

CDTN

PUBLICAÇÃO CDTN-824

**INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTROLE
DA SINTERABILIDADE DE PASTILHAS DE UO_2 ,
PROVENIENTES DE MICROESFERAS GEL**

Gino de Assis

**CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
CNEN**

Cidade Universitária Pampulha - Belo Horizonte - MG - Brasil

Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR

PUBLICAÇÃO CDTN-824

INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTROLE DA SINTERABILIDADE DE
PASTILHAS DE UO_2 PROVENIENTES DE MICROESFERAS GEL

Gino de Assis

Orientador: Armino Santos

Dissertação apresentada ao Curso da Escola de Engenharia da Universidade de
Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em
Ciências e Técnicas Nucleares

Belo Horizonte
1996



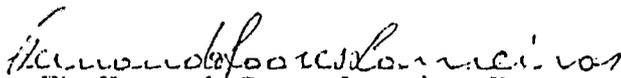
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

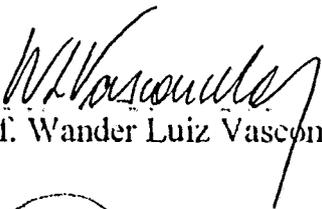
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO

“INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTROLE DA
SINTERABILIDADE DE PASTILHAS DE UO_2 PROVENIENTES DE
MICROESFERAS GEL”

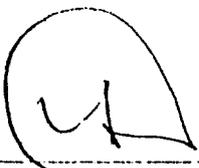
NOME DO ALUNO: GINO DE ASSIS

Dissertação defendida e aprovada pela Comissão Examinadora constituída por:


Fis. Fernando Soares Lameiras, Doutor


Prof. Wander Luiz Vasconcelos

ORIENTADOR:


Eng.º Armindo Santos, Mestre

Belo Horizonte, 27 de junho de 1996.

Área de Concentração: Energia Nuclear

**Este trabalho foi realizado no CDTN - Centro de Desenvolvimento da
Tecnologia Nuclear, órgão da
CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear,
em Belo Horizonte - M.G.**

**O autor dedica este trabalho a sua esposa, “Du”; a seus filhos,
Tatiane; Igor e Larissa, a seu pai e irmãos.**

AGRADECIMENTOS

O autor agradece o apoio recebido das seguintes pessoas:

- Ao M. Sc. Armindo Santos, pela orientação e contribuição na elaboração deste trabalho;
- Ao M. Sc. Wilmar Barbosa Ferraz, pelo apoio e colaboração na execução de ensaios e processos;
- Ao geólogo Walter de Brito, pela presteza e dedicação com que atendeu às análises solicitadas;
- Ao M. Sc. Roberto Francisco Di Lorenzo, à M. Sc. Ana Maria Matildes dos Santos ao M. Sc. Wellington Antônio Soares e ao Técnico Nirlando Antônio Rocha, pela valiosa ajuda na edição deste trabalho;
- Ao técnico Ivan Dionízio Braga, pela presteza e agilidade na execução dos trabalhos de caracterização;
- Às bibliotecárias Lenira Lúcia Passos Ferreira e Maria Mabel de Menezes Scotti, pela ajuda na coletânea da bibliografia e edição deste trabalho;
- Aos meus colegas da Supervisão de Materiais e Combustível Nuclear - CT1, pelo apoio e dedicação dispensada:
 - * Daniel Martins Braga,
 - * Eduardo Gomes da Silva,
 - * João Bosco de Paula,
 - * Liessi Luiz dos Santos,
 - * Maria das Graças Pinho,
 - * Moacir Moreira Pio,
 - * Odair Miranda, e
 - * Ricardo Alberto Neto Ferreira;
- Aos membros de outras supervisões de quem o autor recebeu apoio na execução do trabalho e discussão dos resultados;
- Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, órgão pertencente à Comissão Nacional de Energia Nuclear, na pessoa do seu Superintendente; e

AGRADECIMENTOS

O autor agradece o apoio recebido das seguintes pessoas:

- Ao M. Sc. Armindo Santos, pela orientação e contribuição na elaboração deste trabalho;
- Ao M. Sc. Wilmar Barbosa Ferraz, pelo apoio e colaboração na execução de ensaios e processos;
- Ao geólogo Walter de Brito, pela presteza e dedicação com que atendeu às análises solicitadas;
- Ao M. Sc. Roberto Francisco Di Lorenzo, à M. Sc. Ana Maria Matildes dos Santos ao M. Sc. Wellington Antônio Soares e ao Técnico Nirlando Antônio Rocha, pela valiosa ajuda na edição deste trabalho;
- Ao técnico Ivan Dionízio Braga, pela presteza e agilidade na execução dos trabalhos de caracterização;
- Às bibliotecárias Lenira Lúcia Passos Ferreira e Maria Mabel de Menezes Scotti, pela ajuda na coletânea da bibliografia e edição deste trabalho;
- Aos meus colegas da Supervisão de Materiais e Combustível Nuclear - CT1, pelo apoio e dedicação dispensada:
 - * Daniel Martins Braga,
 - * Eduardo Gomes da Silva,
 - * João Bosco de Paula,
 - * Liessi Luiz dos Santos,
 - * Maria das Graças Pinho,
 - * Moacir Moreira Pio,
 - * Odair Miranda, e
 - * Ricardo Alberto Neto Ferreira;
- Aos membros de outras supervisões de quem o autor recebeu apoio na execução do trabalho e discussão dos resultados;
- Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, órgão pertencente à Comissão Nacional de Energia Nuclear, na pessoa do seu Superintendente; e

