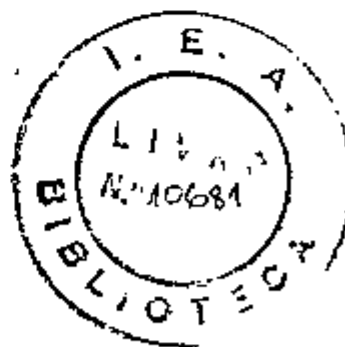


JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI

ESTUDO EXPERIMENTAL DA OBTENÇÃO DE TÓRIO METÁLICO
POR REDUÇÃO DIRETA DE ÓXIDO DE TÓRIO POR METAIS LÍQUIDOS.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Mestre em Engenharia"

Orientador: PROF. DR. THARCISIO DAMY DE SOUZA SANTOS



1970

A meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Tharcísio Damy de Souza Santos, Chefe da Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo e do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, o autor é reconhecidamente grato pela orientação, pelo incentivo e pelo interesse para com o desenvolvimento deste trabalho.

Aos companheiros da Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA, que repetidas vezes deram cobertura ao autor, efetuando tarefas rotineiras a ele confiadas, para que pudesse se dedicar mais efetivamente à elaboração da dissertação.

Aos colegas e amigos Eng. Erberto Francisco Gentile e Eng. Francisco Ambrozio Filho, Eng. Isão Nishioka e Eng. Eduardo Moraes, pela ajuda valiosa que prestaram ao autor, tanto na preparação de micrografias, como na revisão do texto para a datilografia e para a impressão.

Ao Sr. Arioswaldo de Azevedo, assessor técnico da Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA, homem de grande experiência na execução de operações de processos metalúrgicos, o autor agradece a inestimável ajuda prestada, quando da realização das experiências.

Ao Sr. Ronaldo de Menezes, técnico da Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA, deve o autor agradecer pelo paciente trabalho de desenho das figuras que ilustram esta dissertação.

Aos senhores Domingos de Oliveira, Rubens Cima Pezzo e Waldemar Corvello da Silva, técnicos da Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA, e aos senhores Aparecido Ferreira e Nelson Gomes, auxiliares, o autor extende seus agradecimentos pelos serviços complementares que realizaram.

À Srta. Gláucia Maria Jorge Ribeiro, o autor agradece os trabalhos de datilografia e de montagem para a impressão.

Ao Dr. Alcídio Abrão, Chefe da Divisão de Engenharia Química do IEA, e à Dra. Ludmila Federgrun, pesquisadora da citada Divisão, o autor é grato pela realização de numerosas análises químicas.

Ao Professor Marcelo Damy de Souza Santos, o autor agradece a orientação dada no caso específico da construção do medidor de vácuo empregado nas experiências de destilação.

Ao Professor Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, por todas as facilidades proporcionadas tanto para a realização do trabalho, como para a impressão do texto, nas próprias oficinas do IEA, o autor é agradecido.

ÍNDICE GERAL

	Pag.
1. Introdução	1
1.1 Aplicações nucleares do tório	1
1.2 Processos usuais de obtenção de tório metálico	2
1.3 Interesse por processos piro-metalúrgicos	2
1.4 Objetivo do trabalho	3
2. Obtenção de tório por redução de ThO_2 por magnésio líquido	5
2.1 Descrição do processo	5
2.2 Fundamentos termodinâmicos	6
2.3 Variáveis do processo	11
2.3.1 Variáveis relacionadas com a fase de sais fundidos	12
2.3.2 Variáveis relacionadas com a fase metálica	15
2.3.3 Variáveis relacionadas ao óxido de tório	16
2.3.4 Variáveis tempo e temperatura de reação	17
2.3.5 Variáveis relacionadas com o equipamento utilizado para a redução	19
2.3.6 Variáveis relacionadas com a operação de destilação	23
2.4 Parte experimental	25
2.4.1 Descrição dos equipamentos	25
2.4.2 Descrição das experiências	27
2.5 Apresentação e discussão dos resultados	29
2.5.1 Resultados das experiências de redução de óxido de tório	29
2.5.2 Resultados das experiências de destilação de liga primária	34

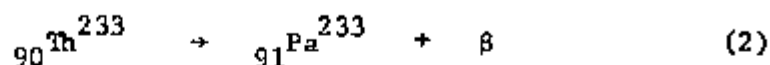
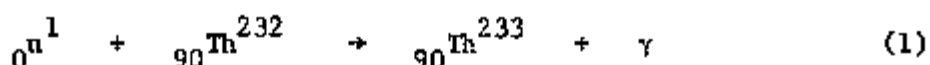
	Pag.
3. Obtenção de tório por redução de ThO_2 com alumínio	36
3.1 Redução de óxido de tório pelo alumínio	36
3.1.1 Fundamentos termodinâmicos	36
3.1.2 Apresentação e discussão de alguns resultados experimentais	38
3.2 Extração de tório a partir de liga Al-Th, por adição de zinco ...	41
3.2.1 Teoria do processo	41
3.2.2 Descrição da experiência realizada e apresentação do resultado ..	45
4. Conclusões	47
5. Perspectivas para novos estudos	50
REFERÊNCIAS	52
FIGURAS	59

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 APLICAÇÕES NUCLEARES DO TÓRIO

O interesse pelo uso do tório em aplicações nucleares provém do fato desse material ser "fértil". Quando um neutron interage com um núcleo de Th-232 ocorre uma reação, dita de captura radioativa, na qual há absorção do neutron pelo núcleo reagente, que se transforma num isótopo mais pesado do tório e o aparecimento de radiação γ . A reação de captura radioativa é seguida de duas desintegrações β sucessivas, obtendo-se, finalmente, U-233. O núcleo de U-233 é "físsil" podendo, então, ser utilizado como combustível nuclear. É nesse sentido que o tório é considerado um material "fértil", pois, quando submetido à interação com neutrons em reatores nucleares, dá origem a um material "físsil".

As principais reações nucleares do processo de transformação do Th-232 em U-233 são as seguintes (1):



As perspectivas para a adoção de sistemas de combustíveis nucleares baseados no uso de Th-232 e U-233 são amplas e visam a concretização de reatores reprodutores, isto é, de reatores que produzam mais combustível do que consumam.

Como as reações nucleares independem da forma química sob a qual o tório se apresenta, este pode ser usado em reatores na forma metálica, em ligas Th-U, ou na forma cerâmica, em soluções sólidas ThO_2 e em dispersões de carbonetos de tório e urânio em grafita (2).

Além dos combustíveis sólidos metálicos ou cerâmicos contendo tório, há a possibilidade de se ter suspensões, soluções ou sistemas fundidos de ligas metálicas ou de sais, em combustíveis fluidos (3,4).

1.2 PROCESSOS USUAIS DE OBTENÇÃO DE TÓRIO METÁLICO

Os métodos usuais de preparação de tório metálico classificam-se em quatro grandes grupos, a saber (5):

- a) redução de halogenetos;
- b) redução de ThO_2 ;
- c) decomposição térmica de ThI_4 ;
- d) processos eletrolíticos.

Os processos de redução dos halogenetos de tório compreendem a reação do tetrafluoreto de tório com cálcio ou do tetraclorato de tório com magnésio. A redução do ThCl_4 pode também, ser feita por sódio, na forma de liga com mercúrio.

O dióxido de tório é reduzido pelo cálcio, obtendo-se o tório metálico em pó, como produto da reação. Trata-se de um processo direto de obtenção de pó metálico, sendo, geralmente, empregado, quando se deseja trabalhar com o metal por técnicas de metalurgia do pó.

O processo de decomposição térmica do ThI_4 tem interesse puramente acadêmico e objetiva a preparação de cristais de tório metálico de alta pureza.

Dentre os processos eletrolíticos de obtenção de tório, os que maior interesse apresentam são os baseados nas eletrólises de ThF_4 , KThF_5 e ThCl_4 em eletrólitos de sais fundidos do sistema NaCl-KCl .

1.3 INTERESSE POR PROCESSOS PIRO-METALÚRGICOS

Os processos piro-metalúrgicos de redução de ThO_2 empregam redutores metálicos como magnésio ou alumínio, em sistemas líquidos heterogêneos, constituídos de uma fase metálica e outra de sais fundidos, à qual se adiciona ThO_2 .

Esses métodos podem vir a ser particularmente interessantes pois apresentam algumas vantagens sobre os procedimentos convencionais, notadamente quando são levados em consideração os seguintes pontos:

a) a possibilidade de redução direta do óxido de tório saltando a fase de halogenação;

b) a possibilidade de preparação direta de ligas contendo tório, como as ligas dos sistemas Al-Th, Al-Th-U, Mg-Zn-Th e Mg-Zn-Th-Zr, por co-redução dos óxido de tório, urânio e zircônio. Note-se que as ligas Al-Th e Al-Th-U apresentam interesse nuclear para certas aplicações específicas (6). Análogamente ligas de magnésio contendo de 1,8 a 2,75 % Th, de 4,25 a 5,5 % Zn e 0,7 % Zr possuem propriedades mecânicas interessantes (7);

c) a possibilidade de reprocessamento piro-metalúrgico de elementos combustíveis irradiados, contendo óxido de tório, para a recuperação do U-233 formado. Como produtos intermediários do reprocessamento obter-se-iam ligas contendo tório e urânio, a partir de sistemas complexos constituídos de materiais metálicos ou cerâmicos (8,9).

d) as sucatas e os resíduos provenientes da manipulação de ligas de tório, de dispersões cerâmico-metálicas, como as dos tipos $\text{ThO}_2\text{-Al}$ e $\text{ThO}_2\text{-U}_3\text{O}_8\text{-Al}$ e, ainda, aqueles provenientes da manipulação de materiais cerâmicos à base de ThO_2 e de soluções sólidas de $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ podem ser reaproveitados no sentido de se recuperar o tório e o urânio contidos, sob a forma de ligas.

1.4 OBJETIVO DO TRABALHO

A presente dissertação se relaciona com o início de desenvolvimento de um projeto de pesquisa da Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, sobre processos piro-metalúrgicos de redução de compostos de urânio e de tório.

Trata-se de um estudo experimental abrangendo apenas a redução de ThO_2 , embora o autor tenha realizado uma pesquisa bibliográfica prévia mais ampla, incluindo aspectos gerais e detalhes de técnicas adotadas para a elaboração de ligas e para o reprocessamento de elementos combustíveis por via piro-metalúrgica.

A parte experimental do trabalho serviu para aquilatar as dificuldades existentes na adoção de processos piro-metalúrgicos de redução em metalurgia nuclear. De alguns resultados pôde o autor constatar a necessidade de modificações a serem introduzidas nos equipamentos, na prática de trabalho e na seleção de materias primas para se atingir altos rendimentos de redução.

Os equipamentos utilizados foram construídos de modo a apresentar características que permitissem um máximo de observação direta dos fenômenos, sendo, então, de construção deliberadamente simples.

De modo algum pretendeu-se realizar um estudo experimental definitivo sobre o assunto, mas apenas começar a pesquisar sobre processos piro-metalúrgicos aplicados à metalurgia nuclear, para, inclusive, descobrir o que mereceria ser estudado com maior profundidade, posteriormente.

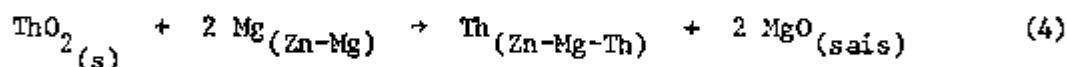
CAPÍTULO 2 - OBTENÇÃO DE TÓRIO POR REDUÇÃO DE ThO_2 POR MAGNÉSIO LÍQUIDO

2.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo de redução de ThO_2 por magnésio contido em liga Zn-Mg fundada decorreu do reprocessamento pirometalúrgico dos elementos combustíveis do reator EBR-II, realizado na "Chemical Engineering Division" do "Argonne National Laboratory", nos Estados Unidos da América do Norte, em 1961 (10,11).

A Fig. 1 mostra a sequência de operações do processo analisado. Este envolve uma fase relativa à redução do óxido propriamente, e outra, atinente à recuperação do tório contido na liga resultante. O produto intermediário da primeira fase é uma liga à base de zinco, contendo tório e magnésio. A segunda fase consta da remoção do zinco e do magnésio contidos, por destilação, da qual resta um resíduo sólido rico em tório.

A redução do óxido de tório se dá na interface das fases de um sistema heterogêneo constituído de uma fase metálica e de outra, de sais fundidos. A reação de redução é a seguinte:



A fase metálica desempenha um duplo papel: de fase redutora e coletora do metal reduzido. A fase constituída de sais fundidos recebe o óxido de tório, atua como fluxo protetor do banho metálico, remove o produto oxidado da reação e exerce influência sobre o rendimento da redução.

O óxido de tório é incorporado ao sistema na forma de partículas de pó, através da camada líquida de halogenetos alcalinos e alcalino-terrosos fundidos. O autor do presente trabalho não dispõe de dados sobre a solubilidade do ThO_2 nos diversos sistemas de sais fundidos possíveis de serem adotados no processo. Supõe, contudo, que o óxido de tório esteja, em grande parte, disperso como fase sólida em suspensão no líquido de sais fundidos. As mesmas considerações feitas a respeito da solubilidade do óxido de tório nos sais fundidos poderiam servir ao MgO , produto oxidado da reação de redução (4).

O tório reduzido dissolve-se na fase metálica constituindo uma liga ternária com o zinco e com o excesso de magnésio. A solubilidade do tório nas

soluções de Zn-Mg é mostrada nas curvas da Fig. 2.

Observa-se que, com o aumento da concentração de magnésio no solvente, a solubilidade do tório permanece constante de início, aumentando, depois, acentuadamente, a partir de determinado valor da concentração de magnésio na liga fundida. O valor da concentração de magnésio que caracteriza essa alteração acentuada da solubilidade do tório diminui com o aumento da temperatura⁽¹²⁾.

Embora não dispondo do diagrama ternário Zn-Mg-Th, o autor apresenta trechos de interesse dos diagramas binários Zn-Mg (Fig. 3), Zn-Th (Fig. 4) e Mg-Th (Fig. 5).

Os sistemas de sais fundidos que foram experimentados são constituídos de misturas fundidas de $MgCl_2$ e $LiCl$ ou de $MgCl_2$ e $CaCl_2$, às quais foram adicionados MgF_2 ou CaF_2 . O autor desconhece os diagramas ternários dos sistemas estudados, porém, são mostrados nas Figs. 6 e 7, o diagrama $LiCl-MgCl_2$ e o andamento da linha de "líquidus" do sistema $MgCl_2-CaCl_2$, respectivamente.

A recuperação do tório contido na liga ternária de Zn-Mg-Th é conseguida destilando-se a mesma em retorta, sob vácuo. Trata-se de um processo pirometalúrgico de refino de metais fundamentado em separação do tipo sólido-vapor ou líquido-vapor, nos quais, por variação de temperatura e/ou de pressão do sistema inicial, produz-se uma fase de vapores metálicos contendo átomos dos constituintes de alta pressão de vapor. Assim, tanto o zinco, como o magnésio são removidos do sistema inicial permanecendo o tório sob a forma de um aglomerado formado de cristais sólidos.

A esponja metálica de tório poderia ser utilizada tanto como matéria prima para a obtenção do pó do metal e, a seguir, ser processada por técnicas de metalurgia do pó (compactação e sinterização), como, também, poderia ser consolidada por fusão a vácuo, em forno a arco de eletrodo consumível, chegando-se a lingotes de tório metálico.

No presente trabalho, contudo, não se procurou chegar a formas consolidadas do metal como sejam, a de pastilhas sinterizadas ou de lingotes fundidos.

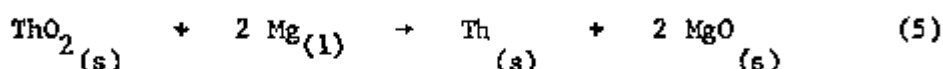
2.2 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

Observando-se a posição das curvas de variação de energia livre pa-

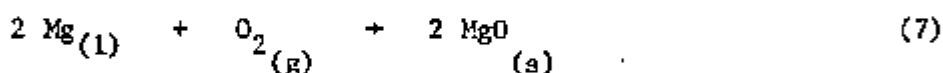
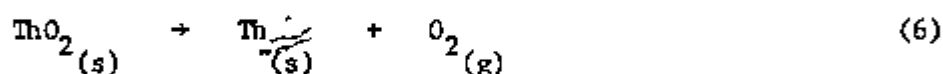
drão de formação dos óxidos ThO_2 e MgO , em função da temperatura (Fig. 8) nota-se que a curva relativa ao óxido de magnésio situa-se acima da do óxido de tório, sendo pois maior a afinidade entre tório e oxigênio do que entre magnésio e oxigênio.

A redução do óxido de tório pelo magnésio é, por conseguinte, desfavorável termodinamicamente, quando se consideram os produtos e os reagentes da reação de redução em seus respectivos estados padrão.

Considere-se a seguinte reação:



A reação (5) pode ser decomposta nas seguintes reações parciais:



A energia livre padrão da reação (6) é dada pela equação {1} ⁽¹⁹⁾ e a da reação (7), pela equação {2} ⁽²⁰⁾:

$$\Delta G_T^0 = (239.400 + 1,61T \log T - 47,7T) \quad (1)$$

$$\Delta G_T^0 = -2(145.350 + 0,24T \log T - 26,95T) \quad (2)$$

A 1000°K , por exemplo, a variação de energia livre padrão que está associada à reação (5) é dada pela soma algébrica dos valores obtidos substituindo-se o valor da temperatura nas equações {1} e {2}. Tem-se então:

$$\Delta G_T^0 = 251 - 238 = 13 \text{ kcal} \quad (3)$$

Tendo variação de energia livre padrão positiva, a reação de redução (5) é desfavorável termodinamicamente, conforme já havia sido previsto pela observação das curvas da Fig. 8.

Todavia, se, ao invés de se considerar a redução segundo o mecanismo expresso pela reação (5), considerar-se a redução conforme expressa a reação

(4) então a variação da energia livre que ocorre é:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + 4,575T \log K \quad (4)$$

sendo K, a constante de equilíbrio da reação (4), dada por:

$$K = \frac{\alpha_{Th} \alpha_{MgO}^2}{\alpha_{Mg}^2 \alpha_{ThO_2}} \quad (5)$$

Nas equações (4) e (5) tem-se:

ΔG_T^0 = variação de energia livre padrão, a T °K, calculada para a reação (5)

T = temperatura em °K

α_{Th} = atividade do tório reduzido presente na fase metálica líquida da liga ternária Zn-Mg-Th

α_{MgO} = atividade do óxido de magnésio formado, presente na fase de sais fundidos

α_{Mg} = atividade do magnésio na liga líquida Zn-Mg

α_{ThO_2} = atividade do óxido de tório presente na fase de sais fundidos

Apesar dos valores de ΔG_T^0 serem positivos às temperaturas em que se realiza a redução, existem conjuntos de valores das atividades de reagentes e produtos, tais que o termo logarítmico do segundo membro da equação (4) se torne suficientemente pequeno para que seja $\Delta G_T < 0$ e a reação (4), termodinamicamente favorável.

Analisando-se o termo logarítmico da equação (4) e a expressão da constante de equilíbrio dada pela equação (5), pode-se concluir que, tanto o aumento dos valores de α_{Mg} e de α_{ThO_2} , como a diminuição dos valores de α_{Th} e de α_{MgO} , diminuem o termo logarítmico, contribuindo para que a reação ocorra.

