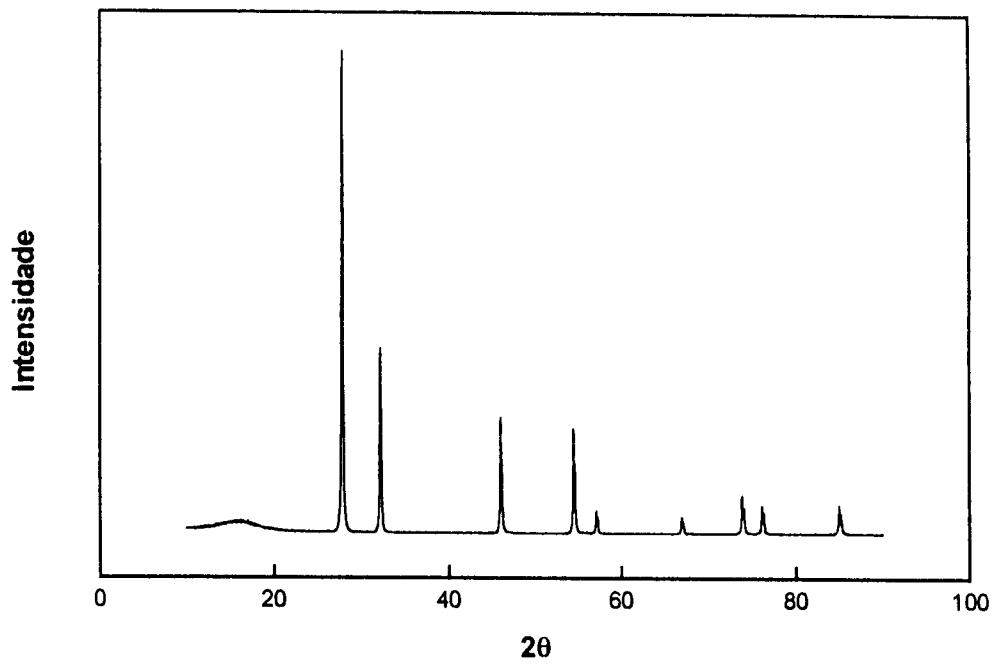


Figura 41 – Difração de R-X da amostra 09

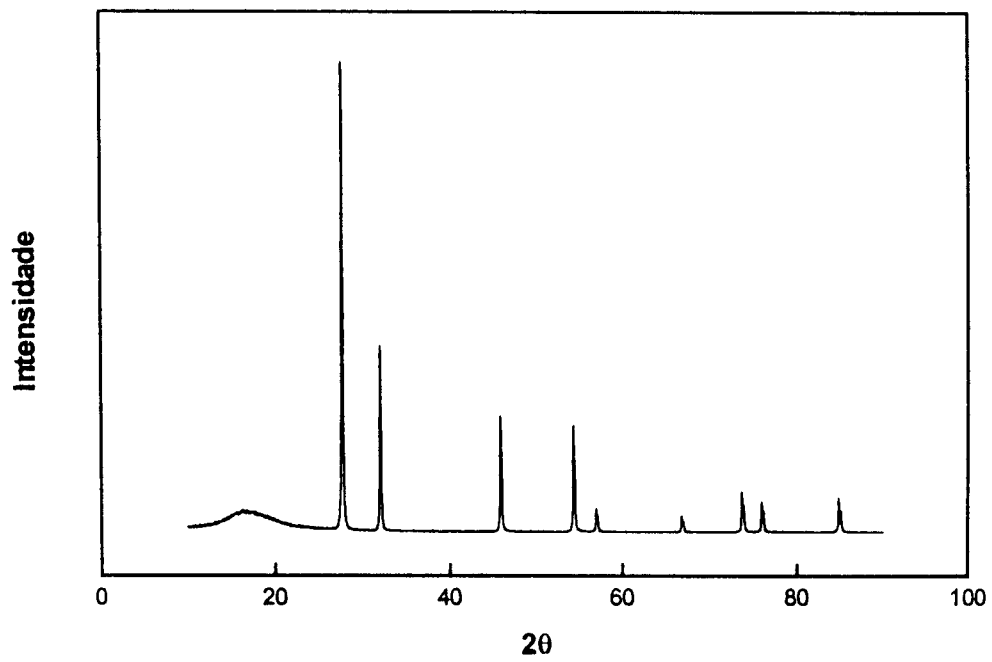


Figura 42– Difração de R-X da amostra 10

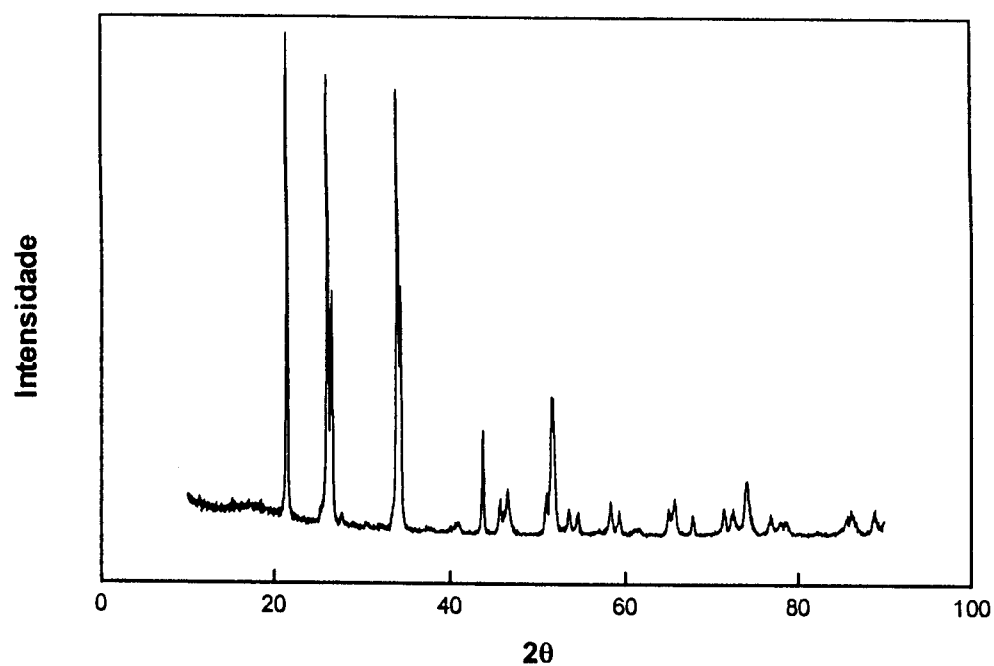