- **Ao Curso em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, na pessoa de seu Coordenador.**

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	RELEVÂNCIA DO TRABALHO	3
3.	OBJETIVOS	6
4.	REVISÃO DA LITERATURA	7
4.1	O Processo de Sinterização	7
4.1.1	Influência da atividade total do pó	13
4.1.2	Influência da estequiometria do óxido	14
4.1.3	Influência do tamanho do cristalito	14
4.1.4	Influência do tamanho da partícula e da sua dureza	14
4.1.5	Influência da moagem dos aglomerados de um pó	14

4.1.6	Influência do tratamento térmico das partículas do pó	15
4.1.7	Influência das condições de prensagem das partículas do pó	15
4.1.8	Influência do arranjo topológico das partículas do pó	15
4.1.9	Influência da formação de camadas óxidas	15
4.1.10	Influência da atmosfera de sinterização do pó compactado	16
4.1.11	Influência da inclusão de impurezas	16
4.2	Métodos de Fabricação de Pastilhas de UO_2 Existentes	17
4.2.1	Processo DUA	18
4.2.2	Processo AUC	19
4.2.3	Processo Hidrólise	21
4.2.4	Processo de gelatinização externa	23
4.2.5	Processo de obtenção das microesferas de UO_2 usado neste estudo	25
4.2.5.1	Preparação da solução de urânio	26
4.2.5.2	Preparação de um sol de urânio	27
4.2.5.3	Preparação da solução PVA	29
4.2.5.4	Preparação da solução de alimentação	29
4.2.5.5	Produção das gotas de solução de alimentação	31
4.2.5.6	A formação da microesfera gel	35
4.2.5.7	Lavagem das microesferas gel	36

4.2.5.8	Secagem das microesferas gel	36
4.2.5.9	Calcinação das microesferas secas	40
4.2.5.10	Redução e passivação das microesferas calcinadas	40
4.2.5.11	Prensagem das microesferas de UO_{2+x}	44
4.2.5.12	Sinterização das pastilhas	44
5.	TRABALHO PROPOSTO	48
6.	MATERIAIS E MÉTODOS	50
6.1	Materiais	50
6.1.1	Reagentes	50
6.1.2	Equipamentos	50
6.1.3	Vidrarias	51
6.1.4	Materiais diversos	51
6.2	Métodos	51
6.2.1	Métodos de análise das características físicas e químicas	51
7.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	54
7.1	A Aplicação do Conceito “Master Mix”	57
7.2	Influência do pH do Sol	65

7.3	Influência da Concentração Molar em Urânio da Solução de Alimentação	72
7.4	A Influência do Teor de Fuligem na Solução de Alimentação	76
7.5	A Influência da Concentração Molar da Solução Amoniacal da Coluna de Precipitação	80
7.6	A Influência das Temperaturas de Calcinação e Redução	84
7.6.1	A influência da temperatura de calcinação	84
7.6.2	A influência da temperatura de redução	88
7.7	Averiguação do Efeito da Concentração Molar em Urânio da Solução de Alimentação	91
8.	CONCLUSÕES	95
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
10.	BIBLIOGRAFIAS ADICIONAIS	101

RESUMO

Esta dissertação aborda a questão crucial em processamento cerâmico, que é a promoção ou a inibição da sinterabilidade de compactos de pós cerâmicos.

Considerou-se cada microesfera de alta densidade como uma inclusão sólida numa matriz de microesferas de baixa densidade, gerando poros grandes. Tais poros, pelo fato de serem difíceis de serem eliminados, comprometem a densificação das pastilhas. Conseguiu-se, assim, obter uma mistura-mestra que permitiu a densificação das pastilhas na faixa de densidade projetada.

Foi estabelecida uma relação entre o aparecimento de uma batelada de microesferas ora com alta, ora com baixa densidade aparente com a variação da pressão parcial de oxigênio no ar ambiente usado como atmosfera de calcinação. Para pressões de oxigênio inferiores a 150 mm de Hg cria-se uma condição de aparecimento de uma atmosfera redutora (CO), dentro das microesferas, que causa a sua maior densificação.

Foi estabelecida uma relação entre o tamanho final do cristalito e os parâmetros de fabricação:

- pH do sol de urânio;
- concentração molar em urânio da solução de alimentação;
- teor de fuligem;
- concentração molar da solução amoniacal da Coluna de Precipitação;
- temperatura máxima de calcinação ao ar ambiente;
- temperatura ótima de redução; e
- impurezas presentes.