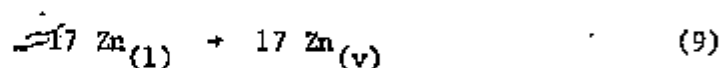
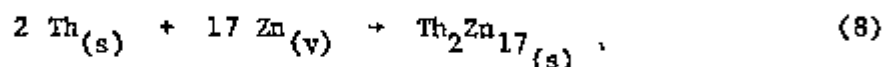
É de fundamental importância para o processo, sendo mesmo a condição responsável para que a redução ocorra, a formação de um composto intermetálico entre o tório reduzido e o zinco. Para as composições das ligas ternárias de Zn-Mg-Th produzidas, o composto intermetálico que se forma é o Th_2Zn_{17} , confor

me se depreende da observação do diagrama de equilíbrio Zn-Th (Fig. 4). A micrografia da Fig. 9 mostra cristais desse composto intermetálico em uma liga contendo 6 % Th.

A atividade do tório reduzido é sensivelmente diminuída pelo fato do metal entrar em solução na liga Zn-Mg e, principalmente, combinar-se com o zinco, que é o constituinte majoritário, para formar o composto intermetálico.

O valor da energia livre padrão de formação do composto $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ foi determinado por CHIOTTI e GILL ⁽²¹⁾, a partir de medidas das pressões parciais do vapor de zinco, para ligas Zn-Th, a diferentes temperaturas.

Com efeito, considerem-se as seguintes equações:



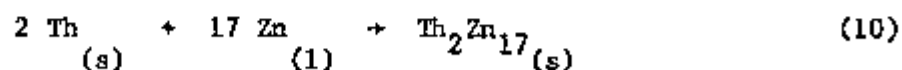
As energias livres padrão das reações (8) e (9) são, respectivamente:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln (1/p_{\text{Zn}}) \quad (6)$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln p_{\text{Zn}}^0 \quad (7)$$

onde p_{Zn} é a pressão de vapor do zinco na liga com o tório e p_{Zn}^0 é a pressão de vapor do zinco puro.

As reações (8) e (9) podem ser consideradas como sendo as parciais da seguinte reação total:



A reação (10) é a de formação do composto intermetálico $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ e a energia livre padrão de formação do mesmo é dada por:

$$\Delta G_T^0 (\text{Th}_2\text{Zn}_{17}) = RT \ln (p_{\text{Zn}}/p_{\text{Zn}}^0) \quad (8)$$

As equações que dão os valores da energia livre padrão da formação

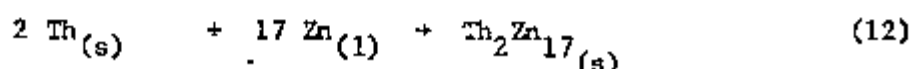
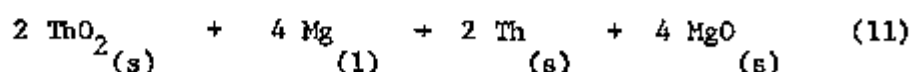
do composto $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, segundo os citados autores, são as seguintes:

$$\Delta G_T^0 = -92.378 - 59,166T + 14,875T \log T + 20,4 \times 10^{-3} T^2 \quad (9)$$

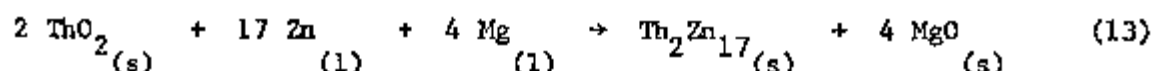
$$\Delta G_T^0 = -106.879 - 263,319T + 99,042T \log T \quad (10)$$

respectivamente válidas nos intervalos de temperatura de 298 a 692,7 °K e 692,7 a 1181 °K.

O papel que a formação do composto intermetálico $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ desempenha na redução do óxido de tório pelo magnésio em solução na liga líquida com zinco, pode ser devidamente apreciado quando se consideram as seguintes reações parciais:



e a reação global:



As variações de energia livre que acompanham as reações (11), (12) e (13), a 1000 °K, são, respectivamente:

$$\Delta G_{1000}^0 = 2 \times 13 = 26 \text{ kcal} \quad (11)$$

$$\Delta G_{1000}^0 = -73 \text{ kcal} \quad (12)$$

$$\Delta G_{1000}^0 = -73 + 26 = -47 \text{ kcal} \quad (13)$$

Comparando-se os valores das energias livres dados por (11) e por (13) comprova-se a afirmativa feita anteriormente, de que a constituição do composto intermetálico $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ é a condição responsável para a redução.

Alguns aspectos físico-químicos da operação de destilação serão a seguir analisados.

A remoção de zinco e de magnésio da liga ternária Zn-Mg-Th se fundamenta nas diferenças da pressão de vapor de seus constituintes, a elevadas temperaturas. A tabela I contém os pontos de ebulição e os valores das pressões

de vapor de zinco, magnésio e tório a 900 °C.

T A B E L A I

Pontos de ebulição e pressões de vapor de zinco,
magnésio e tório a 900 °C (Ref. 23,24).

metal	ponto de ebulição (°C)	pressão de vapor (mm Hg)
zinco	907	715
magnésio	1103	91
tório	3500 - 4200	135×10^{-18}

A Fig. 10 mostra a variação da pressão de vapor do zinco com o inverso da temperatura absoluta, e para diversas concentrações de tório nas ligas Zn-Th (25).

Os dados da tabela I e as curvas da Fig. 10 permitem prever que a destilação da liga ternária de Zn-Mg-Th, a vácuo, constitui a melhor maneira de se separar o tório contido nas mesmas.

2.3 VARIÁVEIS DO PROCESSO

As variáveis do processo de redução do óxido de tório por magnésio líquido, podem ser classificadas conforme se relacionem:

- a) à fase constituída de sais fundidos;
- b) à fase metálica do sistema;
- c) ao óxido de tório a ser reduzido;
- d) aos fatores tempo e temperatura;
- e) ao equipamento utilizado.

O estudo das variáveis de redução objetiva o conhecimento da influência que exercem sobre a recuperação de tório no processo.

2.3.1 VARIÁVEIS RELACIONADAS COM A FASE DE SAIS FUNDIDOS

O efeito da composição da fase de sais fundidos sobre a redução do óxido de tório conforme o processo apresentado no ítem 2.1, foi pesquisado por diversos autores, anteriormente (10,26-34). Não obstante tais experiências permitam uma avaliação dos efeitos do uso de determinadas composições das misturas de sais fundidos sobre o rendimento da redução, não encontrou o autor da presente dissertação, qualquer fundamentação físico-química que explicasse os resultados descritos pelos pesquisadores consultados na bibliografia.

STEUNEMBERG e KNIGHTON (26) ressaltaram a conveniência de se empregar sais fundidos nas reduções de óxidos de urânio, tório e plutônio por magnésio dissolvido em liga Zn-Mg fundida. As vantagens enumeradas são as seguintes:

- a) a cinética do processo de redução é favorecida pela escolha adequada da mistura de sais fundidos;
- b) o óxido de magnésio, que é o produto oxidado da reação, é removido eficientemente pela fase salina e separado do produto metálico reduzido, que se dissolve na fase metálica;
- c) as reduções podem ser realizadas ao ar, uma vez que a camada líquida de sais fundidos atua como protetora do banho contra a oxidação.

Procuraram aqueles pesquisadores associar os rendimentos das reduções com os pesos atômicos dos cátions alcalinos e alcalino-terrosos presentes na mistura de sais fundidos. Verificaram, então, que os maiores rendimentos foram alcançados com misturas contendo cátions leves. Assim, com misturas de halogenetos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, os rendimentos diminuiriam, na ordem, para Li, Na e K ou Mg, Ca, Sr e Ba. Também, misturas que contivessem concentrações superiores a 95% (porcentagem molar) de halogenetos alcalinos conduziriam a baixas recuperações do metal com a redução.

As reduções nas quais STEUNEMBERG e KNIGHTON empregaram o cloreto de magnésio como constituinte majoritário alcançaram rendimentos elevados, mesmo para tempos de reação curtos. Por esse motivo, cloreto de magnésio foi considerado essencial nas misturas de sais fundidos para as reduções estudadas.

KNIGHTON e WALSH (10) constataram que, como no caso da redução dos óxidos de urânio, as reduções de ThO_2 por magnésio líquido eram mais completas quando a mistura de halogenetos fundidos empregada continha cátions do grupo II (Mg^{++} , Ca^{++}), do que quando continham cátions do grupo I (Li^+ , Na^+ , K^+).

Experiências posteriores de KNIGHTON e colaboradores (27) confirmaram a tendência acima mencionada e mostraram que, para misturas contendo somente Mg^{++} como cátion, a presença de íons F^- acelera a redução.

As concentrações do cátion Mg^{++} e do ânion F^- nas misturas de sais fundidos são fatores que influenciam marcadamente os rendimentos. Para valores crescentes da concentração de Mg^{++} ocorre, inicialmente, um aumento do rendimento da redução, contudo, acima de certo valor da concentração o rendimento tenderá a permanecer constante (28). O efeito do ânion F^- sobre a redução do óxido de tório é semelhante ao do cátion Mg^{++} . O aumento da concentração acarreta, de início, um aumento do rendimento da redução, contudo, a tendência do rendimento é permanecer constante, ou mesmo diminuir, quando é atingido um certo valor crítico da concentração dos ânions F^- (29).

O efeito conjunto das concentrações de Mg^{++} e F^- sobre o rendimento da redução é tal que, existe um conjunto de valores dessas concentrações, que possibilita chegar-se 100 % de redução do ThO_2 . Assim, para valores da concentração do cátion Mg^{++} superiores a 50 % (porcentagem atômica), os teores de F^- deverão se situar dentro do intervalo de 7 a 15 % (porcentagem atômica) (30,31). Para que se tenha redução apreciável do óxido de tório são necessárias concentrações mínimas de Mg^{++} e de F^- , respectivamente de 11 % e 10 % (porcentagens atômicas) (32).

Os trabalhos experimentais de HARIHARAN e outros (29,33) mostraram que os sistemas $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{MgF}_2$, $\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{MgF}_2$, $\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{CaF}_2$ e $\text{MgCl}_2-\text{MgF}_2$ constituem misturas mais adequadas ao processo de redução proposto. Note-se que a substituição do LiCl por CaCl_2 e a do MgF_2 por CaF_2 permite uma opção por misturas de sais fundidos mais econômicas. As composições das misturas de sais fundidos que possibilitaram altos rendimentos nas reduções realizadas pelos citados pesquisadores, em escala de laboratório, constam da tabela II.

T A B E L A II

Algumas composições adequadas de misturas de sais fundidos empregadas na redução de ThO_2 , por magnésio líquido (Ref. 10,34).

sistemas	percentagens molares dos constituintes (%)					
	MgCl_2	LiCl	MgF_2	CaCl_2	CaF_2	NaCl
A	47,5	47,5	5,0	-	-	-
B	45,0	-	5,0	45,0	-	-
C	47,5	47,5	-	-	5,0	-
D	47,5	-	-	47,5	5,0	-
E	47,5	-	5,0	47,5	-	-
F	41,0	-	5,0	-	-	54,0
G	90,0	-	10,0	-	-	-

A temperatura de "liquidus" e a densidade dos líquidos correspondentes a alguns sistemas de sais fundidos constam da tabela III.

T A B E L A III

Temperatura de "liquidus" e densidade dos líquidos de alguns sistemas de sais fundidos, a diferentes temperaturas (Ref. 34).

sistema	temperatura "liquidus" (°C)	densidade (g/cm^3)		
		600 °C	700 °C	800 °C
G	602	2,12	2,01	1,92
A	565	-	-	1,9
F	432	-	-	1,9

Observando-se o andamento das linhas "liquidus" dos sistemas LiCl-MgCl_2 e $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$, nas Figs. 6 e 7, respectivamente, pode-se concluir, com base nos dados da tabela III, que a incorporação de MgF_2 aos sistemas binários acima mencionados, causa um abaixamento da temperatura de liquefação nos sistemas ternários resultantes.

A quantidade relativa da fase de sais fundidos pode exercer influência sobre os rendimentos alcançados nas reduções. Em escala de laboratório, tem sido adotada a relação metal/sais aproximadamente igual a 2. Assim, para 600 g de liga Zn-Mg tem-se 300 g de sais fundidos para constituir o sistema líquido heterogêneo ⁽³⁵⁾. Todavia, é de constatação experimental ⁽³⁶⁾ que, variando-se essa relação entre 2 e 3, fixada a massa da fase metálica em 600 g, os rendimentos não são sensivelmente alterados. Poderia ocorrer pronunciado decréscimo de rendimento se fosse adotada uma relação metal/sais muito elevada, isto é, existiria uma massa abaixo da qual o rendimento da redução cairia bastante. Por outro lado, uma quantidade excessiva da fase de sais fundidos poderia acarretar maiores perdas de metal durante o vazamento.

A relação entre as massas de ThO_2 e de sais fundidos também interfere com o rendimento da redução. Para valores dessa relação compreendidos entre 0,1 e 0,2 os rendimentos são elevados, contudo, aumentando-se a quantidade de ThO_2 , mantendo-se a mesma quantidade de sais fundidos, os valores das recuperações de tório metálico tenderão a diminuir ⁽³⁷⁾.

2.3.2 VARIÁVEIS RELACIONADAS COM A FASE METÁLICA

Já foi comentado no item 2.1 o duplo papel que a fase metálica desempenha no processo de redução do ThO_2 por magnésio líquido. Assim, as variáveis relacionadas com as características dessa fase são as que influem tanto sobre o comportamento do agente redutor, como sobre a solubilidade do tório reduzido na mesma.

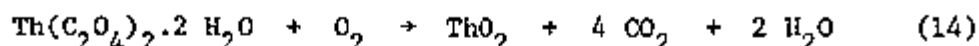
A concentração de magnésio na liga com o zinco é um fator que exerce grande influência sobre a recuperação de tório metálico. No intervalo de composições de 2 a 5 % Mg, essa influência é notável, pois o rendimento passa de 30 a 90 %, respectivamente. Para valores da concentração entre 5 e 15 % os rendimentos são superiores a 90 %. A partir de 15 % Mg na liga, porém, caem acentuadamente sendo de apenas 30 %, quando a liga fundida contém 50 % Mg ⁽³⁸⁾.

A diminuição do rendimento da redução do ThO_2 , para teores de magnésio superiores a 15 % na liga Zn-Mg corresponde ao aumento da atividade do tório reduzido no solvente metálico. A influência da variação de atividade do tório metálico reduzido foi comentada anteriormente, no item 2.2, ao ser analisado o termo logarítmico da equação (4). É interessante observar-se, ainda, que as curvas de solubilidade do tório no solvente constituído pela liga Zn-Mg líquida, apresenta uma inflexão ascendente correspondendo juntamente, aos teores de 5 a 15 % Mg. (Ver Fig. 2).

A concentração final de tório na liga ternária resultante também interfere com os resultados da redução. Para teores finais crescentes do tório na liga Zn-Mg-Th, tem-se uma diminuição gradativa do rendimento da redução. É de se notar também a necessidade de se aumentar a concentração molar de MgCl_2 na fase de sais fundidos, quando se desejar atingir concentrações de tório crescentes, em decorrência da incorporação de quantidades maiores de ThO_2 ao sistema (39,40).

2.3.3 VARIÁVEIS RELACIONADAS AO ÓXIDO DE TÓRIO

O óxido de tório é produzido geralmente por calcinação de um sal, como, por exemplo, sulfato, nitrato, ou oxalato de tório. A reação de calcinação do oxalato de tório é a seguinte:



As temperaturas usuais para a calcinação situam-se no intervalo de 600 °C a 800 °C. A influência, que o tempo e a temperatura exercem sobre as características de reatividade do óxido de tório, é manifestada pela diminuição da reatividade química com o aumento de temperatura e de tempo de calcinação (41).

Experiências de redução de ThO_2 por magnésio líquido revelaram contudo, que a temperatura de calcinação do oxalato de tório não interfere sensivelmente nas características de redutibilidade do material, pois calcinações a 350 °C e a 1000 °C conduziram a iguais resultados finais de redução. Note-se que o material proveniente da calcinação a 350 °C tinha superfície específica de $12 \text{ m}^2/\text{g}$ e diâmetro médio de partícula de 10 a 15 microns, enquanto que o oxalato de tório calcinado a 1000 °C produziu um ThO_2 com superfície específica de $16 \text{ m}^2/\text{g}$ (42,43). Materiais com menor superfície específica e com maior diâ

metro médio, poderiam ser reduzidos mais dificilmente (43).

2.3.4 VARIÁVEIS TEMPO E TEMPERATURA DE REAÇÃO

Aqui serão considerados os dois fatores que caracterizam a operação de redução do óxido de tório pelo magnésio, a saber:

- a) temperatura de redução; b) tempo de reação.

A temperatura à qual se mantém o sistema influi sobre os rendimentos alcançados, abreviando o tempo necessário para que seja atingida certa porcentagem de redução do ThO_2 , quando as temperaturas são progressivamente mais elevadas. Usualmente as temperaturas adotadas variam entre 750 °C e 850 °C. A tabela IV contém resultados obtidos por HARIHARAM e por KNIGHTON (44) em experiências nas quais estudaram esse fator.

T A B E L A IV

Influência da temperatura de redução do ThO_2
por magnésio (Ref. 44).

temperatura (°C)	tempo de redução (h)	porcentagem de redução (%)
750	1	50
750	2	75
750	3	90
750	4	100
800	1	60
800	2	85
800	3	90
800	4	100
850	1	80
850	2	90
850	3	95
850	4	100

Pode-se depreender, ainda, da análise dos dados da tabela IV, que a influência da temperatura é mais acentuada para tempos de reação curtos. O tempo de reação é um fator que influi marcadamente sobre a recuperação de tório metálico. Poder-se-ia supor, a princípio, que a reação entre o óxido de tório sólido incorporado à fase de sais fundidos e o magnésio dissolvido na liga Zn-Mg líquida fôsse quase instantânea. Contudo, a sede da reação de redução é a interface do sistema heterogêneo considerado e a cinética do processo é afetada por todos os fatores que governam a adução de reagentes à interface.

A tabela V contém valores dos rendimentos da redução alcançados para diferentes tempos de reação, mantidas as demais condições experimentais inalteradas. Tratam-se de dados extraídos de curvas levantadas por KNIGHTON e outros (27), em reduções realizadas a 750 °C, ao ar, com agitação do banho a uma velocidade de 800 rpm, usando 400 g de liga Zn-5% Mg e 200 g de sais fundidos. Foram carregados 4,5 g de óxido de tório, correspondendo a 1 % Th na fase metálica, para 100 % de redução.