Figura 43 – Difração de R-X da amostra 11

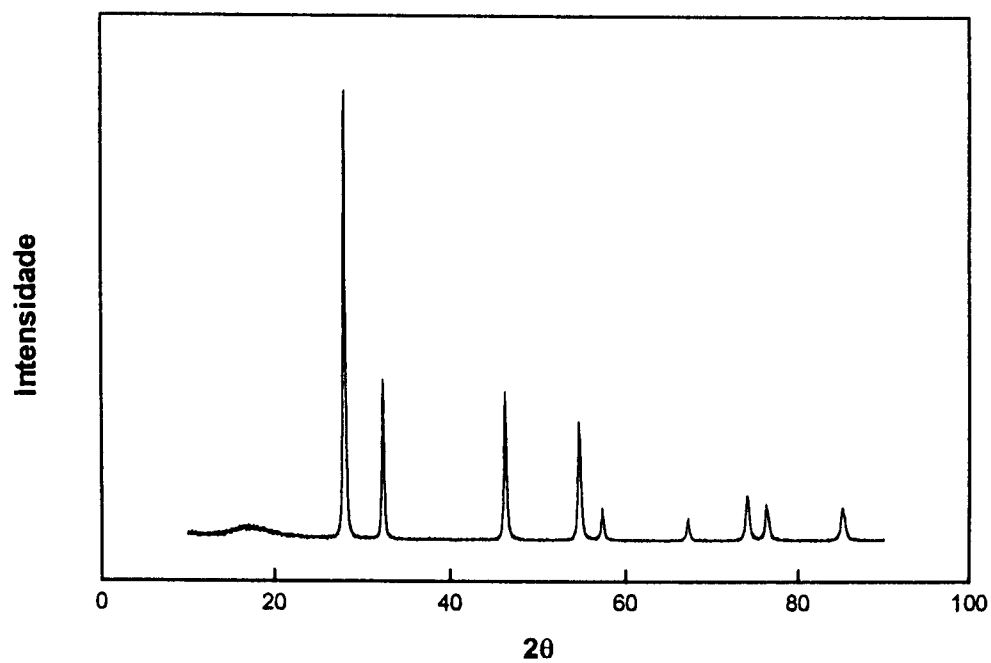


Figura 44 – Difração de R-X da amostra 12

ANEXO III - (MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA)