Ficou evidenciado que o controle da densidade das microesferas, exclusivamente através da combinação “maior temperatura de calcinação *versus* pressão parcial de oxigênio”, merece um trabalho adicional de pesquisa, em função do seu real potencial de permitir ajustar a sinterabilidade das microesferas no nível desejado.

Ficou demonstrado que as microesferas produzidas não possuem níveis de impurezas que promovam a sua sinterabilidade ou que impeçam seu uso nuclear.

ABSTRACT

Promotion or inhibition of ceramic powders sinterability, the decisive question in ceramic processing is approached in this dissertation.

Each high density microsphere has been considered as a solid inclusion in a low density microspheres matrix, generating big pores. Such pores make it difficult for the pellets densify due the fact that they are difficult to be eliminated. A master mixture, allowing the pellet densification in the projected range has been reached.

Batches of microspheres have been observed sometimes with high apparent density and sometimes with low apparent density. This apparent density variation was attributed to changing the oxygen partial pressure during calcination under air atmosphere. A reducing atmosphere (CO) is generated inside the microspheres for oxygen pressures lower than 150 mm of Hg, which leads to a higher densification.

A relation between the final crystallite size and the following fabrication parameters was established:

- pH of the uranium sol;
- molar concentration in uranium of feed solution;
- content of carbon black powder;
- molar concentration of the ammonia solution in the precipitation column;
- maximum calcining temperature in environment air;
- optimum reducing temperature; and
- presence of impurities.

It is evident that the control of the apparent density of the microspheres, mainly through the combination "major calcining temperature *versus* oxygen partial pressure" needs a further research in order to adjust the sinterability of the microspheres on the desired level.

It was demonstrated that the produced microspheres do not have impurities levels that can promote its sinterability or avoid their use in the nuclear area.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Pg.
1	Gerações múltiplas de aglomerados de partículas de um pó	11
2	Montagem utilizada na preparação do sol de urânio	28
3	Montagem utilizada na preparação da solução PVA	30
4	Montagem utilizada na preparação da solução de alimentação	32
5	Coluna de precipitação de microesferas gel	33
6	Representação esquemática do funcionamento da coluna de precipitação de microesferas gel	34
7	Montagem para a lavagem das microesferas gel	37
8	Bandeja com fundo de tela utilizada na secagem das microesferas	38
9	Estufa com circulação forçada de ar utilizada na secagem das microesferas	39
10	Bandeja refratária utilizada na calcinação das microesferas	41
11	Forno tipo mufla utilizado na calcinação das microesferas	42
12	Câmara rotativa utilizada na redução das microesferas	43
13	Prensa hidráulica automática utilizada na prensagem das microesferas	45
14	Forno tubular utilizado na sinterização das pastilhas	46
15	Bote de molibdênio utilizado na sinterização das pastilhas	47
16	Variação da densidade da pastilha sinterizada com a densidade aparente da mistura de microesferas	61

17	Varição da densidade da pastilha sinterizada com o aumento da fração de microesferas E na mistura	62
18	Estrutura de poros das pastilhas obtidas a partir das misturas M ₁ a M ₆	63
19	Estrutura de grãos das pastilhas obtidas a partir das misturas M ₁ a M ₆	64
20	Varição da densidade da pastilha sinterizada com o pH do sol	71
21	Varição da densidade da pastilha sinterizada com a concentração molar em urânio da solução de alimentação	75
22	Varição da densidade da pastilha sinterizada com o teor de fuligem na solução de alimentação	79
23	Varição da densidade da pastilha sinterizada com a concentração molar da solução amoniacal	83
24	Varição da densidade da pastilha sinterizada com a temperatura de calcinação das microesferas	87
25	Varição da densidade da pastilha sinterizada com a temperatura de redução das microesferas	90
26	Varição da densidade da pastilha sinterizada com a concentração molar em urânio da solução de alimentação (averiguação)	94

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título	Pg.
1	Níveis típicos de impurezas no pó de UO_2 obtido via AUC	22
2	Níveis típicos de impurezas nas pastilhas obtidas via AUC	22
3	Características de fabricação das bateladas A e E de microesferas de UO_2	58
4	Composições e características das misturas de microesferas e das pastilhas	59
5	Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo do pH do sol	68
6	Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo da concentração molar em urânio da solução de alimentação	73
7	Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo de diferentes teores de fuligem na solução de alimentação	77
8	Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo da concentração molar do meio precipitante	81
9	Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo das temperaturas de calcinação	85
10	Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo das temperaturas de redução	89
11	Dados de caracterização das microesferas e pastilhas obtidas na averiguação do efeito da concentração molar em urânio da solução de alimentação	92

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de fabricação do combustível nuclear para reatores refrigerados a água, do tipo PWR - Pressurized Water Reactor, já está bem estabelecida. Esta tecnologia envolve um processamento cerâmico das pastilhas de UO_2 , constituído das seguintes etapas [1,2]:

- a) síntese do pó de UO_2 por métodos químicos, via úmida;
- b) tratamento térmico do pó obtido;
- c) caracterização física e química do pó de UO_2 ;
- d) prensagem do pó de UO_2 na forma de pastilhas cilíndricas;
- e) sinterização das pastilhas de UO_2 ;
- f) retificação das dimensões das pastilhas de UO_2 ; e
- g) caracterização física e química das pastilhas.