T A B E L A V

Influência do tempo sobre a redução do óxido
de tório por magnésio (Ref. 27).

tipo de mistura de sais fundidos	tempo de redução (min)	porcentagem de redução (%)
A	10	25
	20	45
	30	55
	60	80
	120	100
D	10	10
	20	20
	30	30
	60	40
	120	60

2.3.5 VARIÁVEIS RELACIONADAS COM O EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A REDUÇÃO

O equipamento para a redução do óxido de tório pelo processo pirrometalúrgico proposto deverá satisfazer aos seguintes requisitos:

- a) possibilitar a agitação do sistema heterogêneo para propiciar a adução dos reagentes à zona de reação, bem como auxiliar a remoção dos produtos da reação para o interior das fases do sistema;
- b) possibilitar a manutenção de atmosfera inerte sobre o sistema para evitar a oxidação da fase metálica, que poderia ficar exposta, eventualmente, ao ar, durante a agitação do banho e o vazamento;
- c) não contaminar o sistema, introduzindo impurezas provenientes das interações entre cada uma das fases e o material do qual são construídos o recipiente de reação e o agitador.

O aumento da velocidade de agitação do sistema influi sensivelmente sobre os rendimentos da redução. Assim, para velocidades relativamente baixas de 200 rpm a 400 rpm, os rendimentos não superam 50 %, mesmo com tempos de reação de 3 horas. A 1000 rpm, porém, os rendimentos são superiores a 70 %, a partir de 60 minutos de reação (45).

A tabela VI contém dados relativos a experiências de HARIHARAM e outros (45,46), mostrando os resultados obtidos por aqueles pesquisadores em experiências em que a velocidade de agitação foi de 600 rpm.

Os resultados da tabela VI foram alcançados em experiências, realizadas sob as seguintes condições:

- temperatura: 750 °C
- fase metálica: 600 g de liga Zn- 5% Mg
- sais: 300 g da mistura 75% CaCl_2 -15% MgCl_2 -10% CaF_2
- ThO_2 : 6,8 g

T A B E L A VI

Rendimentos alcançados em reduções experimentais efetuadas por HARIHARAN e outros adotando 600 rpm para velocidade de agitação (Ref. 45,46).

tempo de redução (min)	porcentagem de redução (%)
15	10
30	25
45	35
60	51
120	74
180	87
240	96

Reduções quase completas somente foram alcançadas após 4 horas de reação e com velocidades de agitação de 800 e 1000 rpm (45,46).

A atmosfera inerte sobre o sistema é dispensável dado que a camada líquida de sais fundidos protege o banho metálico da oxidação (26). Contudo, é interessante constatar-se o efeito, verificado por HARIHARAN e KNIGHTON (47), que associaram atmosfera (argônio ou ar) e concentrações de íons Mg^{++} e F^- na mistura de sais fundidos, com redução completa de ThO_2 . Os valores grupados na tabela VII mostram tal efeito.

T A B E L A VII

Correlação entre atmosfera e composição da mistura de sais fundidos, para se alcançar reduções totais de ThO_2 por magnésio dissolvido na liga Zn-Mg (Ref. 47).

atmosfera	concentração (% atômica)	
	Mg^{++}	F^-
ar	50	10
argônio	10	11

Observa-se que, enquanto o efeito da concentração do ânion F^- independe da atmosfera, a influência da concentração do cátion Mg^{++} sobre o rendimento da redução está marcadamente associada à existência de uma atmosfera inerte. A manutenção de uma atmosfera de argônio sobre o sistema líquido permite que se trabalhe eficientemente com uma fase salina cuja concentração em Mg^{++} seja substancialmente menor do que seria requerido no caso de se trabalhar ao ar.

Além desse efeito, os resultados alcançados em experiências de redução, realizadas em escala de laboratório, seriam mais reprodutíveis quando se adotasse uma atmosfera inerte de argônio sobre o sistema⁽³³⁾.

Os materiais adequados à construção dos recipientes que contêm os sistemas líquidos, nos quais ocorre a redução do óxido de tório pelo magnésio, deverão apresentar resistência ao ataque pelo zinco e pelas ligas Zn-Mg líquidas, bem como, ao ataque por misturas fundidas de halogenetos alcalinos e alcalino-terrosos.

Estudos experimentais sobre a corrosão de diferentes materiais metálicos e cerâmicos, por sistemas à base de zinco e de cádmio líquidos e por sistemas de halogenetos fundidos, foram realizados no "Argonne National Laboratory" (EE.UU.), conjuntamente com os desenvolvimentos sobre tratamentos piro-

metalúrgicos de combustíveis nucleares irradiados (48-54).

Dentre os materiais metálicos os que melhor resistem à corrosão por zinco e ligas Zn-Mg líquidos são, na ordem: tungstênio, tântalo e molibdênio. Verificou-se, ainda, que a presença de magnésio inibe o ataque das ligas Zn-Mg aos metais, principalmente ao tântalo. As ligas de ferro ou de níquel são atacadas severamente pelo zinco, embora o aço -C- e as ligas isentas de níquel apresentem boa resistência diante de cádmio e de ligas líquidas de Cd-Mg (55).

Quanto ao comportamento de alguns materiais cerâmicos ensaiados por De KANT e outros (48) puderam concluir estes pesquisadores que alumina, carbono de silício, zircônia e grafita não sofreram efeitos significativos de corrosão, tanto por zinco, como pela liga Zn-46 % Mg, nos ensaios estáticos que foram realizados a 750 °C e durante 100 horas. Porém, nítreto de silício e "Vycor", que é uma forma comercial de sílica, embora não fôssem atacadas por zinco puro, foram pela liga Zn-Mg. É de se notar, contudo, que, quando materiais cerâmicos foram empregados no recobrimento de recipientes de aço, houve, na maior parte dos casos, desagregação do revestimento e penetração de zinco ou da liga Zn-Mg fundida. O único revestimento que resistiu a esse ataque foi o de "Rokide Z", material à base de zircônia estabilizada (54).

Além dos metais puros tungstênio, tântalo e molibdênio foram, também, ensaiadas ligas de Ta- 7,5 % W (57) e de Mo- 30 % W nos estudos de corrosão realizados no laboratório de Argonne (58). Essas ligas mostraram-se mais resistentes ao ataque pelo zinco ou pela liga Zn-Mg do que os metais puros.

Os resultados dos estudos sobre os efeitos superpostos da corrosão, sofrida por diferentes materiais metálicos, causada pela exposição dos mesmos ao ataque por sistemas líquidos à base de zinco ou de ligas Zn-Mg e de misturas de sais fundidos, levaram às seguintes conclusões (59):

- a) a eliminação da umidade, antes do emprêgo das misturas de halogenetos fundidos, reduz bastante o ataque por parte desses sistemas líquidos ao tântalo;
- b) a liga Ta-10 % W não é apreciavelmente atacada pelos sistemas considerados;
- c) o tungstênio não é apreciavelmente atacado pelos sistemas de mg

- tais fundidos;
- d) cadinhos de molibdênio, fabricados por metalurgia do pó, são bastante atacados pelos sistemas fundidos considerados;
- e) a mistura fundida composta de 47,5 % $MgCl_2$, 47,5 % $LiCl$ e 5,0 % MgF_2 (porcentagens molares), quando fundida a 800 °C, e mantida durante 1 h, sob argônio, mostrou-se menos corrosiva diante de tântalo e molibdênio.

Vários materiais cerâmicos, principalmente óxidos, mas possivelmente também alguns carbonetos, têm emprêgo potencial em cadinhos para conter os sistemas de Zn-Mg e de sais fundidos. Embora tungstênio e ligas de tungstênio possam servir para a construção de recipientes, para essas operações de tratamento pirometalúrgico, os materiais cerâmicos possibilitam a construção de recipientes maiores, de sorte a se poder assegurar seu emprêgo em tais aplicações (54).

O problema que surge com a utilização de materiais cerâmicos é o da penetração, nesses revestimentos, dos líquidos contidos no recipiente. Isso implica na necessidade de esmaltação das superfícies internas, ou em outro tratamento superficial qualquer, que torne a superfície dos cadinhos impermeável aos líquidos considerados.

2.3.6 VARIÁVEIS RELACIONADAS COM A OPERAÇÃO DE DESTILAÇÃO

A destilação dos constituintes voláteis das ligas, obtidas na redução do ThO_2 por magnésio líquido, é um método semelhanté ao de remoção de zinco e de magnésio, adotado em operações de reprocessamento pirometalúrgico de combustíveis nucleares irradiados. Nessas operações tem-se, intermediariamente, uma fase oxidada contendo urânio que é reduzida por magnésio, dissolvido em ligas Zn-Mg. Após a redução, obtém-se, por resfriamento da fase metálica fundida, cristais precipitados de composto intermetálico de U e Zn, com um resíduo solidificado da liga Zn-Mg, retido entre os mesmos. Esse precipitado não é submetido diretamente à destilação, mas, antes, é realizada a decomposição do composto intermetálico pela adição de mais magnésio ao sistema. Ocorre então, a precipitação de urânio metálico a partir de um líquido enriquecido em magnésio. É esse segundo precipitado que é destilado para a remoção de zinco e de magnésio (60).

A destilação do resíduo de zinco e de magnésio é realizada a temperaturas compreendidas entre 550 °C e 850 °C e sob pressões inferiores a 1 mm Hg (61). Os dispositivos empregados para a condensação dos vapores metálicos são de grafita, bem como o cadinho no qual se introduz o precipitado rico em urânio, para a operação de separação do tipo líquido-vapor envolvida (62-64).

As variáveis relacionadas com a destilação são as seguintes (65):

- a) temperatura;
- b) pressão;
- c) tempo;
- d) concentração dos metais a serem destilados;
- e) distância entre a superfície de destilação e a de condensação.

A temperatura de operação influi sobre a pressão parcial dos vapores metálicos e um aumento da mesma favorece a separação dos constituintes voláteis.

A baixa pressão residual no aparelho de destilação, além de incrementar a velocidade de evaporação, evita a oxidação do resíduo sólido rico em tório, bem como, dos cristais condensados de zinco e de magnésio.

O tempo de operação irá afetar a composição final do resíduo rico em tório e a quantidade de zinco e de magnésio removidos, uma vez que, o processo de destilação envolve a evaporação, a migração e a condensação dos vapores metálicos dos constituintes de alta pressão de vapor, presentes no sistema metálico inicial.

A pressão parcial de vapor dos metais do sistema é diretamente proporcional à concentração dos mesmos, influenciando, assim, na eficiência de remoção dos constituintes voláteis.

A distância entre as superfícies de evaporação e de condensação afeta o rendimento global da destilação, pois está correlacionada com a migração dos vapores metálicos.

2.4 PARTE EXPERIMENTAL

2.4.1 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

Para as experiências iniciais dos programas de reduções piro-metalúrgicas de compostos de urânio, tório e zircônio na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, foram adaptados alguns equipamentos já existentes.

Para a obtenção do ThO_2 por calcinação de oxalato de tório, foi utilizado um forno de mufla elétrico de 7 kW e bandejas de ferro fundido com 26 % Al fabricadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. Estas medem 178 mm x 80 mm x 60 mm, tendo paredes de 9 mm. Essa liga provou ser excelente material para bandejas de calcinação, pois resistiu perfeitamente à oxidação, não apresentando qualquer problema de formação de carepa.

As experiências de redução de óxido de tório por magnésio líquido dissolvido em liga Zn-Mg foram efetuadas em forno de cadinho de ferro fundido contendo cromo e níquel, aquecido por radiação de elementos de resistência elétrica. Trata-se de uma unidade "SOTITE", cuja potência é de 12 kW e que permite aquecimento de até 1.150 °C.

Os cadinhos empregados têm a forma de tronco de pirâmide com base quadrada de 180 mm de lado na parte superior, 140 mm de lado na parte inferior e 350 mm de altura. O cadinho removível se assentava em uma placa de aço, na parte superior, por meio de uma junta de amianto. A temperatura interior ao forno, mas externa ao cadinho, era medida por meio de um par termoeletrico fixo, ligado a um medidor "ENGRO". A temperatura do banho era medida por um outro par termoeletrico do tipo de imersão.

A insuflação de argônio sobre o banho foi feita através de um tubo de aço inoxidável ligado por meio de uma mangueira de borracha flexível a um cilindro de gás. As vazões de argônio foram medidas por meio de um medidor de vazão adaptado ao cilindro.

O agitador mecânico empregado consistia essencialmente de uma hélice construída com chapa de aço inoxidável, presa a um eixo do mesmo material e suportado por uma super-estrutura construída com chapa de aço-C e tijolos re-

fratários, que funcionava também como tampa do forno de redução.

Um motor elétrico de 1/4 HP, ao qual se acoplou um sistema de polias e correias acionava o agitador, à uma velocidade nominal constante de 600 rpm.

A super-estrutura mencionada, além de sustentar o motor e o sistema de agitação, é adotada de uma abertura através da qual podia-se carregar o forno e observar o banho. Uma outra abertura permitia a passagem do tubo de admissão de argônio. O assentamento da super-estrutura sobre a placa de aço que sustentava o cadinho possibilitava o vedamento do recinto da reação. A movimentação da tampa era feita com o auxílio de uma talha manual.

A Fig. 11 representa o forno de redução e demais equipamentos auxiliares empregados na redução do óxido de tório. A Fig. 12 mostra uma vista de conjunto dos equipamentos de redução.

O metal e a mistura de sais fundidos eram vazados em lingoteira de aço, bi-partida. O vazamento requeria três operadores. O cadinho era, removido do forno com o auxílio de tenazes, era colocado em um quadro de cantoneiras dotado de braços para sustentação, que facilitavam a manipulação do cadinho para o vazamento. Ferramentas auxiliares para a limpeza dos cadinhos e para a abertura da lingoteira também eram utilizadas.

Para a destilação da liga Zn-Mg-Th foi montado um arranjo semelhante aos adotados por SCHELECHTEN e DOELLING ⁽⁶⁶⁾ e por SOUZA SANTOS ⁽⁶⁷⁾ para a destilação do zinco contido nas ligas Zn-Ag, com baixos teores de chumbo, obtidas no tratamento das "crostas Parkes", da metalurgia de chumbo. A Fig. 13 representa o aparelho usado para a destilação e a Fig. 14 mostra uma vista de conjunto da montagem do arranjo utilizado.

Os lingotes da liga de Zn-Mg-Th eram serrados e pedaços do material eram colocados em botes de grafita pintados interiormente com uma suspensão aquosa de farinha de ossos calcinados. Os botes têm a forma de meia-cana, medindo 124 mm x 47 mm, com paredes de 6 mm e raio da secção semi-circular de 23 mm.

Os botes eram carregados na retorta como mostra a Fig. 15. Os vapores metálicos eram condensados em um condensador usinado a partir de um tubo

de aço. Este era constituído de um corpo com 250 mm de comprimento e 57 mm de diâmetro interno e de uma cobertura que avançava por sobre os botes. O comprimento total de peça era de 450 mm.

A retorta foi fundida no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, em aço cromo-níquel (28% Cr e 15% Ni), tendo uma flange soldada na extremidade aberta, à qual se acoplou a camisa d'água de refrigeração da zona fria de condensação. A retorta tinha comprimento de 590 mm e diâmetro interno de 62 mm, com parede de 12 mm.

A manutenção de vácuo na retorta foi conseguida por uma bomba mecânica rotativa de óleo, marca "DUO SEAL", de um único estágio, com pressão limite de 10^{-2} mm Hg, capacidade de evacuação de 21 l/min, com velocidade de 450 rpm. O motor que acionava a bomba era de 1/2 CV e 1745 rpm. A pressão residual foi medida por meio de um vacuômetro do tipo Pirani, construído no próprio Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

Foram ainda utilizadas algumas ferramentas especiais para a remoção do condensador e para a abertura e o fechamento da retorta.

2.4.2 DESCRIÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS

As calcinações de oxalato de tório foram realizadas por um único operador que se encarregava das pesagens das cargas, do carregamento e do descarregamento das bandejas contendo o sal a ser calcinado e o óxido produzido. A temperatura adotada foi de 700 °C. O material era carregado na mufla elétrica à temperatura ambiente e submetido ao ciclo de aquecimento com um patamar de 3 horas à temperatura especificada. A espessura média da camada do oxalato de tório nas bandejas era de 1 cm. A duração total do ciclo era de 9 horas.

As reduções do óxido de tório por magnésio líquido eram realizadas por um operador na fase de pesagem e de carregamento e por três operadores no momento do vazamento. Inicialmente eram pesados os sais e carregados, sucessivamente no cadinho. Posteriormente, contudo, passou-se a fundir isoladamente os sais, em operações anteriores à redução, carregando-se pedaços da mistura, já solidificada, ao cadinho do forno de redução. Essa medida provou ser mais adequada ao desenvolvimento das operações, uma vez que foram utilizados sais deliquescentes, pois não se dispunham das formas anidras dos sais correspondentes. Assim, a pré-fusão das cargas de sais era realizada à parte, carregando-se no cadinho quantidades que obedecessem à composição nominal desejada, des-

contada a massa correspondente às moléculas de água de cristalização. Observou-se despreendimento de fumos brancos durante a fusão dos sais. Tais fumos mostraram-se bastante corrosivos ao ferramental empregado nas operações.

O cloreto de magnésio empregado não era o anidro, mas sim $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ de pureza comercial. O cloreto de cálcio era anidro e de pureza comercial. O cloreto de lítio usado foi preparado pela Administração da Produção da Monazita, em São Paulo, tendo pureza comercial. Como não se dispunha na ocasião de MgF_2 puro, empregou-se a escória de reduções de UF_4 por Mg como fonte de fluoreto de magnésio. O fluoreto de cálcio foi usado na forma de fluorita.

Uma vez fundida a mistura de sais, procedia-se à preparação da liga de Zn-Mg, adicionando-se inicialmente o zinco e depois, o magnésio, ao banho. Empregou-se zinco refinado eletroliticamente e magnésio "Pidgeon" para a preparação das ligas.

O óxido de tório era adicionado depois de ser o sistema fundido à temperatura especificada, após o que iniciava-se a agitação. O óxido de tório era compactado e os briquetes eram destruídos resultando um pó constituído de grânulos de 1 mm. Procurou-se com isso facilitar o acesso do óxido à interface do sistema heterogêneo, sede da reação.

Decorrido o tempo de permanência especificado, cessava a agitação, retirava-se a super-estrutura, removia-se o cadinho do forno e procedia-se ao vazamento.

Trabalhou-se com quantidades de 1000 a 1200 g de fase metálica e de 600 e 2000 g de sais fundidos. A relação " ThO_2 /sais fundidos" foi de 0,2 em algumas experiências e de 0,1 em outras. Os tempos de reação foram de 20 e de 40 minutos. A temperatura foi sempre de 800 °C e o sistema de agitação, quando em funcionamento no banho, atingia a velocidade de 550 rpm.

As destilações foram realizadas em ciclos relativamente curtos, tendo-se variado o tempo entre 1 h e 5 h, e as temperaturas ensaiadas foram de 900 °C e de 1000 °C. A tabela VIII resume os dados de uma operação típica de destilação.

TABELA VIII

Dados de uma operação de destilação de liga
Zn-Mg-Th realizada em retorta, a vácuo.

tempo (min)	pressão (mm Hg x 10 ⁻²)	observações
0	1,5	introdução da retorta
90	2,5	
125	4,0	
150	7,4	
155	8,5	
175	5,2	
195	6,5	retorta retirada
210	1,7	
215	1,5	

As cargas de liga a serem destiladas variaram entre 142,1 g e 882,0 g e os resíduos variaram de 4,0 a 30,0 g. Os cristais metálicos condensados formavam uma crosta aderente às paredes do condensador; contudo, este depósito pode sempre ser removido com facilidade. As massas dos depósitos condensados variaram entre 100 e 630 g.