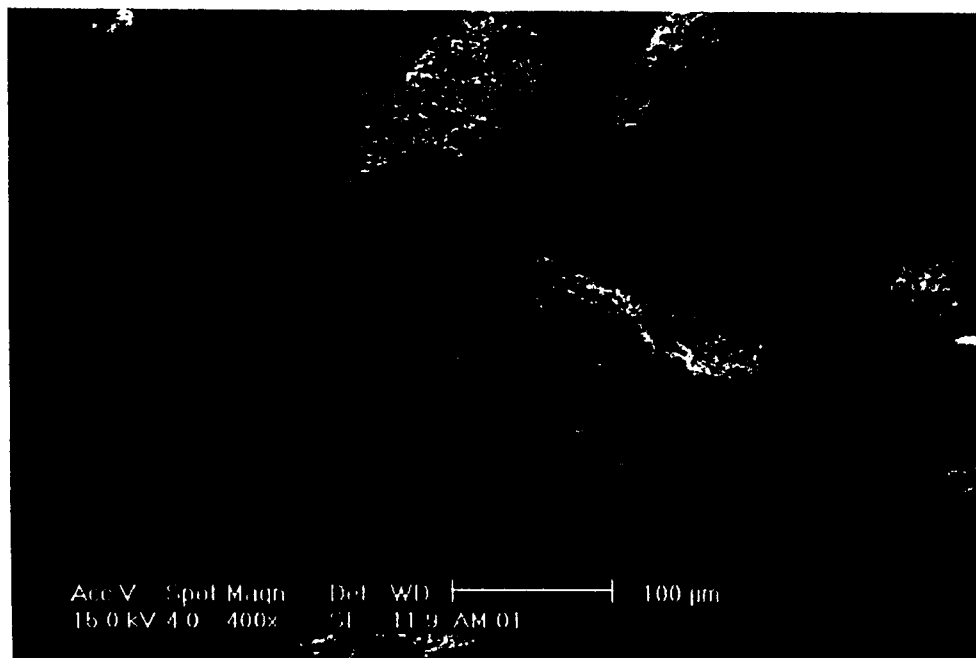


Figura 45. : MEV da amostra 01

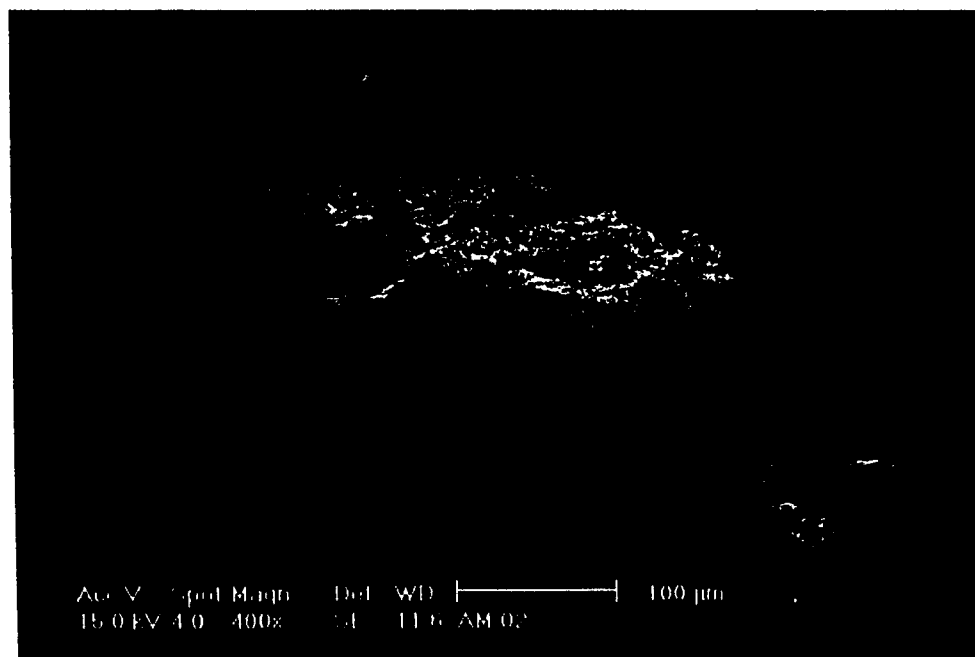


Figura 46 : MEV da amostra 02

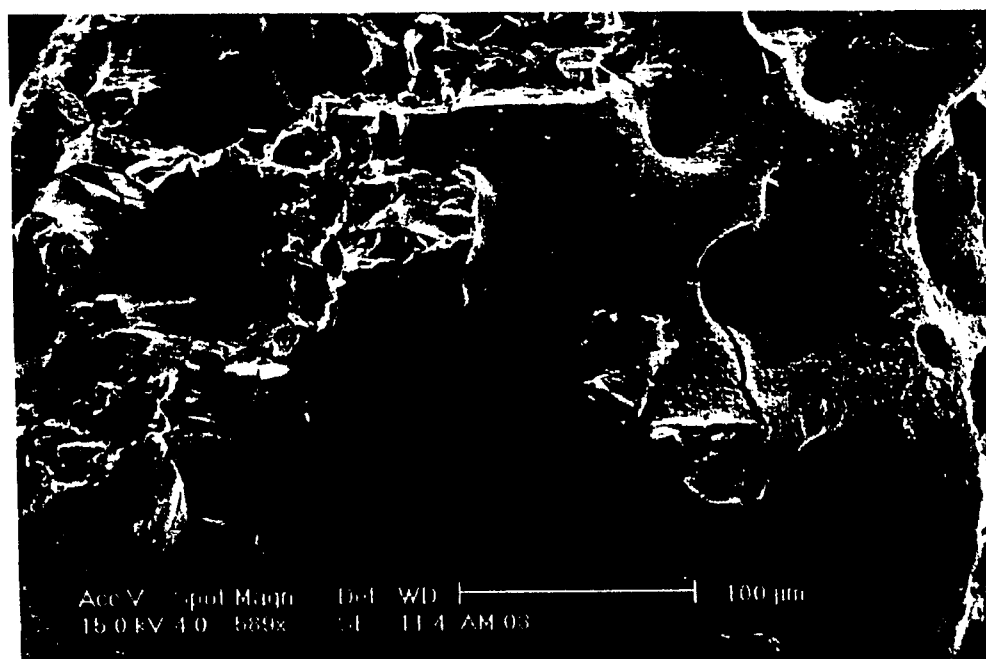


Figura 47 : MEV da amostra 03

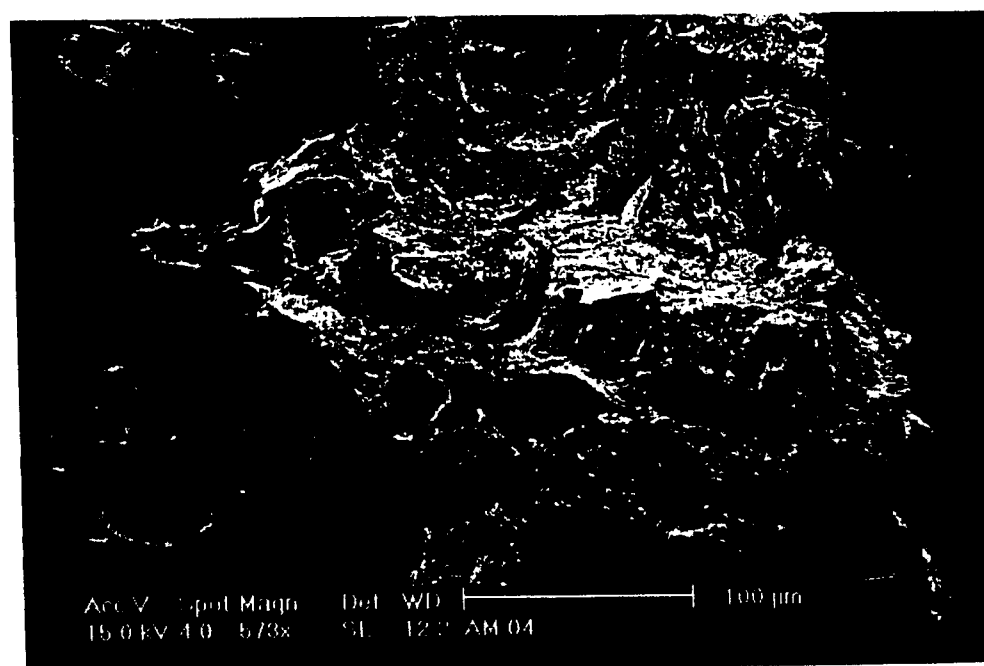


Figura 48: MEV da amostra 04

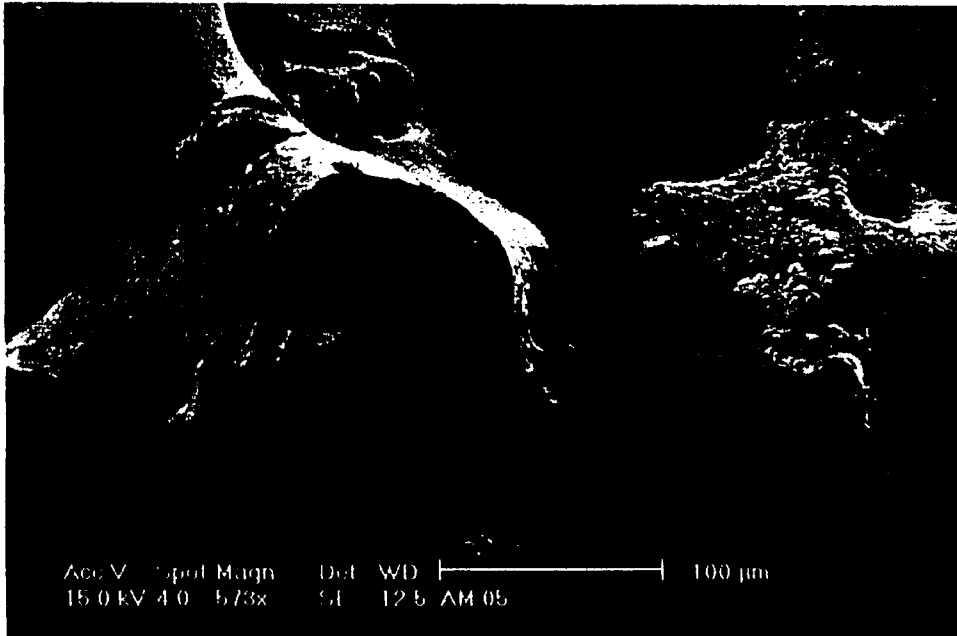


Figura 49 : MEV da amostra 05

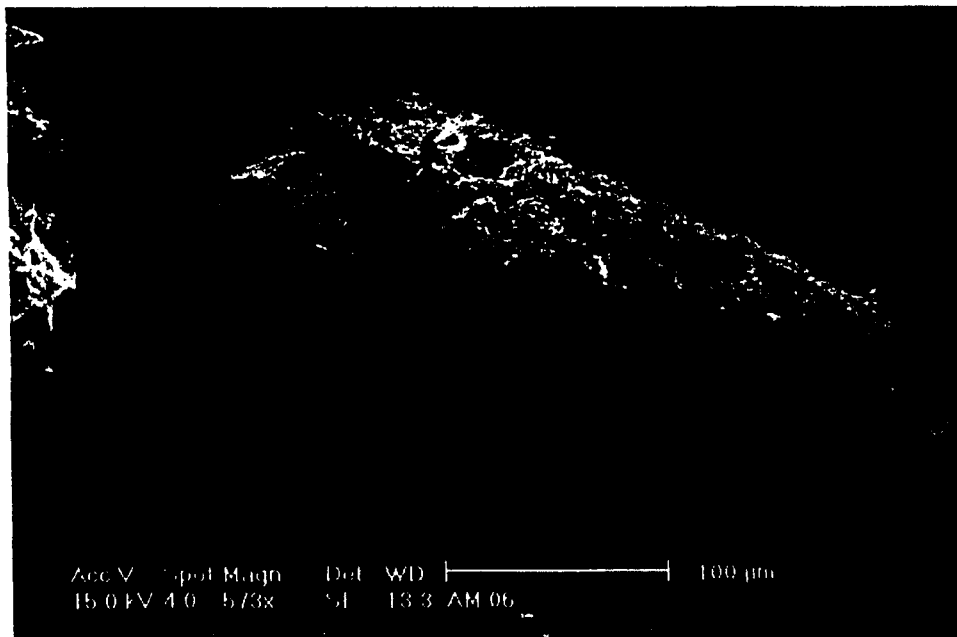


Figura 50 : MEV da amostra 06

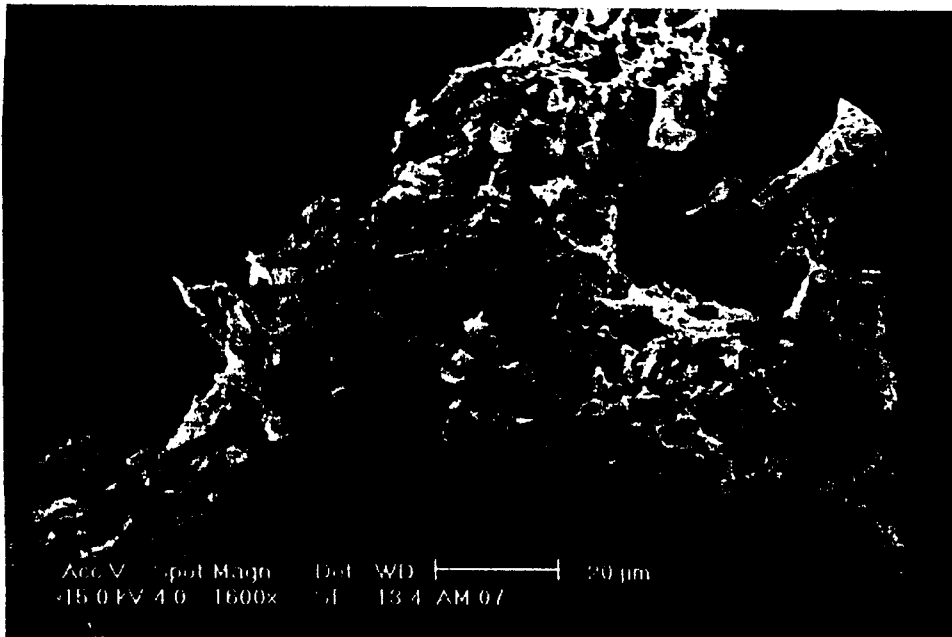


Figura 51 : MEV da amostra 07

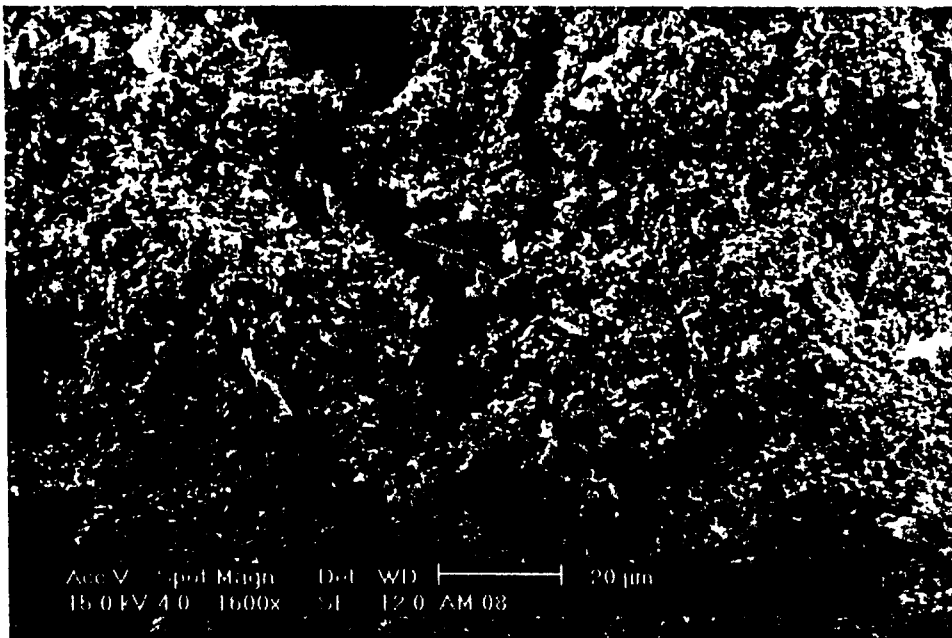


Figura 52 : MEV da amostra 08

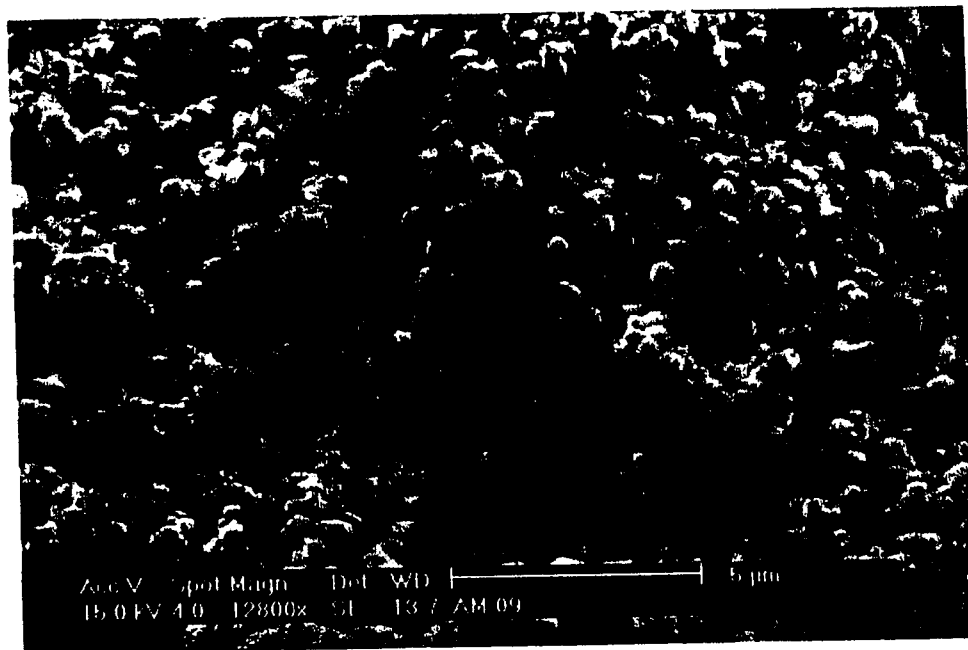


Figura 53 : MEV da amostra 09

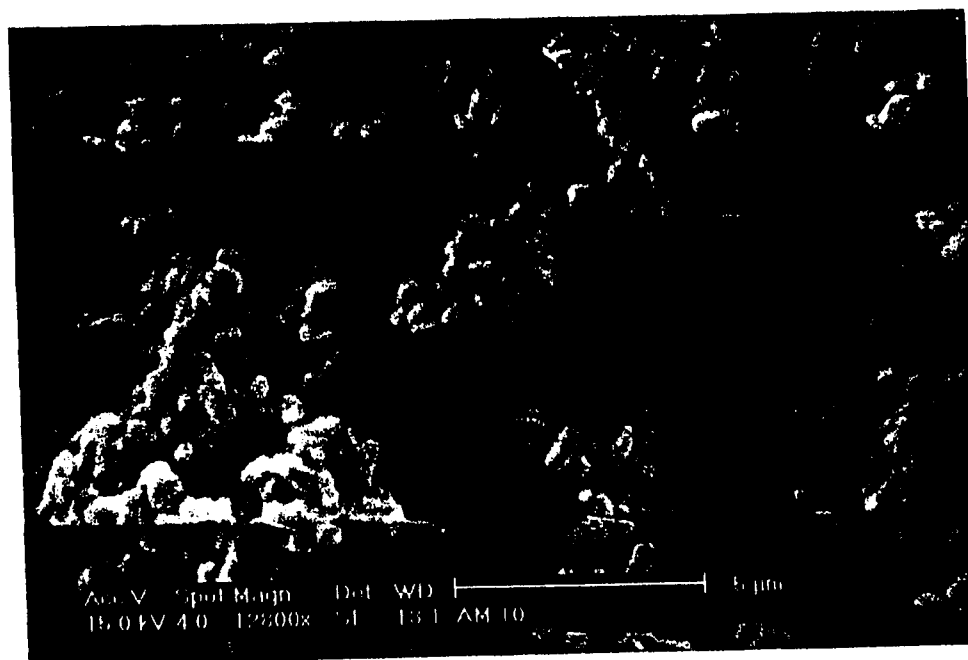


Figura 54 : MEV da amostra 10



Figura 55 : MEV da amostra 11

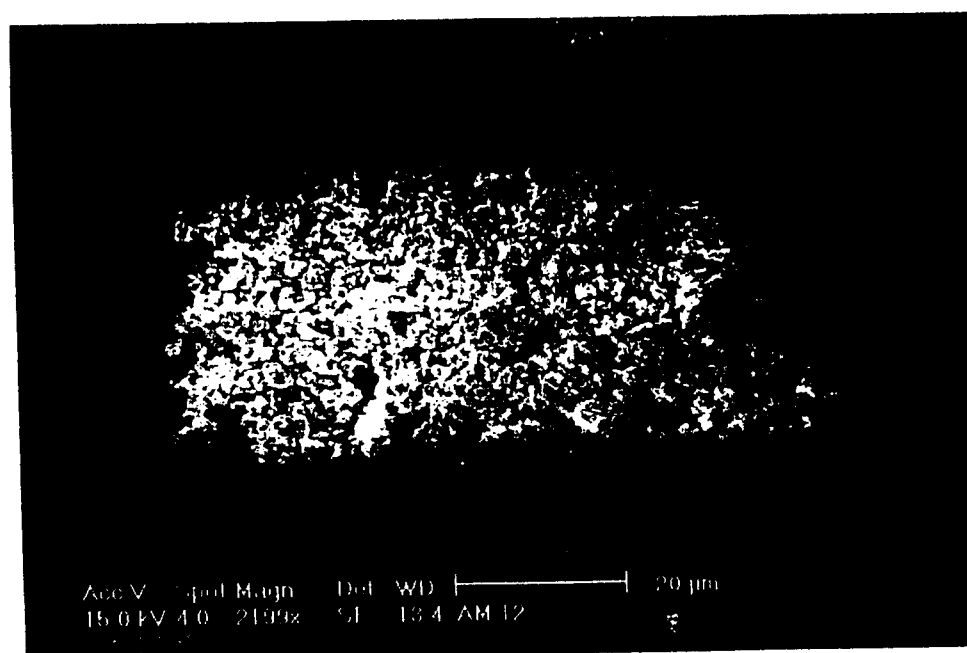


Figura 56 : MEV da amostra 12