Em cada uma dessas etapas, controles precisos são realizados para assegurar a obtenção das pastilhas de UO_2 com requisitos físicos, químicos, microestruturais e de enriquecimento isotópico bem definidos, garantindo um funcionamento seguro e econômico do reator [1,2].

Segurança e economia são requisitos que impulsionam pesquisas de procedimentos alternativos para a fabricação do combustível nuclear. Neste sentido, esforços têm sido feitos para evoluir as atuais rotinas químicas industriais de obtenção do pó de UO_2 existentes, denominadas Processo DUA (DUA - Diuranato de Amônio e Uranilo) e Processo AUC (AUC - Carbonato de Amônio e Uranilo). Exemplos destes esforços são encontrados no desenvolvimento de pastilhas de UO_2 a partir de microesferas de UO_2 obtidas pelo Processo SOL-GEL, pelo qual é possível ter um processo automatizável, permitindo a operação remota tanto na produção das microesferas quanto na obtenção das pastilhas de UO_2 . Este tipo de processamento admite [1-3]:

- utilização de soluções nítricas de urânio, vindas das usinas de reprocessamento, na fabricação de microesferas;
- eliminação ou minimização da geração de poeira radioativa; e
- obtenção de pastilhas de UO_2 com características físicas, químicas e microestruturais projetadas para uso em reatores.

Com este enfoque, segurança e economia, o CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear tem pesquisado a fabricação de pastilhas de UO_2 a partir de microesferas de UO_2 , obtidas pelo Processo SOL-GEL. As pastilhas obtidas, no entanto, têm sistematicamente apresentado um comportamento de excessiva densificação, atingindo densidades acima da faixa de 94,4 a 95,3% DT (DT - Densidade Teórica), ou seja, 10,35 a 10,44 g/cm³, faixa esta especificada para uso em reatores PWR.

Há necessidade, pois, de identificar e controlar os parâmetros influentes no processo de obtenção das pastilhas de UO_2 , de modo a obtê-las na faixa de densidade projetada.

2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

O grande desafio que se tem atualmente é entender o processo de sinterização de modo a permitir obter corpos cerâmicos com altas densidades. Neste sentido, grandes esforços estão sendo investidos na compreensão das barreiras dominantes do processo de sinterização [4].

A primeira barreira foi responder se seria possível sinterizar pós cerâmicos a um grau onde os últimos traços de porosidade fossem eliminados, a uma temperatura que mantivesse as partículas do pó no estado sólido. A inclusão de aditivos óxidos veio confirmar esta possibilidade. O aditivo MgO usado em alumina é um caso típico. Assim, processamentos cerâmicos que privilegiam os controles:

- do tamanho da partícula;
- da inclusão de aditivos;
- da duração da queima; e
- da atmosfera da queima,

permitem, praticamente, atingir densidades teóricas [4].

A segunda barreira é de natureza termodinâmica, relacionada com a mudança de energia livre do sistema [4]. Considerando, por exemplo, o sistema sólido/poro em que o poro é uma fase gasosa insolúvel no sólido, o encolhimento do poro acontecerá até o ponto em que: $P_i = P_\infty + 2\gamma_s/r$ onde:

P_i é a pressão interna do poro;

P_∞ é a pressão do meio ambiente de sinterização;

γ_s é a energia de superfície entre o sólido e o poro; e

r é o raio do poro [4].

Tem-se demonstrado que para poros grandes ($>1 \mu\text{m}$) a sua eliminação é severamente prejudicada, sobretudo se o processo estiver sendo conduzido com pressão adicional para evitar volatilização de componentes das partículas sólidas [4].

Pode acontecer que a energia do contorno de grão, γ_e , do policristal seja grande quando comparada com γ_s . Para $\gamma_e > 2\gamma_s$ um policristal transforma-se, espontaneamente, em grãos isolados de grandes dimensões. Esta situação, no entanto, não tem sido verificada na prática [4].

A terceira barreira diz respeito a aspectos cinéticos. É comprovado que pós extremamente finos reforçam a cinética de densificação a baixas temperaturas. Além do reconhecimento da base cinética da maioria dos processos que ocorrem durante a sinterização (difusão, densificação, crescimento de grão), tem aumentado o conhecimento das interações entre estes processos. A habilidade de densificar e engrossar a estrutura (crescer grãos) atuam como mudanças competitivas,

pelas quais a energia interfacial do sistema pode ser minimizada. A questão está em controlar o crescimento de grão de modo a favorecer a densificação [4].