2.5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

2.5.1 RESULTADOS DAS EXPERIÊNCIAS DE REDUÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO

Os resultados obtidos com as experiências realizadas serão, a seguir, apresentados concisamente, na forma de tabelas, para maior facilidade de constatação dos efeitos exercidos pelos diversos fatores estudados sobre os rendimentos alcançados na redução do óxido de tório.

Experiências de redução de ThO₂ por magnésio, em que se procurou observar o efeito da concentração de MgCl₂ na mistura de sais fundidos, conduziram aos resultados mostrados na tabela IX.

TABELA IX

Efeito da concentração de $MgCl_2$ na fase de sais fundidos, sobre a recuperação de tório metálico, na redução de ThO_2 por magnésio líquido

$MgCl_2$ (%)	rendimento na redução de ThO_2 (%)
50*	11,0
55*	11,4
66**	10,6
70**	13,8

Notas: * carga para o banho à base de 10% CaF_2 -90% ($MgCl_2$ + $CaCl_2$)

** carga para o banho à base de 5% CaF_2 -95% ($MgCl_2$ + $CaCl_2$).

Esses resultados foram obtidos em experiências realizadas nas seguintes condições:

- massa da fase metálica: 1000 - 1200 g
- massa dos sais fundidos: 600 e 2000 g
- % Mg na liga Zn-Mg: 10%
- massa de ThO_2 adicionada: 137 - 200 g
- tempo de reação: 20 minutos
- temperatura: 800 °C
- velocidade do agitador: 550 rpm
- atmosfera: argônio

Considerando-se as condições experimentais acima citadas, pode-se dizer que as porcentagens de redução alcançadas são inferiores às que ordinariamente são citadas na literatura consultada (ver tabelas IV, V e VI).

Os resultados relativamente baixos poderiam ser atribuídos a diver-

os fatores, dentre os quais, os seguintes:

- a) a incerteza quanto à composição inicial da mistura salina, e quanto à estabilidade da mistura fundida, dada a procedência de cada um dos sais empregados;
- b) a interferência da contaminação do banho metálico por parte do material do cadinho e do agitador;
- c) as quantidades relativas de metal e sais fundidos empregados. Em experiências descritas na literatura as massas carregadas são bem inferiores às adotadas nas experiências realizadas;
- d) os valores das concentrações finais de Th na liga resultante, que eram superiores a 1%, de sorte que a amostragem para análise química ficou sujeita às imprecisões devidas ao eventual efeito de segregação.

O ânion F^- foi incorporado à mistura de sais fundidos sob a forma de MgF_2 ou de CaF_2 . As concentrações nominais desses dois fluoretos nas misturas de sais fundidos foram de 5% e 10%. A tabela X mostra os resultados alcançados em experiências nos quais se procurou verificar o efeito da variação do ânion F^- sobre o rendimento da redução.

T A B E L A X

Efeito da concentração de MgF_2 e de CaF_2 na fase de sais fundidos sobre a recuperação de tório metálico, na redução de ThO_2 por magnésio líquido.

concentração nominal (%)		rendimento de redução (%)
MgF_2	CaF_2	
5	-	10,6
-	5	4,2
-	10	11,4

As condições experimentais que conduziram aos valores da tabela X foram idênticas às condições nas quais foram efetuadas as experiências cujos resultados constam da tabela IX.

Embora os resultados verificados para o rendimento da redução do óxido de tório tenham sido baixos, julga o autor que tal fato não pode ser atribuído à presença de fluoreto de cálcio ao invés de fluorato de magnésio, na fase de sais fundidos. Como foi salientado anteriormente, fatores adversos influenciaram marcadamente sobre a recuperação de tório nessas séries de corridas. Assim, acredita-se que o fluoreto de cálcio pode ser usado em substituição ao fluoreto de magnésio, como constituinte incorporador de ânions F^- às misturas de sais fundidos.

O efeito da concentração de magnésio na liga com o zinco sobre a efetividade da redução, que é citado na literatura, foi confirmado pelas experiências realizadas. Assim, para concentrações superiores a 15% Mg na liga Zn-Mg, os rendimentos verificados foram inferiores aos correspondentes a valores da concentração menores do que 15% Mg. A tabela XI contém valores experimentais que mostram o efeito da porcentagem de magnésio na liga Zn-Mg, sobre o rendimento da redução de ThO_2 .

T A B E L A X I

Efeito da concentração de magnésio na liga Zn-Mg sobre a recuperação final de tório

concentração nominal de magnésio (%)	rendimento da redução (%)
5	4,4
10	11,4
15	11,6
23	8,8

A relação entre as massas das fases metálica e de sais fundidos pode interferir com o resultado final de recuperação de tório metálico. Conu-

do, em experiências nas quais carregaram-se 1200 g de metal para 600 g de sais, ou em outras, nas quais para 1000 g de metal carregaram-se 2000 g de sais, os resultados apresentados na tabela XII, foram próximos.

T A B E L A XII

Influência das relações entre as massas das fases metálica e salina do sistema e entre ThO_2 e a fase salina, sobre o rendimento.

relação de massa		tempo de redução (min)	rendimento de redução (%)
metal/sais	ThO_2 /sais		
2	0,2	20	8,3
2	0,2	40	10,6
0,5	0,1	20	8,8
0,5	0,1	40	10,4

Pode-se ainda constatar, pelos valores constantes da tabela XII, que a relação entre a massa de ThO_2 carregada e a de sais fundidos não interfere sensivelmente com o rendimento, ao menos para os valores da relação adotados.

Da tabela XII, ainda pode-se verificar que os rendimentos variaram relativamente pouco com o tempo. Esse fato não significa que a redução seja uma reação que se complete instantaneamente, como já foi comentado anteriormente. Na realidade os fatores adversos comentados acarretaram baixos rendimentos e uma resposta relativamente pouco sensível da recuperação de tório ao fator tempo de reação.

O efeito da temperatura não foi estudado. As reduções foram realizadas a 800 °C. Essa temperatura foi suficientemente alta para causar acentuada corrosão do cadinho e do agitador.

Da mesma forma não foram ensaiadas diferentes velocidades de agitação. As experiências foram conduzidas com um agitador cuja velocidade nominal era de 600 rpm e cuja velocidade efetiva era de 550 rpm.

Uma única experiência foi realizada ao ar e, comparando-se o resultado obtido nesta redução com o de outra realizada em condições análogas a menos da atmosfera, verificou-se que o rendimento ao ar foi menor (4,6%) do que o sob argônio (8,3%). O autor, contudo, acredita que possam ser melhorados os rendimentos de reduções realizadas com o banho protegido apenas pela camada líquida de sais fundidos e sem a manutenção de atmosfera protetora sobre o sistema líquido.

2.5.2 RESULTADO DAS EXPERIÊNCIAS DE DESTILAÇÃO DA LIGA PRIMÁRIA

As experiências de destilação a vácuo das ligas obtidas foram realizadas a 900 °C e a 1000 °C, com tempos de permanência do material na retorta de 1, 2, 3 e 5 horas à temperatura.

Em todas as experiências, partiu-se de ligas contendo teores de tório próximos de 0.5%. Os resultados constantes da tabela XIII mostram que a variação de massa da carga não foi sensivelmente afetada pelos fatores tempo e temperatura.

T A B E L A X I I I

Porcentagens de destilado em relação à massa da carga.

temperatura de destilação (°C)	tempo de destilação (min)	porcentagem de destilado (%)
900	120	97,2
900	180	97,0
1000	60	93,8
1000	180	98,9
1000	300	99,4

Após os ciclos de destilação, os resíduos sólidos que permaneciam nos botes, apresentavam-se com aspecto típico de esponja metálica, de coloração escura. Contudo, após a pulverização desse material e da compactação, obti

nham-se pastilhas com aparência nitidamente metálica.

Verificou-se, nas primeiras experiências, certa oxidação do resíduo e do metal condensado. Foram, então, tomadas providências no sentido de se aperfeiçoar o sistema de vedação da retorta. Embora tenha melhorado a situação, julga o autor que, dada a reatividade que tório, magnésio e zinco apresentam notadamente com o oxigênio, a retorta deva ser purgada com argônio antes de iniciar o aquecimento e que, no resfriamento, deva ser mantida uma atmosfera de argônio em seu interior, após se ter desligado a bomba de vácuo.

As concentrações de tório atingidas no resíduo da destilação não responderam às esperadas, chegando-se a valores relativamente baixos de, no máximo 25,0 % Th contido. Constatou-se uma acentuada contaminação da esponja metálica residual por ferro, tendo sido encontrados valores entre 6,0 e 24,0% Fe contido no resíduo.

Outro fato que chamou a atenção do autor foi a contaminação do metal condensado por tório. Embora não disponha o autor de resultado de análise química que fornecesse a concentração de tório no material destilado e condensado na operação, a presença de tório foi constatada com o auxílio de um detetor de radiação.

CAPÍTULO 3 - OBTENÇÃO DE TÓRIO POR REDUÇÃO DE ThO_2 COM ALUMÍNIO

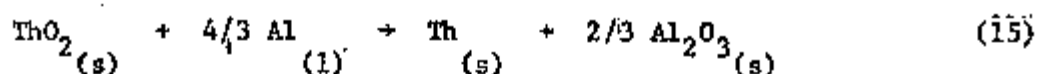
Um outro método pirometalúrgico de se obter tório metálico é o da redução de ThO_2 pelo alumínio, em um sistema líquido do tipo metal sais fundidos. O esquema da Fig. 16 descreve resumidamente o processo, apresentando a sequência de operações do mesmo. A seguir, serão comentados aspectos teóricos tanto da redução do óxido, como da extração de tório a partir da liga Al-Th resultante da redução. Também serão comentados alguns resultados experimentais.

3.1 REDUÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO PELO ALUMÍNIO

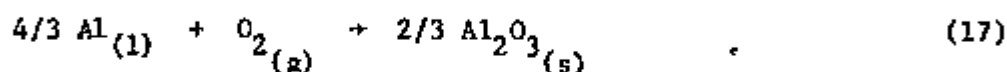
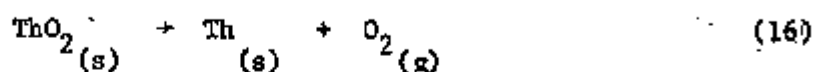
3.1.1 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

Analogamente à redução de ThO_2 por magnésio, a redução por alumínio é termodinamicamente desfavorável, quando se consideram os reagentes e os produtos da reação de redução em seus respectivos estados padrão.

Considere-se a seguinte reação:



A reação (15) pode ser decomposta nas seguintes reações parciais:



As energias livres padrão das reações (16) e (17) são dadas respectivamente por: (68)

$$\Delta G_T^0 = (293.400 + 1,61T \log T - 47,7T) \quad (14)$$

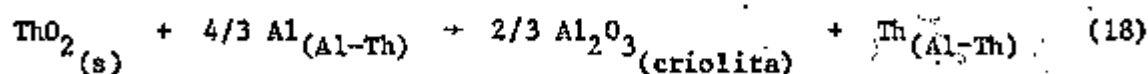
$$\Delta G_T^0 = -(2/3) (405.750 + 3,75T \log T - 92,22T) \quad (15)$$

sendo a variação de energia livre padrão expressa em kcal e a temperatura em $^\circ\text{K}$.

A 1000 °K, por exemplo, a variação de energia livre que acompanha a reação (15) será, pois:

$$\Delta G_T^0 = 251 - 217 = 34 \text{ kcal} \quad (16)$$

A reação (15) tem variação de energia livre positiva, sendo desfavorável, do ponto de vista termodinâmico, a redução proposta pela mesma. Contudo, considerando-se que a reação se dá na interface de um sistema heterogêneo, constituído inicialmente de alumínio líquido e criolita fundida, ao qual se adiciona o óxido de tório, a equação química que representa a redução é:



Tem-se o óxido de tório constituindo, presumivelmente, uma suspensão de partículas sólidas na criolita, enquanto que o óxido de alumínio formado entra em solução na mesma. O tório reduzido se incorpora à fase metálica do sistema formando uma liga Al-Th.

A energia livre da reação (18) é, pois:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{\alpha_{\text{Th}} \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{2/3}}{\alpha_{\text{ThO}_2} \alpha_{\text{Al}}^{4/3}} \quad (17)$$

onde:

- ΔG_T^0 = variação de energia livre padrão a T°K, calculada para a reação (15)
- α_{Th} = atividade do tório na liga líquida Al-Th
- $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ = atividade do óxido de alumínio presente na criolita fundida
- α_{ThO_2} = atividade do óxido de tório na criolita
- α_{Al} = atividade do alumínio na liga Al-Th

Como já foi exposto anteriormente, para a redução do óxido de tório com magnésio, tem-se que, embora o valor de ΔG_T^0 seja positivo, existem conjun

tos de valores para as atividades de produtos e reagentes da reação (18), tais que tornem o termo logarítmico da equação (17) suficientemente pequeno e a reação, termodinamicamente favorável.

A condição responsável para que a redução ocorra é a formação do composto intermetálico ThAl_3 entre o tório reduzido e o alumínio. A Fig. 17 apresenta um trecho do diagrama de equilíbrio binário do sistema Al-Th e a Fig. 18 é uma micrografia que mostra cristais primários do composto intermetálico formado.

Segundo estimativa de RALEIGH ⁽⁷⁰⁾ a energia livre padrão de formação do composto intermetálico ThAl_3 a 1050 °C (1323 °K) é de -36 kcal.

3.1.2 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE ALGUNS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O autor realizou algumas experiências de redução de ThO_2 por alumínio, objetivando a verificação da influência dos seguintes fatores sobre o rendimento da redução:

- a) relação de massas entre criolita e óxido de tório;
- b) concentração inicial de óxido de alumínio presente na criolita;
- c) tempo de reação;
- d) temperatura de reação;
- e) concentração de tório na liga redutora.

As reduções foram realizadas em cadinhos de grafita e o forno empregado foi o de alta-frequência H.W.G., de 25 kW e 1.000 kHz ⁽⁷¹⁾. A Fig. 19 mostra o arranjo experimental adotado.

A relação de massas entre a criolita e o óxido de tório afetou o rendimento da redução conforme mostra a tabela XIV.

T A B E L A X I V

Influência da relação de massas entre criolita e
óxido de tório sobre o rendimento da redução.

$\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{ThO}_2$	rendimento (%)
1:1	22
3:1	50
6:1	90
9:1	90
12:1	95
18:1	65

Nota-se uma tendência de aumento de rendimento da redução para valores crescentes da relação. Contudo, acima de certo valor da relação, observou-se uma diminuição do rendimento. Poder-se-ia interpretar esse fato como sendo devido à espessura relativamente grande da camada de criolita fundida. Nesse caso, o acesso das partículas sólidas de ThO_2 à interface com o alumínio líquido, para que se dê a redução, é dificultado.

Os resultados experimentais das corridas, com os quais se procurou estudar o efeito da concentração inicial de óxido de alumínio na criolita, constam da tabela XV.

T A B E L A XV

Influência da concentração inicial de Al_2O_3 na criolita sobre o rendimento da redução.

Al_2O_3 (%)	rendimento (%)
0	54
16	41
21	45

Os rendimentos relativamente baixos verificados se deveram à relação de massas entre criolita e ThO_2 adotada (3:1). Constatou-se o Al_2O_3 inicialmente presente na criolita, interfere com o rendimento no sentido de abaixá-lo. A maior implicação desse fato é a existência de uma limitação para o reaproveitamento das escórias solidificadas, de operações anteriores. Verificou-se que, mesmo quando o rendimento de redução era de 95 %, o teor residual de tório contido na escória, principalmente como ThO_2 não reagido, era de 4 %. Torna-se, pois, necessário um reaproveitamento da escória em fusões subsequentes. Contudo, deve-se ter atenção para o teor de Al_2O_3 na escória para que se alcancem altas recuperações finais.

Quanto à influência do tempo de redução, verificou-se que os rendimentos alcançados em tempos de 5 e de 10 minutos foram comparáveis (91,5 % e 89,5 %, respectivamente). Isso significa que, sob condições adequadas de agitação e de carga, pode-se atingir rendimentos elevados em tempos relativamente curtos.

Os resultados de corridas realizadas a 1300 °C foram superiores aos das corridas realizadas a 1200 °C, contudo, essa temperatura foi suficiente para se alcançar rendimentos superiores a 90 %.

Foi constatada, ainda, a influência da concentração inicial de tório, na fase metálica redutora, sobre o rendimento global. Verificou-se que o

aumento da concentração de tório na liga de Al-Th contribuiu para o abaixamento da recuperação do metal na redução. Os resultados de algumas experiências constam da tabela XVI.

T A B E L A XVI

Influência do teor inicial de tório na Liga redutora sobre o rendimento e a concentração final de tório alcançados.

% Th (inicial)	% Th (final)	rendimento (%)
0	10	90
10	16	69
16	22	49
22	27	30

3.2 EXTRAÇÃO DO TÓRIO CONTIDO EM LIGA Al-Th POR ADIÇÃO DE ZINCO

3.2.1 TEORIA DO PROCESSO

A extração do tório contido em uma liga Al-Th por adição de zinco ao sistema é, basicamente, uma operação de refino piro-metalúrgico conforme a conceituação formulada por SOUZA SANTOS ⁽⁷²⁾ e DAVEY ⁽⁷³⁾. Com efeito, tem-se um sistema inicialmente homogêneo (liga líquida Al-Th) que, por variação de temperatura (resfriamento) e de concentração (adição de zinco) se transforma em um outro, heterogêneo. O sistema heterogêneo formado é constituído de uma fase sólida (cristais de $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) ⁽⁷⁴⁾, enriquecida em tório e de outra, líquida, enriquecida em alumínio. A separação da fase agregada é, por conseguinte, do tipo sólido-líquido. Posteriormente, por destilação do agregado de cristais de $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, elimina-se o zinco e obtém-se um resíduo sólido de tório.

Os valores da solubilidade de tório em zinco líquido constam da tabela XVII.

TABELA XVII

Solubilidade de tório em zinco líquido (Ref. 75).

temperatura (°C)	solubilidade (%)
746,2	1,23
703,8	0,639
694,9	0,541
644,7	0,247
609,8	0,123
601,1	0,111
548,4	0,0373
526,6	0,0231
496,2	0,0113
475,5	0,00708
455,0	0,00465
448,9	0,00426

Os cristais do composto intermetálico $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ formados são mais densos que o líquido remanescente e tendem à decantação. A separação do tipo sólido-líquido, necessária à remoção da fase rica em tório, poderá ser, pois, efetuada por simples decantação ou, então, por meios mais sofisticados como filtração a quente, centrifugação e sifonamento do líquido. Estas últimas técnicas, embora sejam de fácil execução quando se trata de misturas à temperatura ambiente, apresentam dificuldades adicionais se aplicadas a sistemas metálicos fundidos, a altas temperaturas.

A adição de zinco a um sistema líquido constituído essencialmente de alumínio e de tório poderia acarretar, com o resfriamento, a precipitação de compostos intermetálicos de Th-Zn ou de Th-Al, dependendo da relação Zn/Al do sistema ternário Al-Th-Zn resultante (76).