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEONARDOS, O.H.; Devemos Industrializar no Brasil os minérios de metais raros. *Min. Met.* v.14 , n.83 , p.137-140 , 1950.
2. GENTILE, E.F., FIGUEIREDO FILHO, P.M. ; In : ABM-PROJETO DIAGNÓSTICO – São Paulo, 1996.
3. JAYARAM, K.M.V. ; An overview of world thorium resources, incentives for further exploration and forecast thorium requirements in the near future. Vienna,1985 (IAEA – TECDOC – 412)
4. HELENE, M.E.M. ; In: Simpósio de meio ambiente da USP, São Paulo, 1988.
5. FRANÇA JR,J.M.;*Usina Piloto de Purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica.*São Paulo : 1972 (IEA-Pub-277)
6. HARRIGTON, C.D.; RUEHLE, A.E. ; *Uranium production technology*, Princeton, N.J. Van Nostrand, 1959.
7. FORTHMANN,R.; BLASS,G. ; Fabrication of uranium plutonium oxide microspheres by the hydrolysis process, *J. Nucl. Mat.* , v.64 , p.275 , 1977.
8. MATTHEWS, R. B. ; Thoria sol-gel process, Pinawa, MB : Whiteshell Nuclear Research Establishment, Oct. 1978 (ROE 1LO)