A quarta barreira se refere à limitação de se ter um processamento limpo e controlado. Contaminação por poeira, por meios de moagem ou por outras inclusões é amplamente reconhecida como uma causa de falhas na sinterização, podendo afetar adversamente a propriedade desejada no material sinterizado. Esta é uma barreira, felizmente, perfeitamente controlável [4].

A quinta barreira situa-se nas questões ainda não traduzidas em leis claras. Por exemplo:

- porque aditivos podem influenciar fatores tais como energia interfacial; coeficientes de difusão; mobilidade de contorno de grão; e distribuição de fase no contorno de grão;
- porque uma grande complexidade de detalhes pode originar em qualquer destas interações;
- e
- porque impurezas, mesmo em baixas concentrações, podem ter influência determinante em tais fatores [4].

Com experimentos de adições de MgO em alumina, sabe-se que:

- MgO reduz a mobilidade do contorno de grão; e
- Mg é uniformemente segregado em diferentes planos superficiais, de maneira diferente do aditivo Ca que é seletivamente segregado dentro de planos superficiais particulares da alumina [4].

Com relação ao MgO sabe-se, também, que ele tem a habilidade de remover a segregação seletiva de outros aditivos e, portanto, promover estruturas de grãos equiaxiais. A forma altamente especializada da influência do MgO em alumina, sugere uma enorme dificuldade de estender, de maneira previsível, a escolha de aditivos para outros sistemas [4].

A expectativa é desenvolver intenso trabalho no sistema MgO/Al₂O₃ para responder às questões suscitadas e, através da comparação com outros sistemas trabalhados, elaborar uma determinada propriedade do aditivo, que permita sua utilização segura, por exemplo, como fator de orientação do desenvolvimento de uma determinada microestrutura durante a sinterização [4].

A sexta barreira diz respeito ao grau de complexidade microestrutural que pode ser imaginado sem incorrer em problemas para a densificação. Este assunto tem recebido muita atenção, em função da necessidade de fabricação de compósitos. Os problemas aparecem quando os compósitos são formados de uma matriz de pó e uma fase como inclusão que não densifica; por exemplo, fibras ou inclusões particuladas. Tais elementos podem promover uma acentuada queda na sinterabilidade do sistema matriz de pó/inclusão, quando a fração de inclusão atinge 15 a 20% em

volume. Podem, também, ser geradas trincas indesejáveis no compósito sinterizado, que limitaria a sua aplicação [4].

Os problemas envolvidos na sinterização de sistemas heterogêneos não estão bem evidenciados, necessitando de uma descrição mais exata dos mecanismos que levam a uma redução da sinterabilidade destes sistemas [4].

A sétima barreira vem da aceleração da demanda por desempenhos específicos tais como:

- propriedades mecânicas a alta temperatura;
- confiabilidade de componentes; e
- miniaturização de sistemas operacionais,

que fez acelerar o desenvolvimento de métodos de sinterização sem pressão em prejuízo do método de prensagem isostático a quente e mesmo da busca de outros métodos alternativos de sinterização destes sistemas de alto desempenho [4].

Muitos dos esforços referidos na busca da quebra das barreiras passam pelo desenvolvimento e controle do processamento cerâmico de corpos sinterizados [4]. Visto por este ângulo, o trabalho desenvolvido nesta dissertação já é, em si, uma contribuição, na medida que procura controlar o nível de densificação de um processo que permite obter pastilhas de UO_2 de alta densidade a partir de microesferas de UO_2 . Além disso, a visualização destas barreiras deixa claro que o processamento cerâmico das pastilhas de UO_2 está permitindo a obtenção de partículas extremamente finas, empacotadas de um modo a favorecer poros extremamente finos e sem a presença de inclusões não sinterizáveis e de aditivos danosos à densificação. Acredita-se, pois, que atuar nestes fatores será a solução procurada para controlar a excessiva densificação das pastilhas de UO_2 e uma possível contribuição a um melhor entendimento das barreiras limitantes do processo de sinterização.

3. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva investigar as condições de controle da sinterabilidade de pastilhas de UO_2 provenientes de microesferas gel. Para isto será avaliada a influência de três tipos de parâmetros sobre a atividade das partículas de UO_2 constituintes da microesfera:

- a) inclusão de microesferas parcialmente sinterizadas no compacto, simulando inclusões particuladas;
- b) parâmetros químicos; e
- c) parâmetros do tratamento térmico das microesferas de UO_2 .

4. REVISÃO DA LITERATURA

É feita uma abordagem sobre o significado de sinterização, particularmente segundo a ótica dos ceramistas. A partir da compreensão de que sinterização é, essencialmente, um processo de eliminação de poros num sistema particulado compactado, descrevem-se: os estágios de sinterização existentes; os mecanismos de transporte de matéria envolvidos em cada estágio; e os fatores que influenciam estes mecanismos. Muitos desses fatores envolvem aspectos característicos das condições de processamento do pó cerâmico, onde se deve atuar para inibir ou promover a sinterabilidade destes pós cerâmicos. Tendo em vista esta idéia, descrevem-se os procedimentos de obtenção do pó de UO_2 existentes, bem como o processo de obtenção das microesferas de UO_2 , permitindo uma comparação direta entre as rotinas químicas de obtenção do UO_2 .