Com efeito, poderiam ser atingidos os equilíbrios das seguintes rea

ções de precipitação:



As constantes de equilíbrio das reações (19) e (20) são respectivamente, dadas por:

$$K = \frac{a_{\text{Th}}^2 a_{\text{Zn}}^{17}}{a_{\text{Th}_2\text{Zn}_{17}}} \quad (18)$$

$$K' = \frac{a_{\text{Th}} a_{\text{Al}}^3}{a_{\text{ThAl}_3}} \quad (19)$$

Nas equações (18) e (19) tem-se:

- a_{Th} = atividade do tório na liga fundida Al-Th-Zn, no equilíbrio da reação (19)
- a_{Zn} = atividade do zinco na liga fundida Al-Th-Zn, no equilíbrio da reação (19)
- $a_{\text{Th}_2\text{Zn}_{17}}$ = atividade do composto intermetálico na liga fundida Al-Th-Zn, no equilíbrio da reação (19)
- a_{Th}' = atividade do tório na liga fundida Al-Th-Zn no equilíbrio da reação (20)
- a_{Al} = atividade do alumínio na liga fundida Al-Th-Zn, no equilíbrio da reação (20)
- a_{ThAl_3} = atividade do composto intermetálico ThAl₃ na liga fundida Al-Th-Zn, no equilíbrio da reação (20)

As atividades do tório correspondentes aos equilíbrios das reações (19) e (20) são dadas, respectivamente, por:

$$\alpha_{\text{Th}}^2 = \frac{K}{\alpha_{\text{Zn}}^{17}} \quad (20)$$

$$\alpha_{\text{Th}}^1 = \frac{K'}{\alpha_{\text{Zn}}^3} \quad (21)$$

pois as atividades dos compostos intermetálicos, em equilíbrio com o líquido, são iguais a um.

Se $\alpha_{\text{Th}} < \alpha_{\text{Th}}^1$, então ocorrerá a precipitação representada pela reação (19), dando-se da direita para esquerda, isto é, haverá a precipitação do composto $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$.

Note-se que as atividades α_{Th} e α_{Th}^1 dependem das concentrações de alumínio e de zinco presentes, e, por conseguinte, fixada a concentração de tório de um líquido ternário Al-Th-Zn, existirá um valor crítico da relação Zn/Al para a qual ocorrerá tanto o equilíbrio da reação (19), como o da (20).

A relação crítica Zn/Al poderia ser estimada, teoricamente, se as energias livres de formação dos compostos intermetálicos fossem perfeitamente conhecidas à temperatura de "líquidus" considerada.

As energias livres de formação dos compostos intermetálicos $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ e ThAl_3 relacionam-se com as constantes de equilíbrio das reações (19) e (20), respectivamente, pelas seguintes equações:

$$\Delta G_{T,f} (\text{Th}_2\text{Zn}_{17}) = -RT \ln K \quad (22)$$

$$\Delta G_{T,f} (\text{ThAl}_3) = -RT \ln K' \quad (23)$$

Substituindo-se as atividades pelas frações molares e tomando-se os logaritmos de ambos os membros das equações (20) e (21), resulta:

$$\ln K = 2 \ln N_{\text{Th}} + 17 \ln N_{\text{Zn}} \quad (24)$$

$$\ln K' = \ln N_{\text{Th}} + 3 \ln N_{\text{Al}} \quad (25)$$

Dado o alto p̄eso at̄mico do t̄rio e os valores baixos da solubilidade d̄esse metal no alum̄nio e no zinco, pode-se supor que os valores de N_{Th} e N_{Th}^s sejam suficientemente pequenos para que se possa ter:

$$\ln K = 17 \ln N_{Zn} \quad (26)$$

$$\ln K' = 3 \ln N_{Al} \quad (27)$$

Das equāoes {22}, {23}, {26} e {27} vem:

$$\Delta G_{T,f} (Th_2Zn_{17}) = RT 17 \ln N_{Zn} \quad (28)$$

$$\Delta G_{T,f} (ThAl_3) = RT 3 \ln N_{Al} \quad (29)$$

Dividindo-se membro a membro {28} e {29} resulta:

$$\frac{\ln N_{Zn}}{\ln N_{Al}} = \frac{3 \Delta G_{T,f} (Th_2Zn_{17})}{17 \Delta G_{T,f} (ThAl_3)} \quad (30)$$

A exata determināo da relāo Zn/Al para a qual haveria precipitāo concomitante de Th_2Zn_{17} e de $ThAl_3$ n̄o se reveste de importāncia decisiva para o êxito do procedimento operacional de extrāo do t̄rio pelo solvente me-
t̄lico zinco. Realmente, tratando-se de um metal relativamente barato e de f̄cil recuperāo por destilāo, o zinco poder̄ ser adicionado em excesso.

3.2.2 DESCRĪO DA EXPERĪNCIA REALIZADA E APRESENTĀO DO RESULTADO ALCAN̄ADO

Foi realizada a extrāo do t̄rio contido em uma liga Al-18,9 % Th . Adicionou-se uma quantidade de zinco tal que:

- a) a relāo volum̄trica entre os valores de zinco e alum̄nio f̄sse da 2,1 (397,7 g de zinco para 73,04 g de alum̄nio);
- b) supondo-se todo o t̄rio combinado com o zinco na forma de cris-
tais de Th_2Zn_{17} , o l̄quido residual tivesse a composīo nominal de 83 % Zn e 17 % Al.

A fusão e a solubilização da liga foi realizada a 800 °C durante 2 horas, seguindo-se o resfriamento lento, no interior do próprio forno. O banho foi protegido por uma camada de sais fundidos com a composição eutética do sistema ternário LiF - NaF - KF, cuja temperatura de solidificação é de 454 °C.

A seguir o lingote foi retirado do cadinho e serrado longitudinalmente para exame macrográfico. A macrografia da Fig. 20 evidencia a segregação de cristais de $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ que se acumularam na parte inferior, por decantação, durante o resfriamento do lingote.

O fundo do lingote foi serrado e esse material foi atacado por solução de hidróxido de sódio a 20 %, à temperatura de 80 °C. O resíduo foi filtrado, seco e analisado. Verificou-se que continha 28,3 % Th, tendo por conseguinte, composição próxima à do composto intermetálico $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

(1) Os rendimentos da redução de ThO_2 por magnésio não variaram sensivelmente com a concentração de MgCl_2 presente na fase de sais fundidos. Os rendimentos ficaram entre 10,6 e 13,8 %, para concentrações de cloreto de magnésio compreendidas entre 50 e 70 %.

(2) A concentração de CaF_2 presente na mistura de sais fundidos interferiu com o rendimento da redução de ThO_2 por magnésio. Para concentrações de 5 % e de 10 % CaF_2 os rendimentos verificados foram de, respectivamente, 4,2 e 11,4 %. Quando se usou 5 % MgF_2 , o rendimento foi de 10,6 %.

(3) O rendimento da redução de ThO_2 por magnésio depende da concentração inicial de magnésio na fase metálica constituída pela liga líquida de Zn-Mg. Aparentemente há um intervalo ótimo de valores da concentração de magnésio para os quais ocorrem maiores rendimentos. Nas condições experimentais adotadas, rendimentos maiores foram conseguidos quando ligas fundidas de Zn-Mg continham 10 % Mg e 15 % Mg. Os rendimentos foram respectivamente de 11,4 % e 11,6 %.

(4) A relação entre as massas da fase metálica e da mistura de sais fundidos não afetou apreciavelmente o rendimento da redução do ThO_2 por magnésio. Foram experimentadas relações de 2:1 e 1:2.

(5) A relação entre a massa de ThO_2 carregada e a da mistura de sais fundidos não influiu marcadamente no rendimento da redução do ThO_2 pelo magnésio. Foram realizadas algumas experiências nas quais essa relação foi de 1:5 e outras, em que a relação foi de 1:10.

(6) O rendimento da redução de ThO_2 por magnésio depende do tempo de reação. Quando se dobrou o tempo de 20 para 40 minutos, ocorreu um aumento de 23 % no rendimento da redução.

(7) À temperatura de 800 °C e com a velocidade de agitação de 550 rpm constatou-se acentuada corrosão do cadinho do reator por parte do sistema líquido constituído pela liga Zn-Mg e pela mistura de sais fundidos.

(8) Uma única experiência realizada sem atmosfera de argônio sobre

o sistema líquido no cadinho, resultou em rendimento menor do que em experiência correspondente, na qual se manteve atmosfera inerte sobre o banho.

(9) Os rendimentos da redução de ThO_2 por magnésio, alcançados nas experiências realizadas, foram sempre menores do que 15 %. Tais valores são inferiores aos de experiências descritas na bibliografia, ainda que, para os mesmos tempos de reação. Contudo, segundo a bibliografia consultada, rendimentos superiores a 90 % somente são alcançados com tempos de reação de 180 minutos ou mais. Os tempos adotados nas experiências realizadas foram de 20 e 40 minutos apenas.

(10) Os rendimentos relativamente baixos, obtidos, nas experiências de redução de ThO_2 por magnésio, podem ser atribuídos aos seguintes fatores negativos: (a) impureza e instabilidade dos constituintes da mistura de sais fundidos; (b) contaminação da liga primária contendo o tório reduzido pelos produtos da corrosão do cadinho e do agitador, principalmente ferro; (c) massa relativamente grande de ThO_2 carregada; (d) massas igualmente grandes de metal e de sais fundidos carregadas por corrida.

(11) As porcentagens de destilado em relação às massas de liga primária carregadas na retorta não foram sensivelmente afetadas pelo tempo e pela temperatura de destilação. Variaram entre 93,8 % (a 1000 °C, em 60 minutos) e 99,4 % (a 1000 °C, em 300 minutos).

(12) Os resíduos da destilação não apresentaram os teores de tório esperados, chegando-se no máximo, a 25,5 %. As concentrações de ferro nos resíduos metálicos da destilação, contudo, foram realmente elevadas, variando entre 6,0 e 24,0 %.

(13) Os rendimentos da redução de ThO_2 por alumínio foram sensivelmente afetados pela relação de massas entre criolita e óxido de tório. Nas condições experimentais adotadas as relações que propiciaram maiores rendimentos foram 6:1, 9:1 e 12:1 (nesses casos os rendimentos foram de 90 a 95 %). Razões menores do que 6:1 e maiores do que 12:1 conduziram a rendimentos inferiores.

(14) A presença de Al_2O_3 , em solução na criolita, e a de tório, na liga com alumínio, provocaram uma diminuição do rendimento da redução de ThO_2

por alumínio.

(15) Foram conseguidos rendimentos superiores a 90 % na redução de ThO_2 por alumínio, em corridas realizadas a 1200 °C, durante apenas 5 minutos.

(16) As experiências de redução de ThO_2 por alumínio apresentaram rendimentos nitidamente superiores aos das de redução de ThO_2 por magnésio, em tempos muito menores e em condições experimentais muito mais favoráveis, principalmente no que diz respeito à contaminação da liga primária de tório obtida, por produtos de corrosão dos recipientes de reação.

(17) Pode-se extrair o tório contido em ligas primárias de Al-Th utilizando-se zinco como solvente. A separação dos cristais do composto intermetálico $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ precipitados pode ser efetuada por simples decantação. A seguir, pode-se recuperar o tório contido nesses cristais por destilação do zinco.

CAPÍTULO 5 - PERSPECTIVAS PARA NOVOS ESTUDOS

O estudo experimental realizado permitiu ao autor sentir algumas das dificuldades que aparecem quando se adotam técnicas pirometalúrgicas em metalurgia nuclear. Alguns dos resultados experimentais verificados poderiam, à primeira vista, desaconselhar tais soluções, contudo, acredita-se que, introduzindo-se certas modificações na prática de trabalho, usando-se matérias primas mais adequadas e reprojatando-se os equipamentos empregados para a redução, notadamente no que se refere ao material dos cadinhos, e para a destilação, na qual deverá ser prevista a manutenção de uma atmosfera de argônio durante parte do ciclo, poderiam, então, ser conseguidos resultados substancialmente superiores aos obtidos.

Assim, o prosseguimento desse estudo experimental poderá consistir na introdução de aperfeiçoamentos que se mostraram necessários pela experiência adquirida. Além da simples continuação da pesquisa realizada, novos estudos poderiam também ser efetuados sobre assuntos que mantêm interrelação com o tema da presente dissertação. O autor sugere os seguintes estudos:

- a) Estudo experimental da redução de ZrO_2 por magnésio dissolvido em liga Zn-Mg fundida.

Nesse estudo poderiam ser re-examinadas as influências das concentrações de Mg^{++} e de F^- nas misturas de sais fundidos, bem como a influência da concentração de Mg na liga Zn-Mg, sobre a distribuição de zircônio entre as fases de sais fundidos e metálica do sistema.

- b) Estudo experimental sobre a elaboração e as propriedades de ligas de magnésio contendo Zn e Th ou Zn e Zr, como adições.

A elaboração das ligas não requer a fusão de tório ou de zircônio metálicos, podendo-se partir dos respectivos óxidos que são reduzidos por magnésio e, assim, incorporados à liga primária. As ligas primárias são refundidas e têm a composição acertada para os teores especificados dos constituintes.

- c) Estudo experimental da cinética das reações de redução de U_3O_8 , ThO_2 e ZrO_2 por magnésio e alumínio líquidos.

Neste estudo procurar-se-ia pesquisar os fatores que afetam a velocidade das reações de redução propostas, levantando-se curvas da variação da concentração de metal reduzido e incorporado à fase metálica fundida, contra o tempo de residência do sistema no reator.

- d) Estudo experimental da extração de tório e de urânio contidos em ligas com alumínio, por adição de zinco.

Verificar-se-ia a exequibilidade prática de se adotar a técnica de extração por solvente empregando-se zinco para esse fim. Seriam ensaiados diferentes meios de se efetuar a separação do tipo sólido-líquido entre a fase sólida constituída por cristais de compostos intermetálicos de Th-Zn ou de U-Zn e a fase fundida constituída por um líquido do sistema Al-Zn.

- e) Estudo experimental da destilação de ligas dos sistemas Zn-Th, Zn-U e Zn-Zr.

Verificar-se-ia a eficiência da separação do tipo líquido-gás, promovendo-se a destilação das ligas fundidas, sob vácuo. Procurar-se-ia verificar a eficiência da separação em função do teor de Th, U ou Zr presentes, bem como a influência da adição de magnésio aos sistemas binários iniciais, com o intuito de decompor os compostos intermetálicos formados entre o zinco e os metais a serem recuperados.

REFERÊNCIAS

- (1) GLASSTONE, S. e EDLUND, M.C. - "The Elements of Nuclear Reactor Theory", p. 41, D. Van Nostrand Company, Inc., 1965.
- (2) WEISSERT, L.R. e SCHILEO, G. - "Fabrication of Thorium Fuel Elements", p. 8 a 18, American Nuclear Society, 1968.
- (3) ISSEROW, S. - "Fluid-Fuel Systems" - Kaufmann, A.R. - Nuclear Reactor Fuel Elements. Metallurgy and Fabrication, p. 641, Interscience Publishers, 1962.
- (4) Ref. (2), p. 18 e p. 200.
- (5) CUMBERT, F.L. - "Thorium Production Technology", p. 168 a 196, Addison Wesley Publishing Company, Inc., 1958.
- (6) CAPOCCHI, J.D.T.; GENTILE, E.F. e TRACANELLA, R.B. - "Obtenção de ligas Al-Th e Al-Th-U por redução de ThO_2 e de U_3O_8 por alumínio líquido" - Metalurgia - Revista da Associação Brasileira de Metais, v. 25, nº 144, p. 832, 1969.
- (7) ENLEY, E.F. - "Principles of Magnesium Technology" - p. 288 a 294, Pergamon Press; 1966.
- (8) JOHNSON, R.E. e CHILTON, J.D. - "Reprocessing of Thorium-Uranium Fuels by Liquid Metals Extraction", NAA-SR-5506, 1960.
- (9) KNIGHTON, J.B.; BURRIS, Jr., L. FEDER, H.M. - "Purification of Reactor Fuels Using Liquid Zinc", ANL-6223, 1961.
- (10) KNIGHTON, J.B. e WALSH, J.W. - "Reduction of Thorium Oxide" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division Summary Report, January, February, March, 1961, ANL-6333, p. 67, 1961.
- (11) HARIHARAN, A.V.; KNIGHTON, J.B. e STEUNENBERG, R.K. - "Preparation of Metals by Magnesium - Zinc Reduction. Part II. Reduction of Thorium Oxide" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, ANL-7058, 1965.

- (12) Ref. (11), p. 14.
- (13) Ref. (7), p. 953.
- (14) CHIOTTI, P. e GILL, K.J. - "Phase Diagram and Thermodynamic Properties of the Thorium-Zinc System" - Transactions of the Metallurgical Society of the American Institute of the Metallurgical, Mining and Petroleum Engineers, v. 221, p. 574, junho, 1961.
- (15) Ref. (7), p. 949.
- (16) LAWROSKI, S., VOGUEL, R.C., LEVENSON, M. e MONNECKE, V.H. - "Pyrometallurgical Processes. Chemistry of Molten Salts" - Argonne National Laboratory. Chemical Engineering Division, Research Highlights, May 1962 - April 1963, ANL-6766, p. 47, 1962.
- (17) Ref. (7), p. 31.
- (18) GLASSNER, A. - "The Thermochemical Properties of the Oxides and Chlorides to 2,500 9K" - Argonne National Laboratory, ANL-5750, Figs. 1b e 1e, United States Atomic Energy Commission, 1967.
- (19) KUBASHEWSKI, O. e EVANS, E. LL. - "Metallurgical Thermochemistry, p. 342, Pergamon Press Ltd., 1958.
- (20) Ref. (19), p. 340.
- (21) Ref. (14), p. 576 a 579.
- (22) Ref. (14), p. 578
- (23) BUTTS, A. - "Metallurgical Problems" - p. 399, McGraw-Hill Book Company, Inc., 2^a Ed., 1943.
- (24) SMITHHELLS, C.J. - "Metals Reference Book", v. 1, p. 262 e 263, Plenum Press, 1967.
- (25) * Ref. (14), p. 577.

- (26) STEUNENBERG, R.K. e KNIGHTON, J.B. - "Effect of Flux Composition on the Reduction of Uranium, Thorium, and Plutonium Oxides by Zinc-Magnesium Alloy" - Transactions of the American Nuclear Society, 1961 Annual Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania, June 4-8, 1961, v. 4, n° 4. p. 352 e 353, 1961.
- (27) KNIGHTON, J.B.; WALSH, J.W. e PAVLIK, J.R. - "Pyrometallurgical Reduction Studies" Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, April, May, June, 1961, ANL-6379, p. 59 e 60, 1961.
- (28) KNIGHTON, J.B. e GRIFFIN, H.E. - "Reduction of Thorium Oxide by Zinc-Magnesium Alloys" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, July, August, September, 1961, ANL-6413, p. 48, 1961.
- (29) HARIHARAN, A.V. e KNIGHTON, J.B. - "Reduction of Thorium Dioxide" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, October, November, December, 1961, ANL-6477, p. 40-43, 1961.
- (30) HARIHARAN, A.V. e KNIGHTON, J.B. - "Reduction of Thorium Dioxide" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, January, February, March, 1962, ANL-6543, p. 47, 1962.
- (31) Ref. (11), p. 14.
- (32) Ref. (16), p. 45 e 46.
- (33) Ref. (11), p. 7 e 8.
- (34) Ref. (10), p. 50.
- (35) Ref. (11), p. 13.
- (36) HARIHARAN, A.V.; KNIGHTON, J.B. e WALSH, J.W. - "Reduction of Thorium Dioxide" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, October, November, December, 1962, ANL-6648, p. 93 e 94, 1962.