9. HERMANS, M.E.A. ; SLOOFEN, H.S.G. ; Preparation of UO₂ and ThO₂ powders in the subsieve range. In : INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 3. , August 31 – September 9, 1964, Geneva. *Proceedings...* UNITED NATIONS PUBLICATION, New York, 1965.
10. BULTMAN, J.H.; KRUIJF, W.J.M. ; *Evaluation of thorium based nuclear fuel reactor physics*, Petten : Netherlands Energy Research Foundation, Fev. 1995 (ECN-R-94-031)
11. SRINIVASAN, M. ; KIMURA, I. ; In : PROCEEDINGS ON THE INDO-JAPANESE SEMINAR. *Proceedings...* Bombay, India, 1990.
12. BALASUBRAMANIAN, G. R. ; Transportation, handling and proceeding of irradiated thorium rods. Kalpakkan, IGEAR, 1992.
13. GERMAN-BRAZILIAN COOPERATION IN SCIENTIFIC RESEARCH AND TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT. *Program of research and development on the the thorium utilization in PWRS* : Final Report (1979-1988). Juelich kernforschungsanlage Juelich GmbH, 1988 (Juel-Spez-488)
14. LUNG, M. ; GREMM, O. ; Perspectives of the thorium fuel cycle, *Nucl. Eng. Des.*, v.180, 1998.
15. BOWMAN et. al. Nuclear energy generation and waste transmutation using an accelerator-driven intense thermal neutron source. In : *Nucl. Instrum. Methods phys. Res.*, sect. A, v.320, 1992.
16. FURUKAWA, K. et. al. Thorium molten salt nuclear energy synergetics. *J. Nucl. Sci. Technol.* v.27, n.12, 1990.

17. LANDEYRO, P.A., GUIDOTTI, M. ; Accelerator-driven systems, their applications to the incineration of long-lived radioactive waste, Rome, ENEA, 1997.
18. RUBBIA, C. et.al. Conceptual design of a fast neutron operated high power energy amplifier. Geneva, 1995 (CERN/AT/95-44(ET))
19. RADKOWSKY, A. , GALPERIN, A. The non proliferative light water thorium reactor : A new approach to light water reactor core technology. *Nucl. Technol.* v.124, 1998.
20. SATO, I.M. ***Determinação de urânio e tório por fluorescência de raios-X em minérios e derivados.*** São Paulo : 1978. Tese(Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
21. CORRÊA, F. ***Utilização de tório em reatores tipo PWR.*** São Paulo : 1976. Tese (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
22. KOSAKA, N. ***Estudo da viabilidade neutrônica de um conjunto subcrítico de tório.*** São Paulo : 1976. Tese (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
23. FAIA, A.J.G. ***Avaliação neutrônica de blankets de tório metálico em reatores rápidos refrigerados por gás.*** São Paulo : 1975. Tese (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
24. FREEMAN, L.B. et.al. Physics experiments and lifetimes performance of the light water breeder reactor, *Nucl.Sci.Eng.* , v.102, n.341, 1989.
25. MACIEL, A.C.; CRUZ , P.R. ***Perfil analítico do urânio*** , Rio de Janeiro:DNPM , 1973 (Bol. 27)