4.1 O Processo de Sinterização

O processo de sinterização tem uma importância especial para as áreas de metalurgia do pó; de aglomeração de finos de minérios; e de cerâmica [5-7]. As investigações desenvolvidas nestas três áreas sempre procuraram estabelecer a influência dos numerosos parâmetros inerentes:

- ao pó;
- à prensagem; e
- às condições de sinterização,

nas propriedades do compacto sinterizado resultante. Ao fazer isto, o estabelecimento dos princípios que determinam o mecanismo de transporte de átomos no processo de sinterização torna-se uma consequência natural. Acredita-se que todos os fatores que influenciam o processo de sinterização já estão bem estabelecidos. O foco da atenção, agora, volta-se para a determinação do efeito de cada parâmetro [5].

O processo de sinterização tem aspectos teóricos e práticos difíceis de serem distinguidos dos mesmos aspectos envolvidos em soldagem sob pressão; brasagem; revestimentos; e eliminação de poros e cavidades por laminação a quente. Sua definição, pois, muitas vezes tem que ser particularizada para cada área de interesse e em função dos materiais envolvidos no processo de sinterização, tendo em mente, porém, a existência de aspectos essenciais comuns qualquer que seja a definição. Um destes aspectos é o decréscimo de energia livre do sistema através da diminuição da área superficial específica das partículas; do decréscimo do tamanho de poros e/ou da área superficial destes poros; e da eliminação dos estados de desequilíbrio na rede de átomos da partícula, representados por lacunas, deslocamentos e tensões internas [5,8].

Considerando o exposto, pode-se entender por sinterização o tratamento térmico de um sistema de partículas individuais ou de um corpo poroso, com ou sem aplicação de pressão externa, no qual

algumas ou todas as propriedades do sistema são mudadas com a redução da energia livre do sistema na direção da energia livre de um sistema isento de porosidade [5].

Do ponto de vista da termodinâmica, o estado estável de qualquer material, numa temperatura inferior ao ponto de fusão, é aquele de um monocristal com os seus defeitos em equilíbrio. No zero absoluto este monocristal não distorcido está no seu estado ideal. Em temperaturas finitas e, especialmente, na temperatura de sinterização, porém, ele possui defeitos na rede de átomos que o constitui, tais como lacunas térmicas; lacunas múltiplas; e discordâncias [5].

O compacto de pó tende ao estado estável à medida que a temperatura é elevada. Isto ocorre com o auxílio dos mecanismos de transporte de átomos que atuam no sistema. O excesso de energia livre no compacto de pó existe na forma da energia superficial de todas as interfaces possíveis entre fases gasosas, líquidas e sólidas, assim como na forma do excesso de energia na rede de átomos constituintes do material, proveniente das lacunas, discordâncias e tensões internas [5].

A proporção relativa da energia superficial dependente da geometria para a energia de rede é muito pequena, mesmo na situação onde as partículas do pó sejam extremamente finas. A ordem de grandeza da energia superficial atinge algumas centenas de calorias/mol contra várias Kcal/mol da energia de rede [5].

Do ponto de vista prático, o processo de sinterização não visa atingir o estado estável de um monocristal nas condições usuais do processo, mas sim um estado metaestável com grãos de tamanho e forma uniformes e com porosidade praticamente nula. Assim, o principal objetivo do processo de sinterização é a eliminação de poros [5].

Sob o ponto de vista da termodinâmica a eliminação de poros poderia acontecer segundo vários mecanismos. Um deles seria o fluxo plástico ou viscoso, que faria crescer o pescoço de contato entre as partículas. Outro poderia ser em função da diferença de concentrações de lacunas entre regiões convexas e côncavas das partículas em contato ou mesmo por uma diferença de pressão de vapor neste sistema de partículas em contato. Poderia ocorrer, então, uma difusão de lacunas dentro de regiões com baixa população de lacunas (por exemplo, nas regiões convexas) ou para uma região onde as lacunas somem (por exemplo, contornos de grãos) e um transporte isotérmico de material através de uma fase gasosa [5]. Estes mecanismos de transporte de matéria são inferidos a partir de teorias desenvolvidas e que se baseiam em partículas com formas simples (esferas) e em arranjos destas partículas, também simples, onde apenas duas esferas são consideradas. As conclusões, no entanto, obtidas a partir deste modelo simples de esferas, devem ser aplicadas com cautela a processos reais envolvendo partículas de tamanhos e formas diferentes, arrançadas de forma irregular no compacto [9].

Nos compactos sinterizados, os poros, os quais são assumidos ter a forma esférica, são submetidos a tensões compressivas (tensão de sinterização) dadas por: $\sigma = 2\gamma/r$, onde:

σ é a tensão de sinterização;
 γ é a tensão superficial; c
 r é o raio do poro.