- (37) HAYSCHILD, W.H.; KNIGHTON, J.B. e WALSH, J.W. "Reduction of Thorium Dioxide" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, April, May, June, 1962, ANL-6725, p. 84 e 85, 1962.
- (38) Ref. (36), p. 93.
- (39) Ref. (36), p. 92.
- (40) HAYSCHILD, W.H. e KNIGHTON, J.B. - "Reduction of Thorium Dioxide" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, January, February, March, 1963, ANL-6687, p. 80, 1963.
- (41) Ref. (5), p. 151 e 152.
- (42) Ref. (36), p. 91.
- (43) Ref. (11), p. 10.
- (44) HARIHARAN, A.V. e KNIGHTON, J.B. - "Reduction of Thorium Dioxide" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, July, August, September, 1962, ANL-6596, p. 92, 1962.
- (45) Ref. (11), p. 9.
- (46) Ref. (36), p. 90 e 91.
- (47) Ref. (44), p. 91.
- (48) DEKANY, J.P.; LAVENDEL, H.W. e BURRIS, Jr., L. - "Studies of Corrosion by Molten Zinc and Cadmium Systems" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, ANL-6243, 1960.
- (49) NELSON, P., KYLE, M. e HEPPERLY, J. - "Corrosion Studies" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, October, November, December, 1960, ANL-6287, p. 74-77, 1960.
- (50) NELSON, P.; KYLE, M. e SANDERS, A. - "Corrosion Studies" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, January, February, March, 1961, ANL-633, p. 76-79, 1961.

- (51) NELSON, P.; KYLE, M. e SANDERS, A. - "Corrosion Studies" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, April, May, June, 1961. ANL-6379, p. 88-93, 1961.
- (52) KYLE, M. e DEERWESTER, M. - "Corrosion by Molten Metal and Flux Systems" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, January, February, March, 1962, ANL-6543, p. 64-70, 1962.
- (53) KYLE, M. e DEERWESTER, M. - "Corrosion of Tungsten and Tungsten Alloys" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, July, August, September, 1962, ANL-6596, p. 70-73, 1962.
- (54) NELSON, P.A.; JASTRZEBSKI, Z.D.; BENNET, G.A. e DORSEY, L.F. - "Containment of Molten Zinc - Magnesium-Flux Systems in Ceramic Vessels" - Argonne National Laboratory, Chemistry Engineering Division, Summary Report, July, August, September, 1962, ANL-6596, p. 75-76, 1962.
- (55) Ref. (48), p. 4, 5, 42 e 43.
- (56) Ref. (48), p. 21 e 26.
- (57) Ref. (49), p. 75.
- (58) Ref. (52), p. 68 e 69.
- (59) Ref. (57), p. 89 e 90.
- (60) BURRIS, Jr., L. e STEINENBERG, R.K. - "Liquid Metal Solvents Process Development" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, October, November, December, 1960, ANL-6287, p. 48 e 49, 1960.
- (61) LENK, J.F. e BOWDEN, M.A. - "Retorting of Uranium Concentrates" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, January, February, March, 1961, ANL-6333, p. 69, 1961.
- (62) MILLER, W.E. - "Collection of Metal Vapors" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, July, August, September, 1962, ANL-6596, p. 103, 1962.

- (63) MILLER, W.E. - "Collection of Metal Vapors" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, January, February, March, 1963, ANL-6687, p. 74, 1960.
- (64) MILLER, W.E. e STETHERS, H.L. - "Collection of Metal Vapors" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, April, May, June, 1963, ANL-6725, p. 98, 1963.
- (65) DAVEY, T.R.A. - "Distillation under Moderately High Vacuum, illustrated by the Vacuum Distillation of Zinc from Lead-Theoretical" - Vacuum, nº 12, p. 83-95, 1962.
- (66) SCHELECHTEN, A.W. e DOELLING, R.F. - "Vacuum Treatment of Parkes Process Crusts on a Pilot Plant Scale" - Journal of Metals, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, April, 1951, p. 327-330, 1951.
- (67) SOUZA SANTOS, T.D.; CORREIA DA SILVA, L.C. e MARTINI, J. - "Experiências de destilação de ligas zinco-prata de baixo teor em chumbo em retortas de ferro fundido sob vácuo" - Boletim da Associação Brasileira de Metais, nº 28, v. 8, p. 328-348, 1952.
- (68) Ref. (19), p. 336 e 342.
- (69) MURRAY, J.R. "The Thorium-Aluminum System" - Journal of the Institute of Metals, v. 87, p. 349-352, 1959.
- (70) RALEIGH, O.D. - "Equilibrium Studies in the Reduction of Thorium Oxide by Aluminum" - Journal of the Electro-Chemical Society, v. 109, nº 6, p. 521-525, 1962.
- (71) Ref. (6), p. 836.
- (72) SOUZA SANTOS, T.D. - "Os princípios utilizados nos processos pirometúrgicos de refino de chumbo" - ABM- Boletim, nº 25, v. 7, p. 527-559, 1951.

- (73) DAVEY, T.R.A. - "Pyrometallurgical Methods for Refining Metals" - Techniques of Metals Research, v. 1. cap. 12, p. 550-581, Interscience Publishers, 1968.
- (74) RALEIGH, D.O. - "Pyrometallurgical Separation of Thorium from Th-Al Alloys" - Atomics International - Division of North American Aviation, Inc., - Technical Data Record, NAA - SR - MEMO 5869, p. 4, 1960.
- (75) MARTIN, A.E.; KNIGHTON, J.B. e FEDER, H.M. - "Solubilities in Liquid Zinc: Zirconium, Niobium, Molybdenum, Palladium and Thorium" - Journal of Chemistry Engineering Data, v. 6. nº 4, p. 596-599, 1961.
- (76) Ref. (74), p. 3.

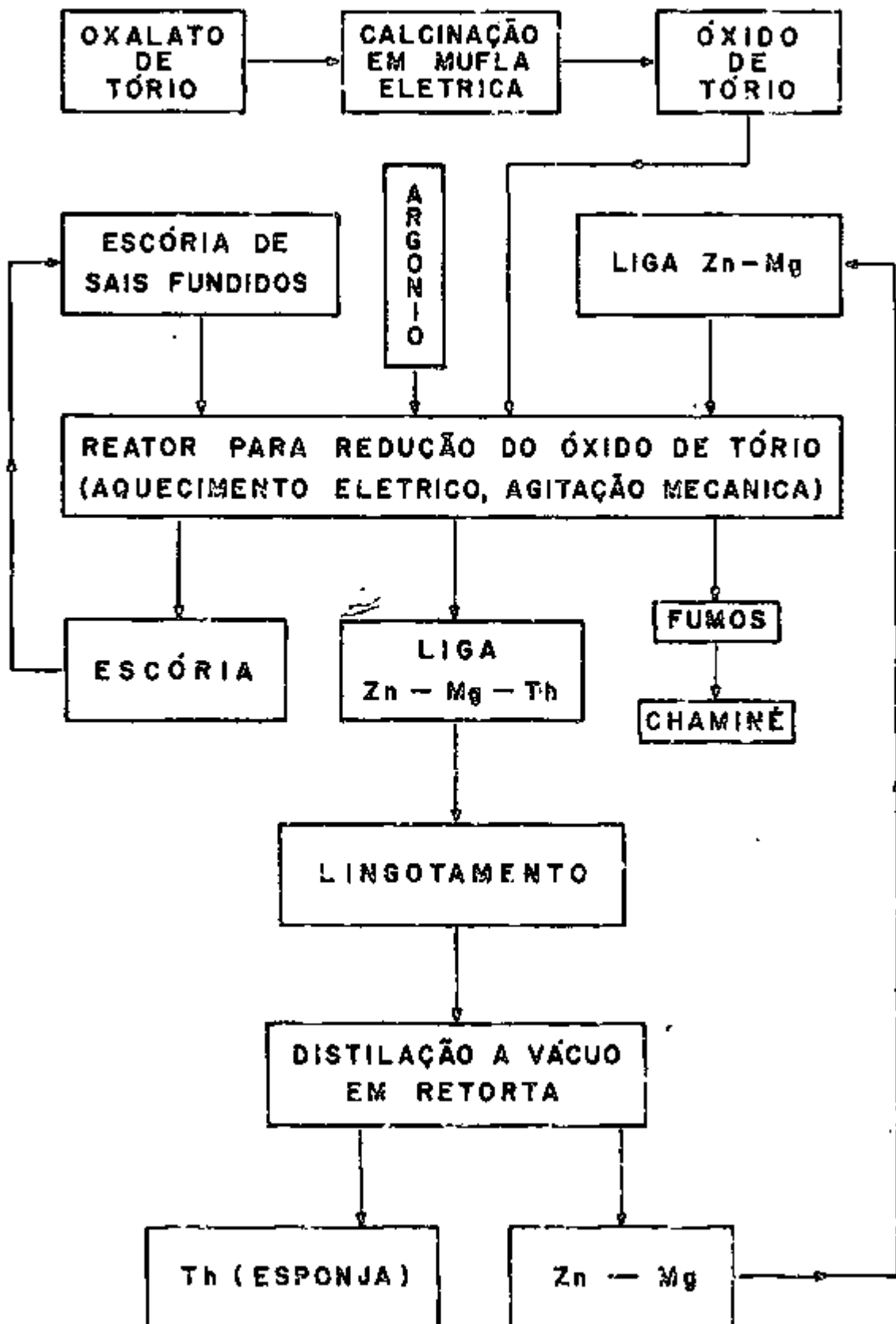


Figura 1 - Diagrama de seqüência de operações do processo de obtenção de tório por redução de ThO_2 com magnésio, dissolvido em liga fundida de Zn-Mg.

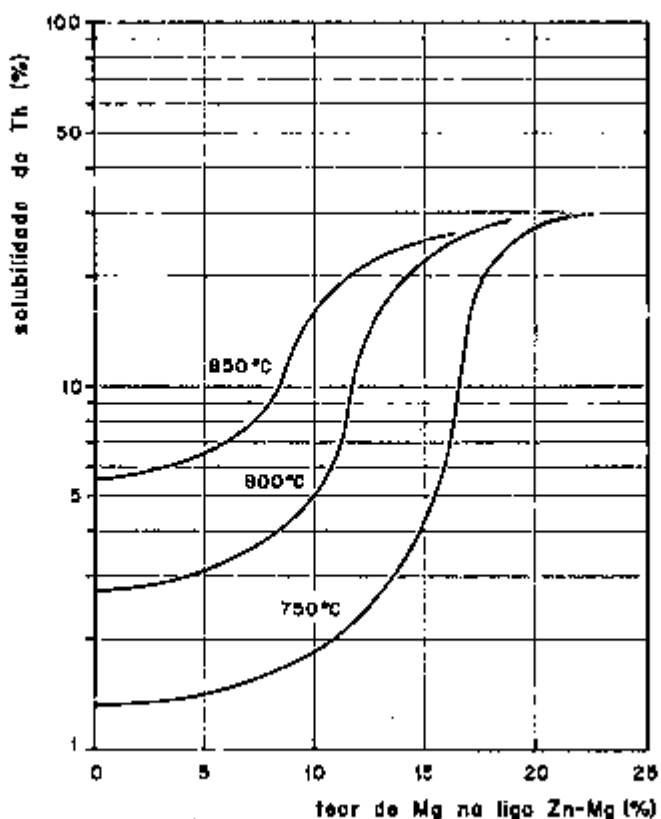


Figura 2 - Curvas de solubilidade do tório nas ligas Zn-Mg fundidas, em função da temperatura e da concentração de magnésio (Ref. 12).

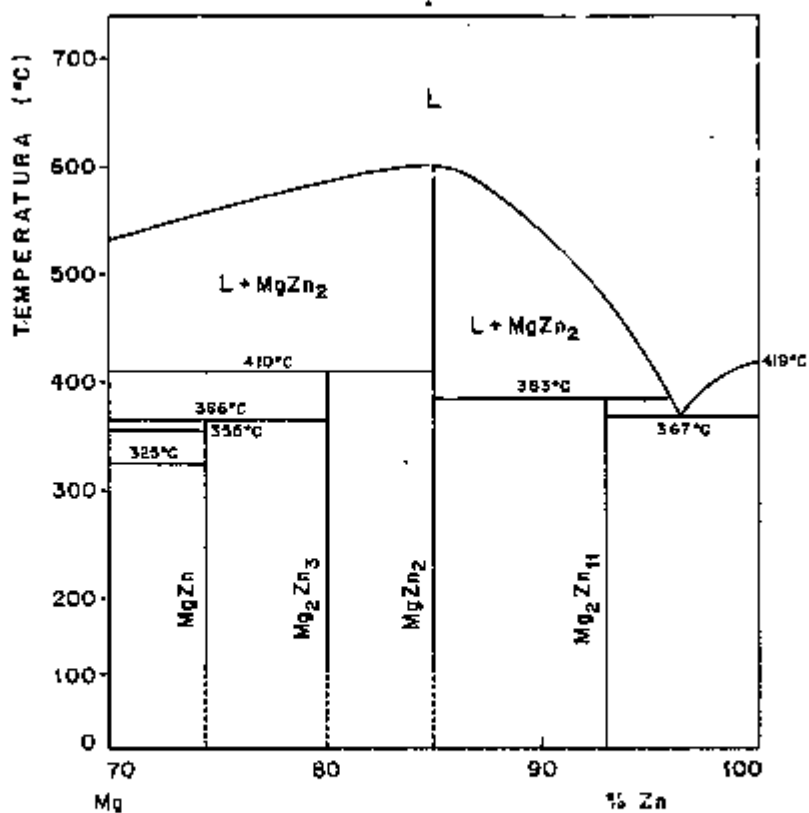


Figura 3 - Trecho do diagrama de equilíbrio binário do sistema Mg-Zn. As composições das ligas estudadas situam-se acima de 90% Zn (Ref. 13).

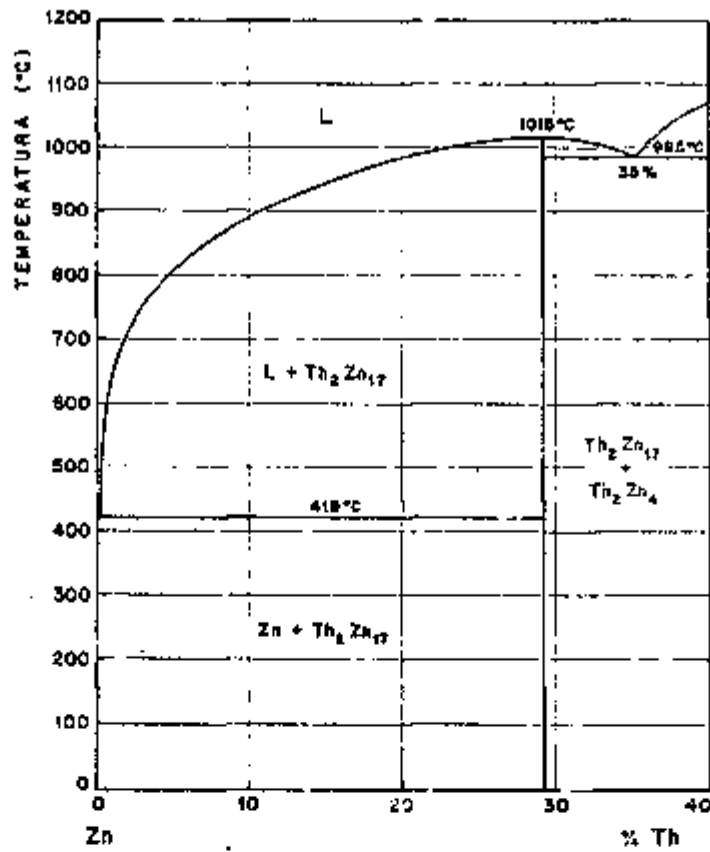


Figura 4 - Trecho do diagrama de equilíbrio binário do sistema Zn-Th. A concentração de zinco correspondente ao composto intermetálico $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ é 29,456% Zn (Ref. 14).

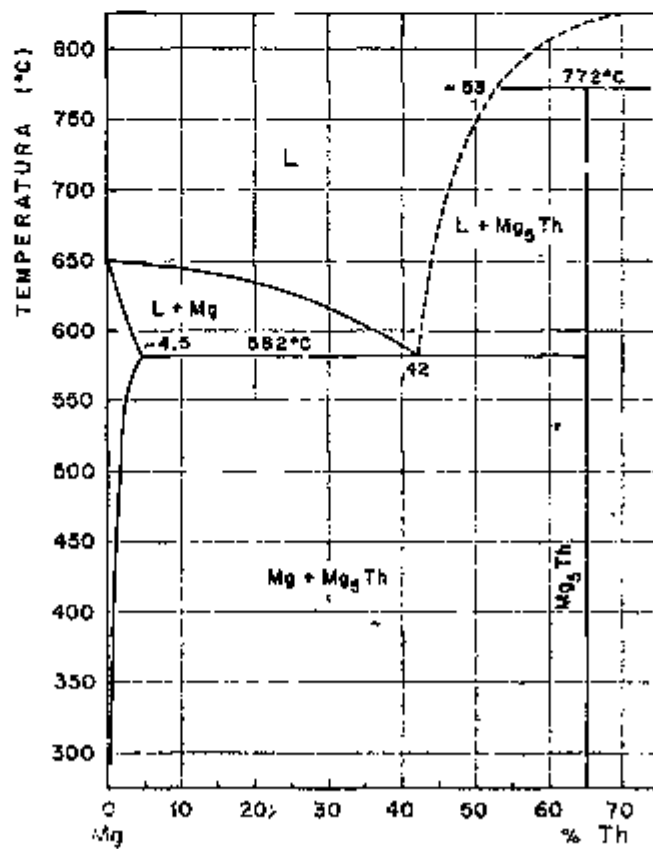


Figura 5 - Trecho do diagrama de equilíbrio binário do sistema Mg-Th (Ref. 15).