26. MACIEL, A.C.; CRUZ, P.R. *Perfil analítico do tório e terras raras*. Rio de Janeiro : DNPM, 1973 (Bol.28)
27. SALERNO, P. et.al. In: SOUTH-EAST CONGRESS ON IMAGINATIVE ENGINEERING THROUGH EDUCATION AND EXPERIENCE, Williamsburg, 1977.
28. ISRAEL, S. et.al. COMPTE-RENDUE DE MISSION, Club Microondes, Estados Unidos, 1981
29. CHEVILLON, G. In: COLOQUE SUR LES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES HAUTES-FREQUENCES ET DES MICROONDES. Lyon, 1977.
30. BOUTEVILLE, A. *Rev. Gén. Electr.* v.11, p.834, 1981
31. FIX, S. *Elastom.* v.112, p.38, 1980
32. KINGSTON, H.M.; JASSIE, L.B. Introduction to microwave sample preparation. *American Chemical Society*, Washington DC : 1988
33. GIGUERE, R.J. et.al. *Tetr. Lett.* v.27, 1986
34. GEDYE, R.N. et.al. *Tetr. Lett.* v.27, 1986
35. WHITTAKER, A.G.; MINGOS, D.M.P. *J.Microw. Power Electromag.Energ.* v. 29, 1994.
36. PETERSON, E.R. In: MICROWAVE SYMPOSIUM, 28. July 11-14, 1993, Montreal. *Proceedings...[s.l. : s.n.]*

37. AQUINO, A.R. et.al. Obtenção de cristais de nitrato de tório utilizando microondas como fonte de aquecimento. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP, 14. , 1989, São Paulo. **Anais...** São Paulo, SP: ACIESP, 1989(Publicação ACIESP, 68).
38. FURLAN NETO, A. et.al. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CERÂMICA, 39. 10-13 Junho de 1995, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo, SP: Associação Brasileira de Cerâmica, 1995.
39. GENOVA, L.A. et.al. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 9. , 9 a 12 de dez., 1990. Águas de São Pedro. **Anais...** São Paulo, SP: IPEN, UFSCAR, 1990.
40. FLORÊNCIO, O. ; PENATTI, G.D., In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 5. **Anais...** Porto Alegre, RS, 1982.
41. MARTINES, M.A.V.; et. al. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 34. **Anais...** Blumenau, SC, 1990.
42. BOERO, N. et. al. **Ultrasound appliance in the obtention of uranium oxides** Orlando, Fl. American Nuclear Society, 1977.
43. LIMA, N.B. **Estudo da formação de solução sólida de (U,Th)O₂ por difração de raios-X** São Paulo : 1982. Tese(Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
44. MATOS, J.R. **Análise térmica : Potencialidades e Versatilidade.** São Paulo : 1998 – Livre docência – Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
45. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES . **Determinação do teor de urânio total em compostos de urânio por gravimetria.** São Paulo [s.d.] (Procedimento IPEN QI-041)

46. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Determinação espectrográfica de impurezas em urânio e seus compostos. São Paulo [s.d.] (Procedimento IPEN QI-001)
47. BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H.W. ; *Nuclear Chemical Engineering* 2.ed. New York, NY: McGraw-Hill , 1981.
48. CUTHBERTH, F.L. *Thorium Production Technology*,
Reading, Mass: Addison-Wesley, 1958.
49. SOL-GEL PROCESS FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS. In: PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS HELD IN VIENNA, 6-10 may 1968. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1968
50. IKUTA, A. *Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear. Estudo do sistema $Th(NO_3)_4-HNO_3-NaNO_3-TBP$ -Varsol.* São Paulo: 1976. Tese (Mestrado)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
51. SANTOS, W.R. *Preparação de microesferas de alumina por processo hidrolítico. Aplicação como trocador inorgânico em cromatografia de coluna.* São Paulo : 1981. Tese (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
52. RODRIGUES, J.A.; AQUINO, A.R.; ZACHARIAS, M.A.; ROCHA, S.M.R. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 30. 1990, Rio de Janeiro. *Anais...* [s.d.; s.l.]
53. RODRIGUES, J.A.; AQUINO, A.R.; ZACHARIAS, M.A.; ROCHA, S.M.R. ; Preparação de microesferas de alumina pelo processo sol-gel : Relação entre o teor de reagentes e suas propriedades. *Eclét. Quim.* v.15 , 1990.

54. AQUINO, A.R.; ROCHA, S.M.R.; MENDES, A.C.N. Preparação de microesferas de óxidos mistos, urânio-gadolínio, urânio-cério, urânio-lantânio pelo processo sol-gel. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 5. 1994, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, RJ: ABEN, 1994.
55. NAKAMURA, A.T.; GOMES, R.P.; SANTOS, G.R.T.; LAINETTI, P.E. Desenvolvimento de óxidos mistos utilizando-se microesferas obtidas via sol-gel. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 5. 1994, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, RJ: ABEN, 1994.
56. SOUZA JR., P.T.; ABRÃO, A. Caracterização e estabilidade térmica de peróxidos de urânio por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. *Anais Assoc. Bras. Quim.* v.33, 1982.
57. AQUINO, A.R.; MYIANO, M.H.; MATOS, J.R. Comportamento térmico de diferentes clínqueres em temperaturas superiores a 1000 °C . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 1. 1998, Poços de Caldas. *Anais...* Poços de Caldas, MG:CBATC, 1998.
58. DELLAMANO, J.C. et.al. Introdução a gerência de rejeitos radioativos. São Paulo : IPEN/SP , 1999. (Apostila)