Extrapolações [5] para um valor zero de contração do poro podem levar a determinar a tensão externa hipotética necessária para equilibrar a força de sinterização real de um material. Expressões análogas de tensão *versus* raio podem ser obtidas relacionando a variação de concentração de lacunas ou a variação da pressão de vapor com o raio do poro. Assim, visto sob outro ponto de vista, sinterização objetivaria eliminar tensões ou promover o desaparecimento de zonas contendo excesso de lacunas, isto tudo através do movimento de átomos [5].

A sinterização de um aglomerado de partículas de pó, para atingir a situação de um material denso, é visualizada como sendo constituída de três estágios com fronteiras nem sempre bem definidas [5].

O primeiro estágio é o crescimento de contatos entre as partículas, formando um pescoço. Este estágio acontece sob a influência das tensões e excesso de lacunas já referidas, onde o crescimento do pescoço é uma função exponencial do tempo. Neste estágio as partículas permanecem individualizadas, uma vez que ainda não é possível acontecer um forte crescimento de grão além da partícula original. A tensão de tração, na direção radial do pescoço, resultante da tensão superficial mantém os contornos de grãos entre duas partículas adjacentes no plano de contato. Os pontos centrais das partículas aproximam-se somente levemente, correspondendo a uma pequena contração, suficiente para promover um considerável decréscimo na atividade superficial das partículas em contato [5,10].

O segundo estágio caracteriza-se por ocorrer uma acentuada densificação. Isto acontece porque as áreas dos pescoços de contato entre as partículas crescem simultaneamente, aproximando os centros das partículas, promovendo a perda de identidade das partículas em contato. Isto caracteriza um significativo encolhimento da estrutura, gerando uma rede coerente de poros, com contínuo crescimento de grãos. Os contornos de grãos em crescimento avançam de um poro a outro. Quando aproximadamente 90% da densidade teórica é excedida a proporção relativa de espaço de poros fechados aumenta rapidamente levando ao estágio final de sinterização.

O terceiro estágio de sinterização caracteriza-se por ter uma estrutura de poros fechada. Neste estágio os poros tornam-se mais e mais esféricos. Densificação adicional ainda acontece, mas muito lentamente. Nos casos onde gases não conseguem se difundir, ficando presos nos poros residuais fechados, densificação adicional total torna-se impossível, uma vez que a pressão exercida pelo gás aprisionado torna-se igual à pressão oriunda da tensão superficial, ou seja:

$$\Delta p = 2\gamma_s/r.$$

Apesar deste equilíbrio pode acontecer mais e mais encolhimento do poro, de maneira lenta, desde que ocorra difusão de lacunas. Qualquer que seja a situação, poros pequenos nas proximidades de poros grandes podem desaparecer, isto é, podem ser conglobados [5].

Uma outra visão dos três estágios de sinterização considerando não o interior das partículas, mas somente a superfície aprisionada entre as partículas (os poros) e o número de contatos entre as partículas, é descrita em termos de parâmetros topológicos [5,8]. Segundo o modelo topológico a conectividade de um pó que é zero para um corpo maciço, sem porosidade, é relacionada ao número de partículas e ao número total de contatos. A sinterização processa-se no sentido de fazer com que cada partícula tenha somente um contato com cada uma das partículas adjacentes a ela. Em outras palavras, a sinterização processa-se no sentido de diminuir a conectividade das partículas. Assim, o primeiro estágio, formação do pescoço, caracteriza-se por manter constante a conectividade das partículas. O segundo estágio, caracteriza-se por um decréscimo da conectividade tendendo a um valor zero, isto é, uma diminuição do número de poros. O terceiro estágio caracteriza-se por ter uma conectividade residual ou com uma diminuição lenta na direção do valor zero, isto é, uma contração dos poros isolados.

A sinterabilidade das partículas vista como uma propriedade descrita pela sua energia superficial e de rede, passa agora a depender, também, do seu arranjo topológico. Estudos neste sentido já existem, mostrando que há múltiplas gerações de aglomerados em um sistema particulado. Estes aglomerados múltiplos seriam constituídos de aglomerados grandes, médios e pequenos, que por sua vez seriam constituídos de partículas fundamentais, aqui denominadas cristalitos. Estes cristalitos se arranjam, estabelecendo contatos entre si, gerando, conseqüentemente, uma porosidade fina, caracterizando, assim, o que se denominou de pequenos aglomerados. Estes pequenos aglomerados, por sua vez, também se arranjam, estabelecendo contatos entre si, e, também, gerando uma porosidade média, caracterizando, portanto, o que se denominou de partículas grandes. Assim, partículas grandes de um pó, quando arranjadas, estabelecem contatos entre si e, também, formam uma porosidade grossa. Deste modo, se as propriedades mecânicas não favorecem uma fragmentação destes aglomerados em seus aglomerados mais finos, permitindo um melhor empacotamento das partículas mais finas, e, conseqüente refinamento da porosidade, a sinterabilidade deste pó ficará seriamente prejudicada. Uma visão do arranjo destes vários tipos de aglomerados é dada na Figura 1 [11].