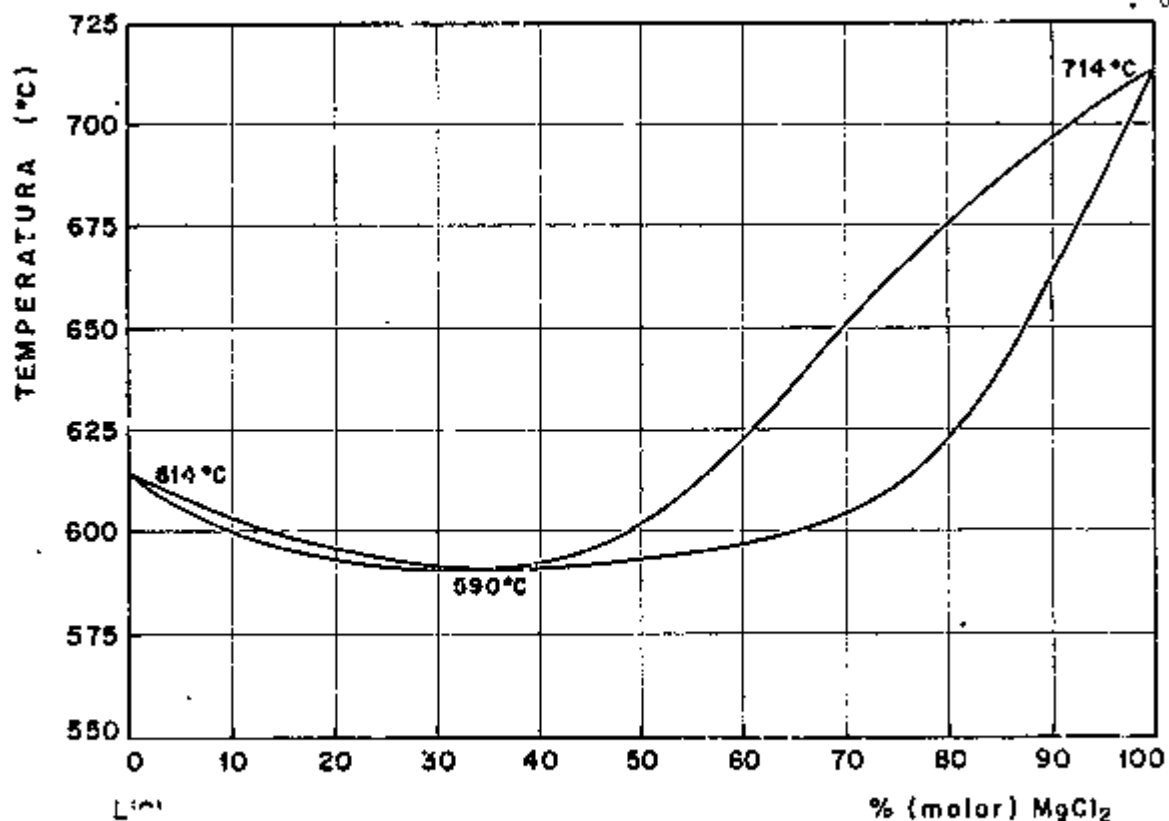


Figura 6 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema LiCl-MgCl₂ (Ref. 16).

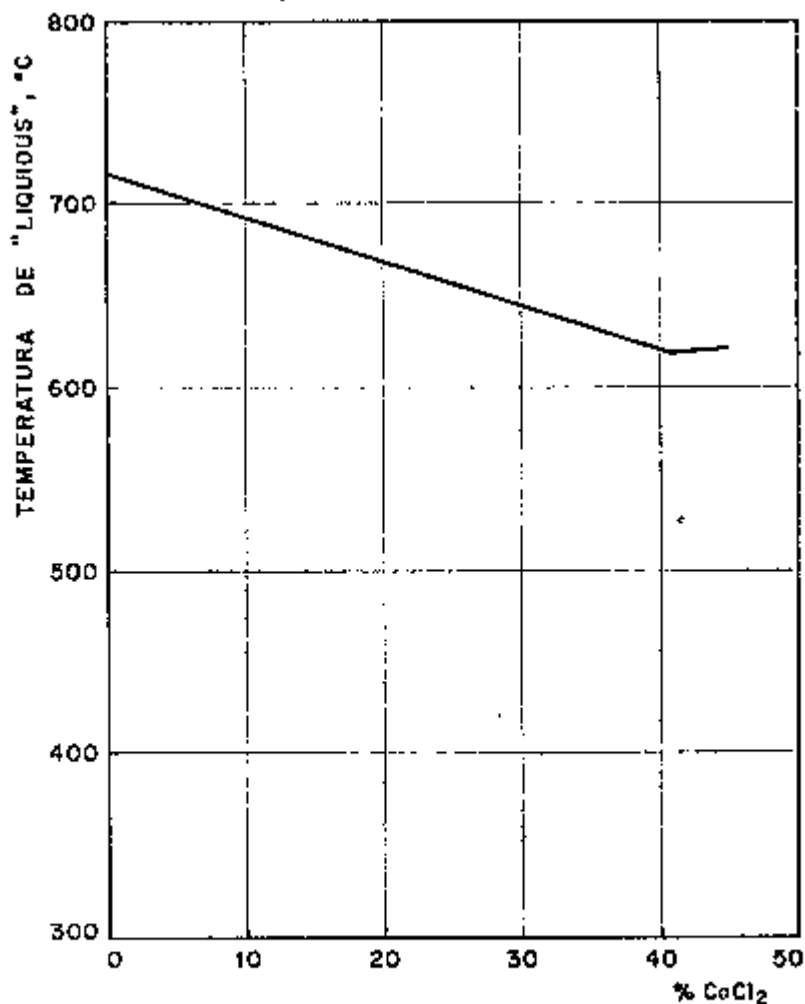


Figura 7 - Andamento da curva de "liquidus" no sistema MgCl₂-CuCl₂ (Ref. 17).

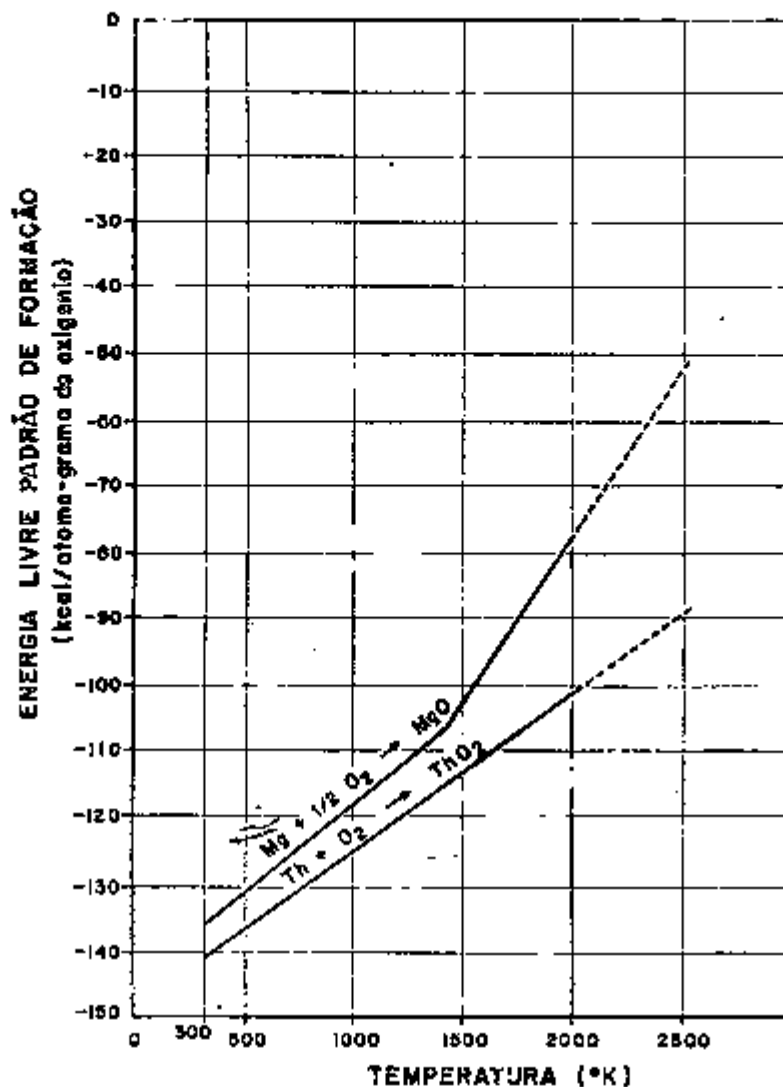


Figura 8 - Curvas de variação de energia livre padrão de formação dos óxidos ThO₂ e MgO, em função da temperatura (Ref. 18).



Figura 9 - Micrografia da liga Zn-Mg-Th, mostrando cristais do composto intermetálico Th₂Zn₇. Ataque: Reativo de Palmerton, Aumento: 100 X.

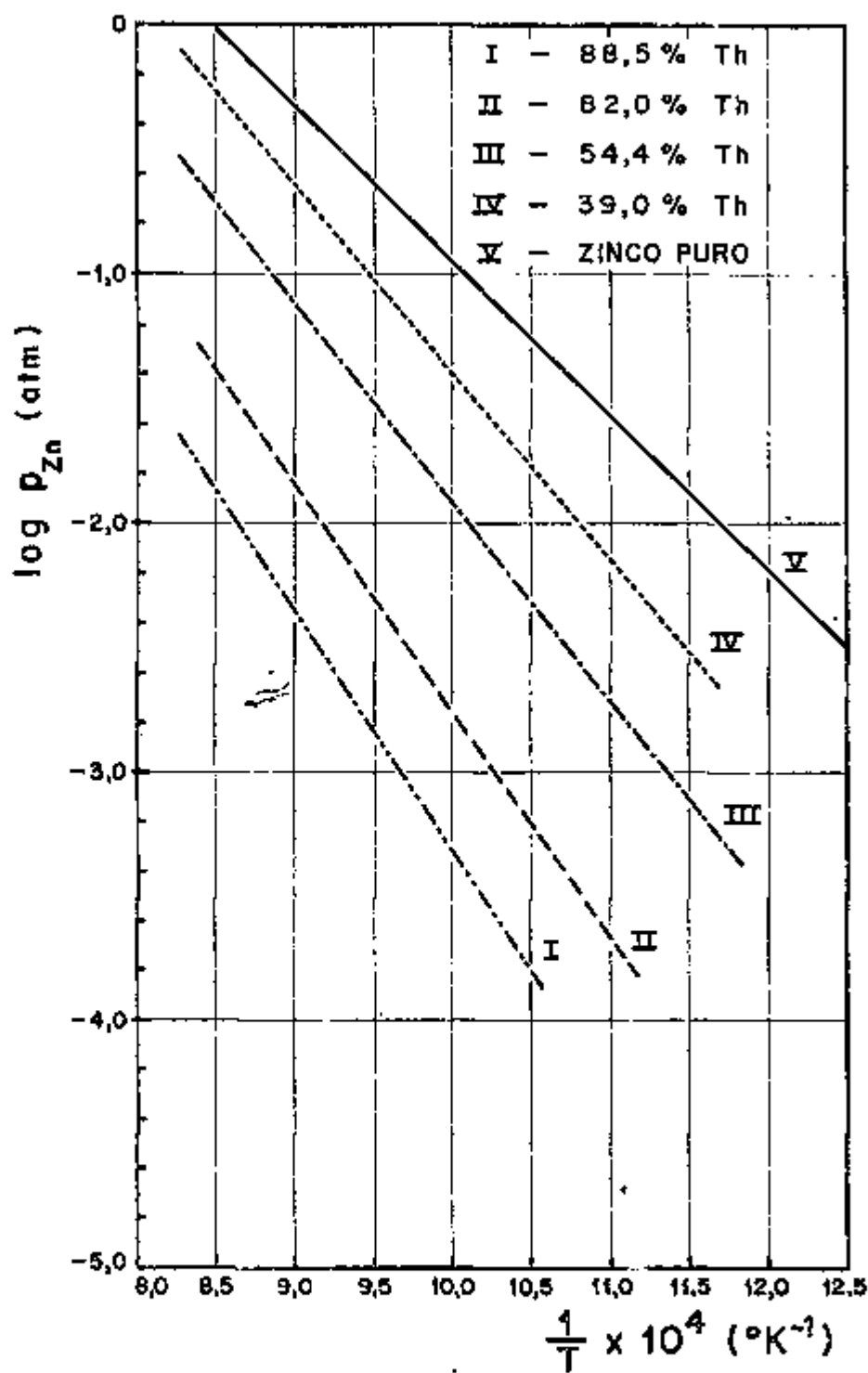


Figura 10 - Pressão de vapor do zinco nas ligas Zn-Th, em função do inverso da temperatura absoluta e para diversas concentrações de tório na liga (Ref. 25).

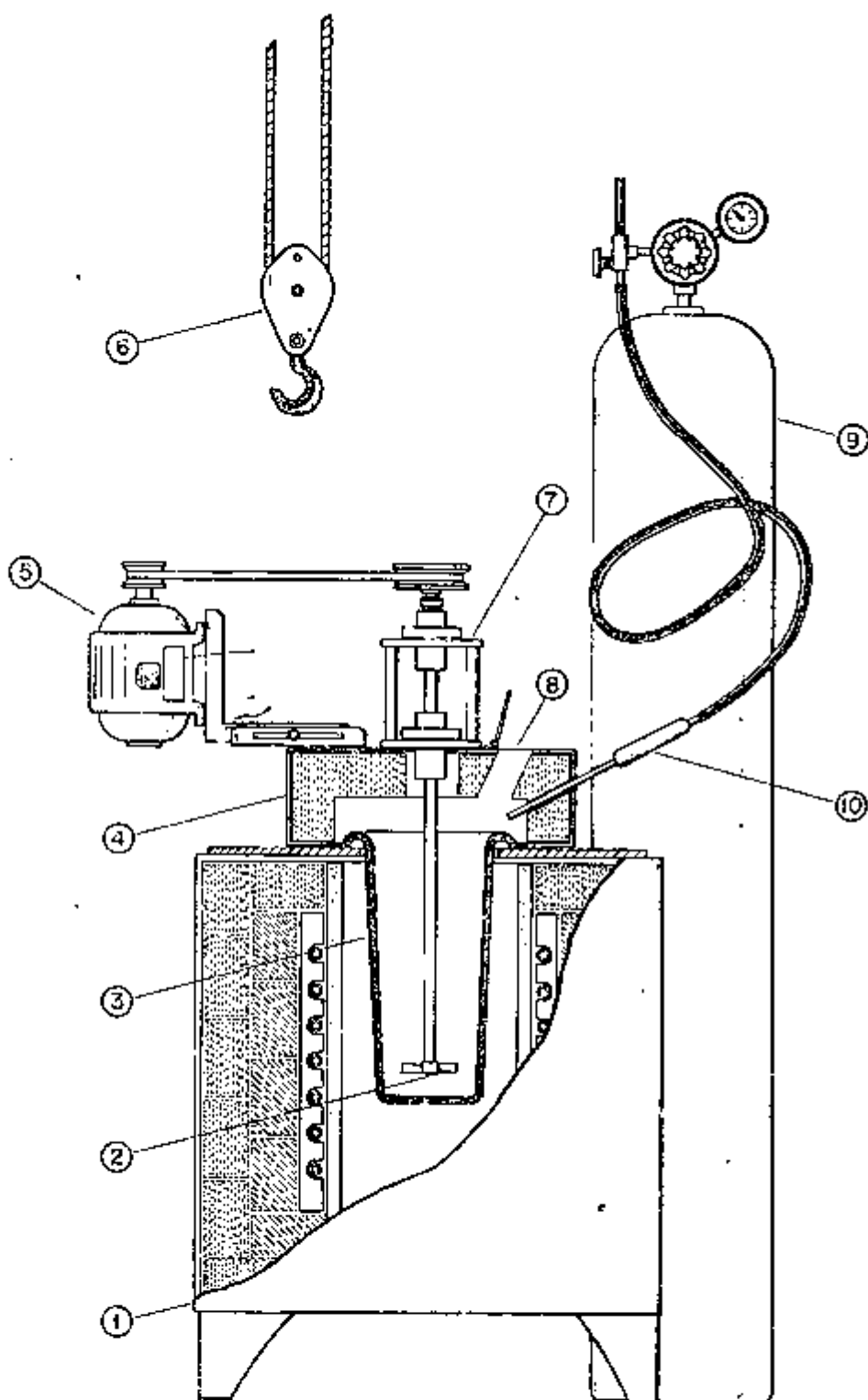


Figura 11 - Forno de redução de ThO_2 por magnésio. (1) Forno elétrico de resistência; (2) agitador; (3) ca-
 diço; (4) super-estrutura de vedação do forno e de sustentação do sistema de agitação; (5) mo-
 tor que aciona o agitador; (6) talho manual de movimentação da super-estrutura; (7) estrutura de
 sustentação das buchas do eixo do agitador; (8) abertura para alimentação; (9) cilindro de argô-
 nic; (10) injetor de gás.

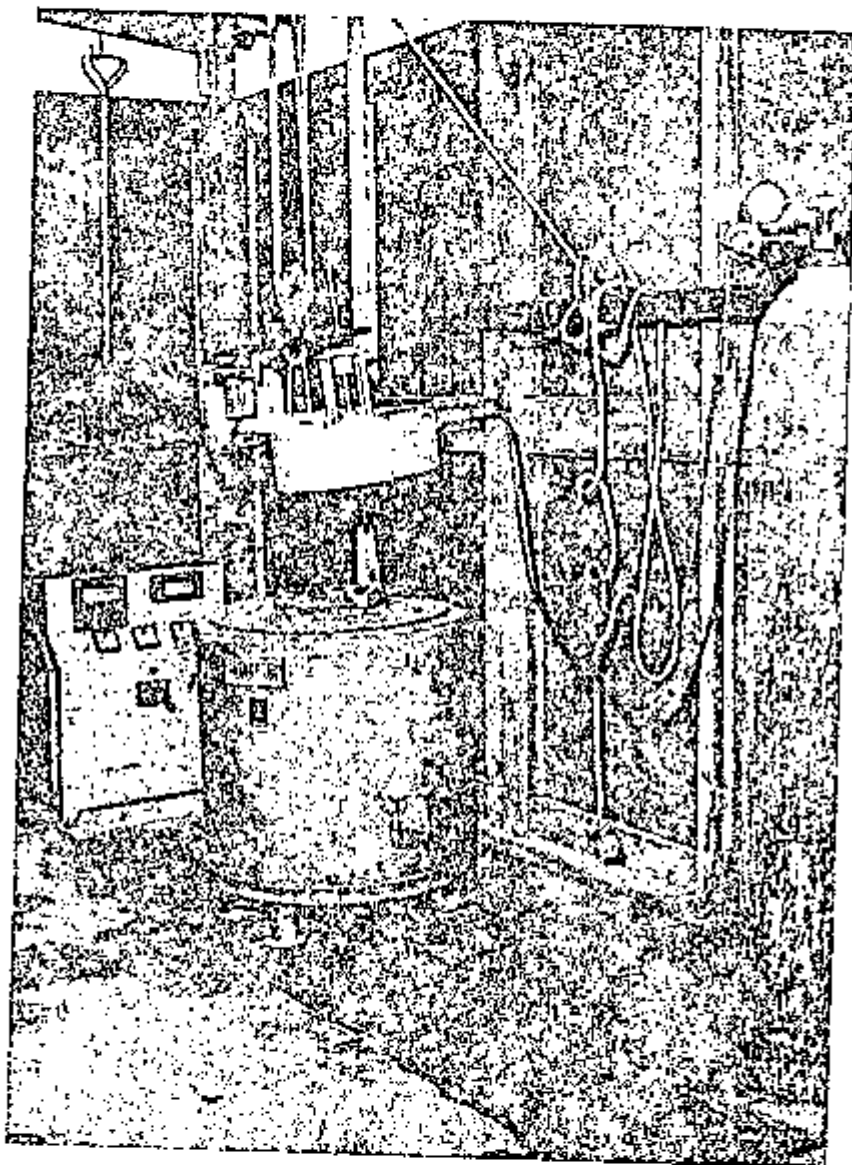


Figura 12 - Vista do forno de redução de TaO_2 por magnésio.

