

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

Jamil Mahmoud Said Ayoub, Bertha Floh de Araújo e Afonso Rodrigues de Aquino

jmsayoub@net.ipen.br, bfloh@net.ipen.br e araquino@net.ipen.br

Diretoria de Materiais – M – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049 – Pinheiros – São Paulo – SP – Brasil – CEP 05422-970

ABSTRACT

An evaluation of different ways of obtaining (Th-U) O_2 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.

Key Words : mixed oxide fuels, uranium dioxide, thorium oxides, coprecipitation, homogeneous mixtures, sol-gel process, ultrasonic waves, microwave heating, drying, fuel cycle

I. 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 da propriedade de poderem ser convertidos em núclídeos físséis, o Pu-239 e o U-233, respectivamente, dentro de um reator. O U-235 é o único núclídeo 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^[1].

As duas cadeias são muito semelhantes, diferindo, principalmente, quanto à meia-vida dos precursores do combustível convertido. O precursor do U-233, o 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 núclídeo até poderia ser omitido da cadeia.

Há inúmeras semelhanças nas propriedades nucleares dos principais núclídeos 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 porquê 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.

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^[2].

Portanto, com todos os desenvolvimentos realizados, e especialmente com as novas tecnologias da utilização de aceleradores^[3] 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.

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

II. OBJETIVO

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.

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

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.

A densidade foi obtida com a técnica de picnometria de hélio usando equipamento modelo 130S da Micrometrics.

A área específica foi obtida com o método BET, em um medidor modelo AREAMETER II da Ströhlein.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 1: 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

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.

Todos os ensaios de análise térmica foram realizados em cadinhos de platina onde as amostras foram submetidas a taxa de aquecimento de 10° C/min em atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL/min até a temperatura de 900 °C usando o equipamento TGA-50 da Shimadzu. Comparando as perdas de massa entre 100 e 900 °C, apresentadas na tabela 1, pode-se fazer as seguintes observações:

- 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.

- 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.

- 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 UO₃.xH₂O.yNH₃ 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.

- 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.

TABELA 2 : 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/calцинаção. 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 2 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 densidades finais dos óxidos binários, amostras de 1 à 8, apresentam um valor médio de 9,10 g/cm³ para um desvio padrão de 0,569, os resultados apresentam uma variação máxima de 6,25% em relação ao valor médio.

A densidade teórica^[4] do U₃O₈, de 8,38 g/cm³, não é muito diferente da encontrada para as amostras 9 e 10. No caso do óxido de tório(ThO₂) 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/cm³. 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.

V. 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.

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.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GERMAN-BRAZILIAN COOPERATION IN SCIENTIFIC RESEARCH AND TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT. *Program of research and development on the thorium utilization in PWRS* : Final report (1979-1988). Juelich Kernforschungsanlage Juelich GmbH, 1988 (Juel-Spez-488)
2. LUNG, M. ; GREMM, O. ; Perspectives of the thorium fuel cycle, *Nucl. Eng. Des.* , v.180, 1998.
3. 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
4. BENEDICT, M. ; PIGFORD, T.H. ; LEVI, H.W. ; *Nuclear Chemical Engineering* 2. ed. New York, NY : Mc Graw Hill, 1981