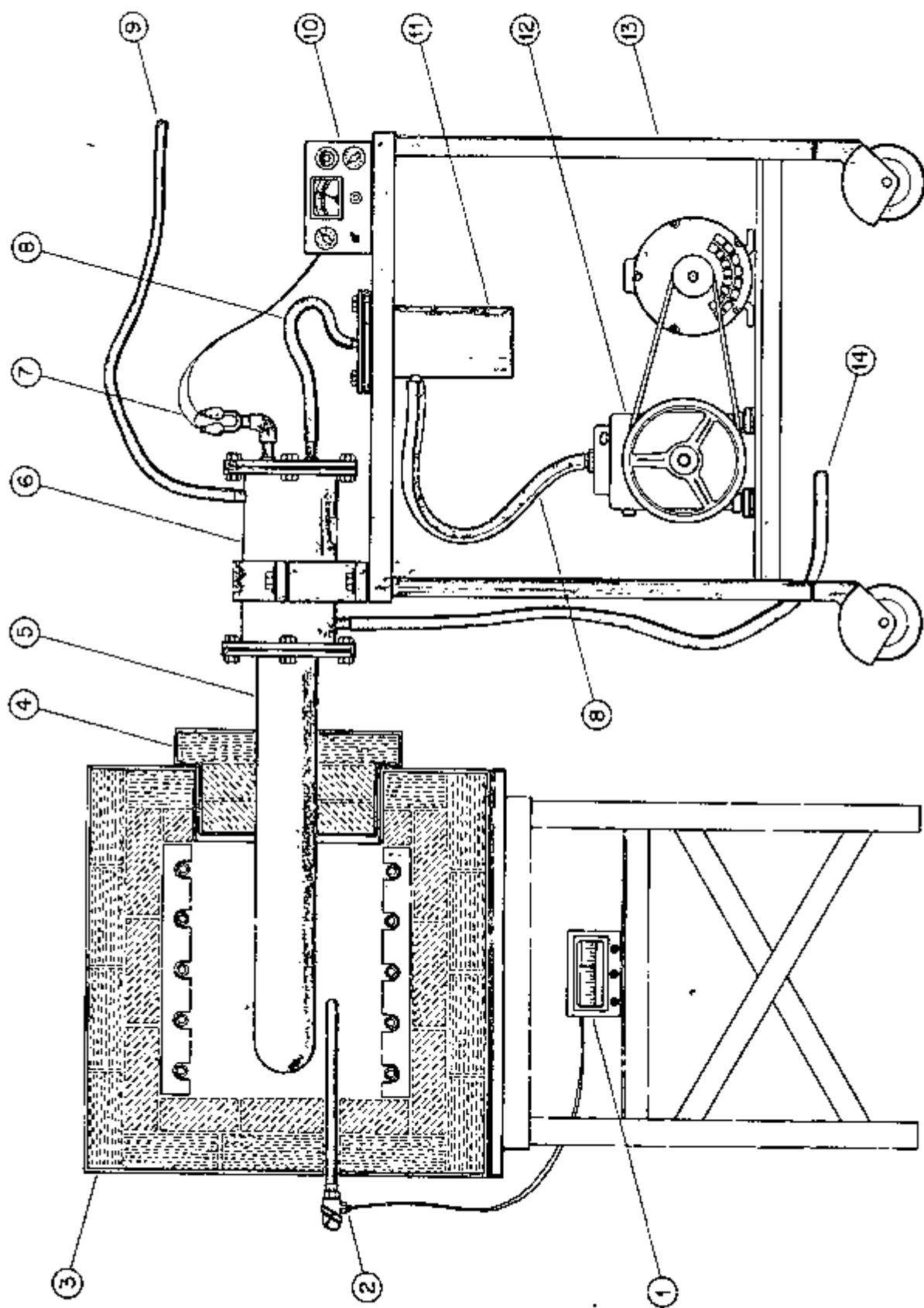


Figura 13 - Conjunto utilizado para a destilação das ligas Zn-Ni-Ti (1) indicador de temperatura; (2) par termo-elétrico; (3) corpo elétrico de resistências, de 7,5 kW; (4) porta construída com refratários e chapas de aço; (5) retorta de destilação; (6) câmara d'água de refrigeração da zona fria de ebulição - caso; (7) elementos do medidor de vácuo; (8) mangueira de água para a câmara (6); (9) entrada de água para a câmara (6); (10) painel do medidor de vácuo; (11) "trap"; (12) bomba mecânica; (13) carrinho da retorta; (14) saída de ar do motor (K) para a água.

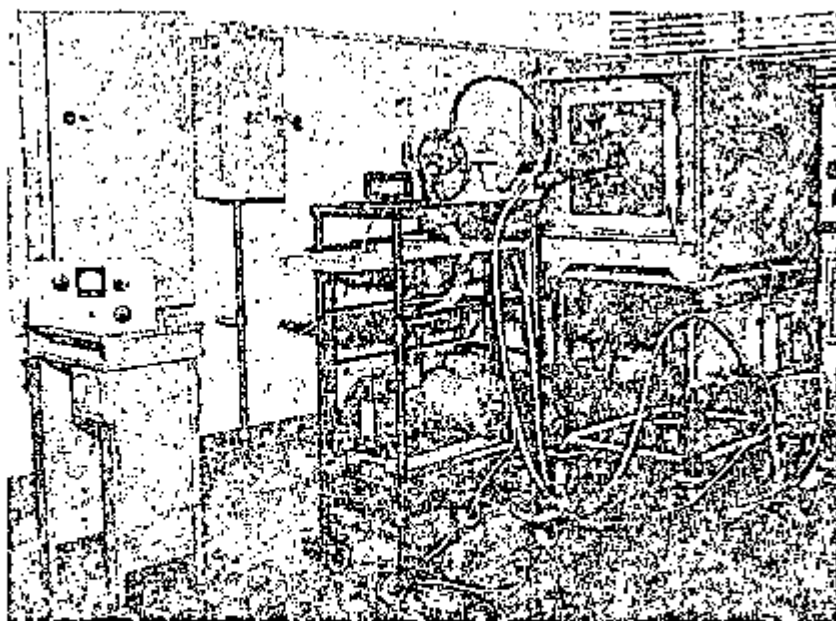


Figura 14 - Montagem do arranjo utilizado para a destilação da liga Zn-Mg-Pb.

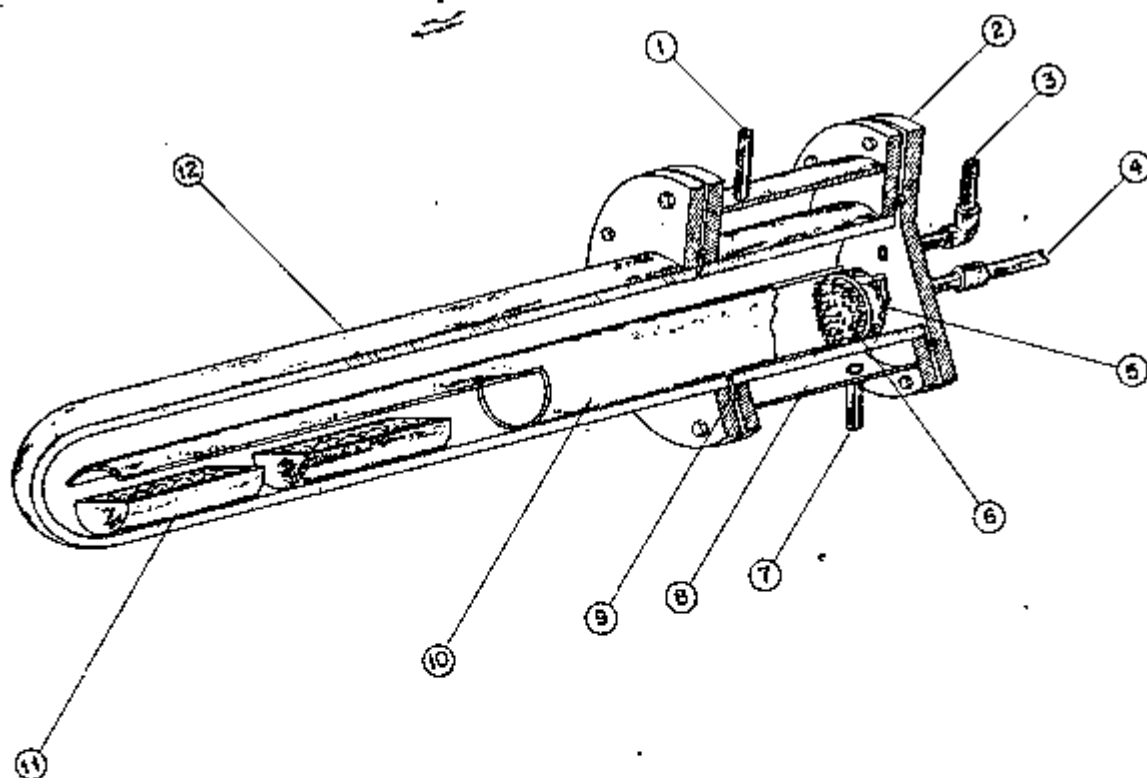


Figura 15 - Esquema da retorta com as bolas e o condensador. (1) entrada de água para a camisa (8); (2) tampa; (3) conexão do cedidor de vácuo; (4) conexão para a bomba mecânica; (5) tampa do condensador; (6) depósito metálico condensado; (7) saída de água da camisa (8); (8) camisa de água de refrigeração da zona fria; (9) anel de cobre; (10) corpo do condensador; (11) botes de grafita; (12) retorta.

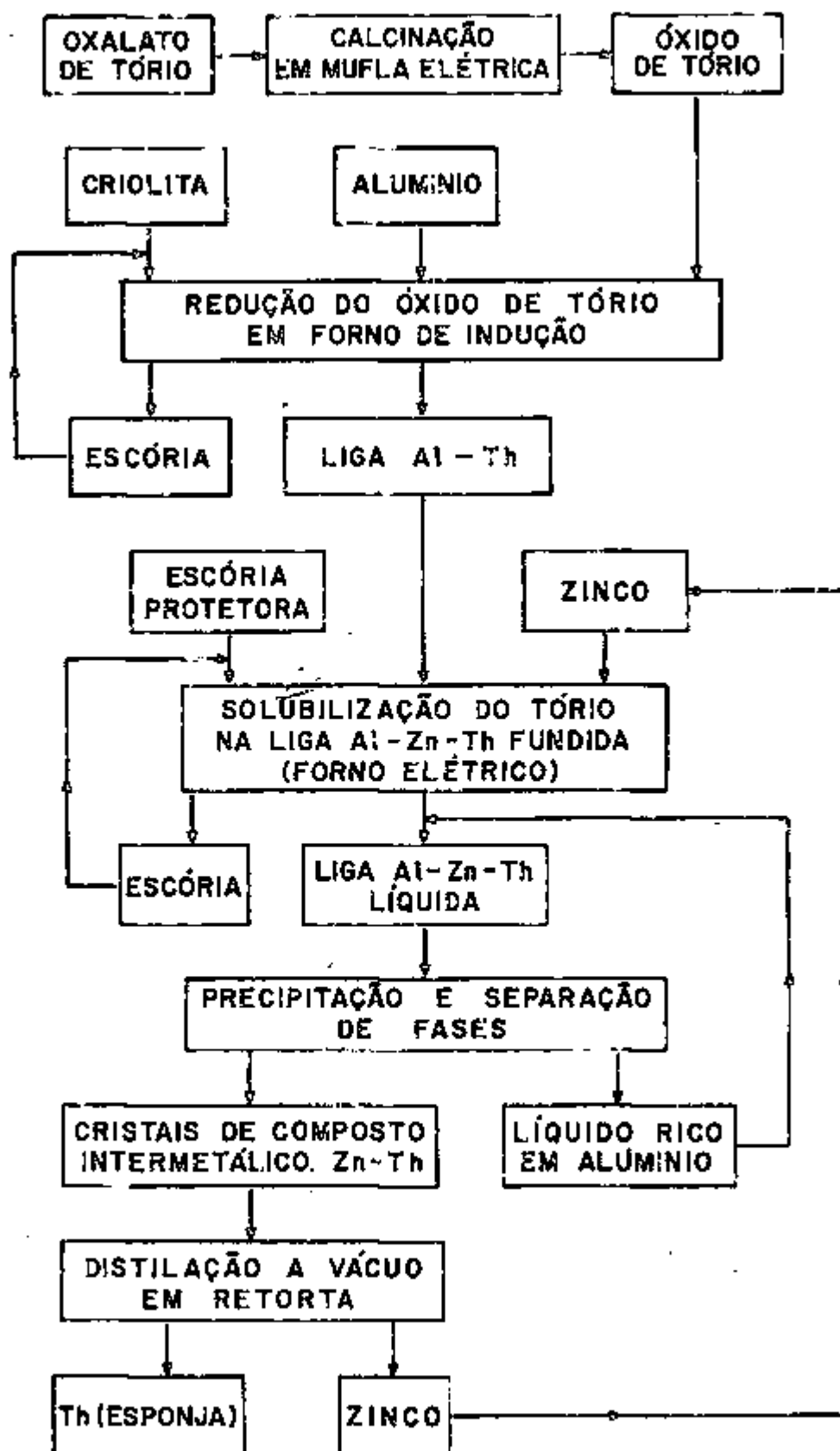


Figura 16 - Diagrama de sequência de operações do processo de obtenção de tório por redução de ThO_2 com alumínio líquido.

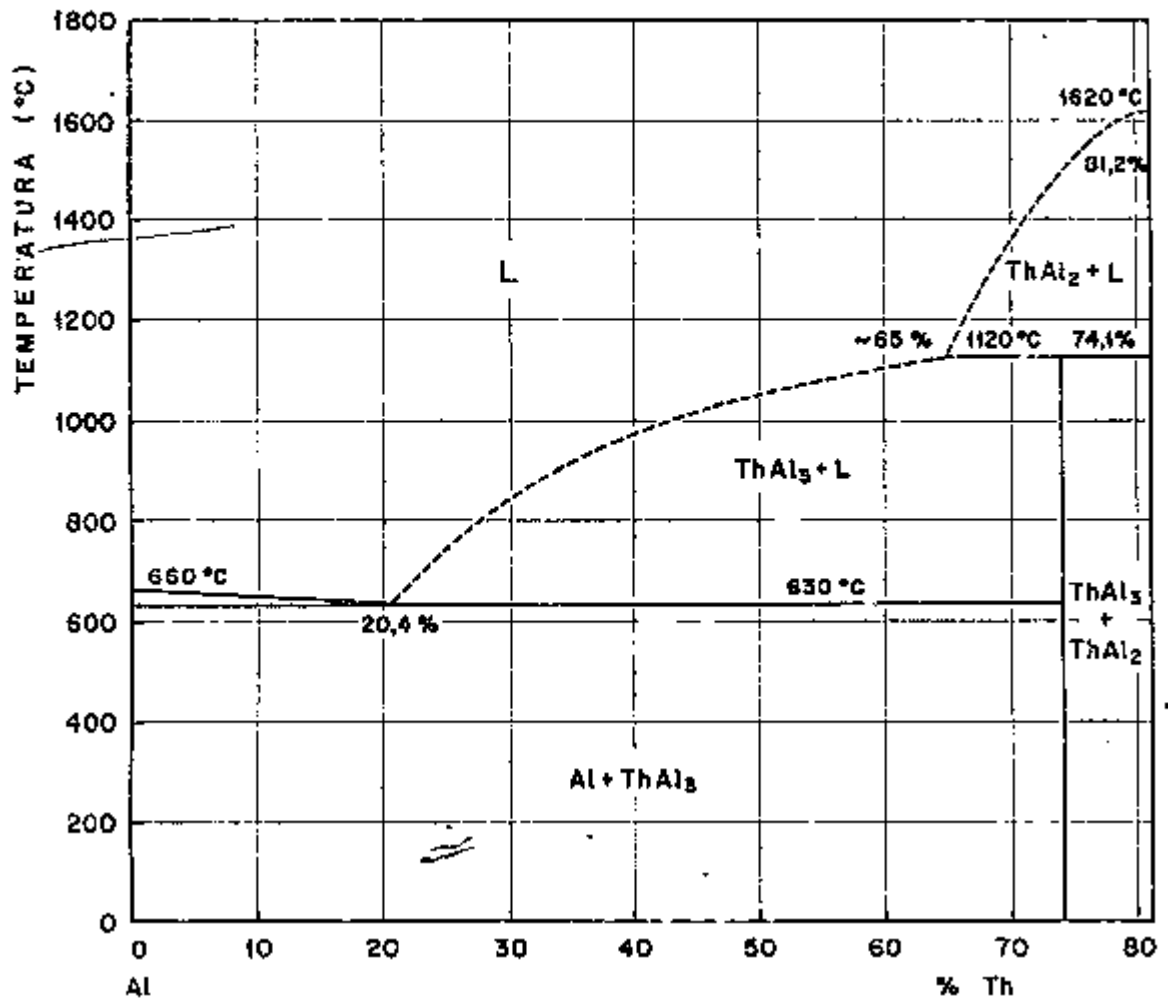


Figura 17 - Trecho do diagrama de equilíbrio do sistema Al-Th (Ref. 69).



Figura 18 - Micrografia da liga hipereutética Al-52,0% Th, mostrando cristais primários de $ThAl_3$ e matriz eutética de Al-Th. Ataque: 1% HF; aumento: 160 X.

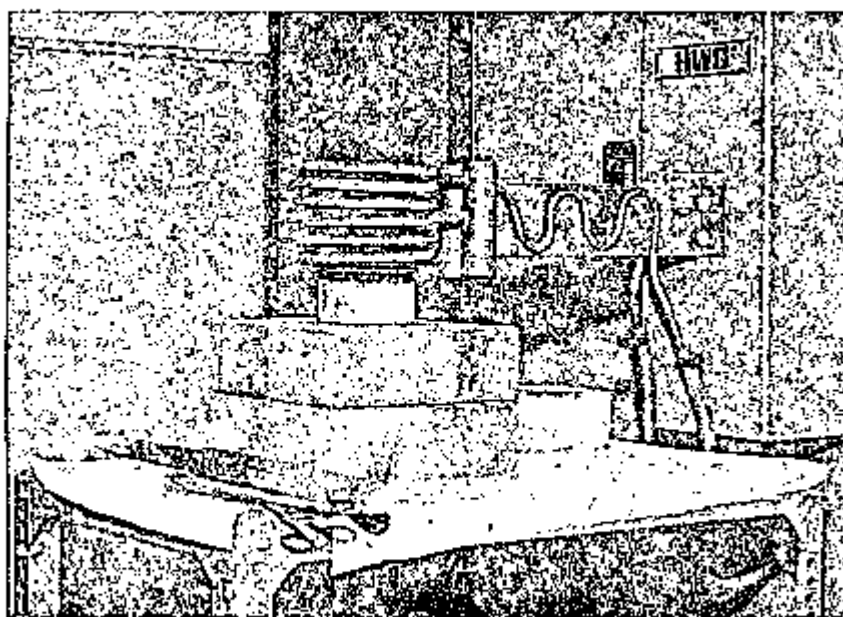


Figura 19 - Arranjo experimental adotado pra se efetuar as reduções de ThO_2 por alumínio líquido.



Figura 20 - Macrografia de um lingote de liga Al-Th-Zn mostrando, inferiormente, uma zona segregada de $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, cristais segregados durante o resfriamento lento do lingote, a partir de 800°C . Ataque: HF 1%. Aumento: 2 X.