Os mecanismos de transporte de matéria responsáveis pela eliminação da porosidade, são visualizados através de movimentos de átomos sobre distâncias relativamente grandes e sobre distâncias relativamente pequenas. Na primeira situação tem-se movimentos de componentes estruturais individuais em rede, através de:

- difusão em superfície e difusão em rede por meio de lacunas;
- difusão em rede por meio de interstícios;
- difusão em contornos de grãos; e

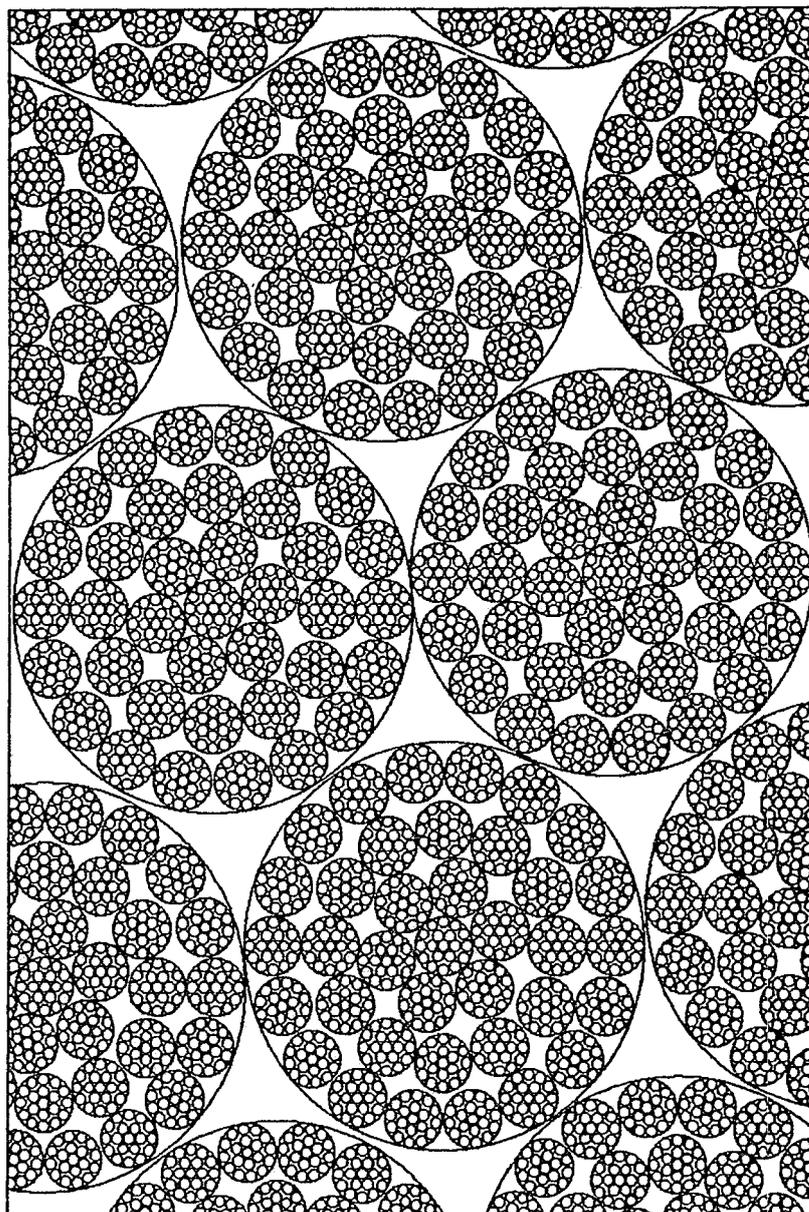


Figura 1 - Múltiplas gerações de aglomerados de partículas de um pó.

- vaporização/condensação.

Pode acontecer, também, movimentos de regiões de rede através de fluxo plástico e escorregamento em contorno de grão. Já na segunda situação, pode-se ter recuperação ou recristalização [5].

Em casos muitos especiais é provável que a sinterização possa ocorrer sem transporte de matéria, como por exemplo, nos primeiros momentos do processo de sinterização por impacto [5].

Dos mecanismos referidos, difusão em superfície é considerado um processo dominante na sinterização embora não seja responsável por contração e densificação. Já os demais mecanismos suscitam polêmicas na definição do papel que eles têm nos três estágios da sinterização [5].

Polêmicas como estas caracterizam bem a natureza complexa do processo de sinterização, mostrando que são muitos os fatores que influenciam o padrão de transporte de matéria. Alguns destes fatores, atualmente reconhecidos, têm a seguinte classificação [5]:

- a) fatores cujas propriedades do material dependem da temperatura, incluindo estrutura e estado de ligação dos átomos:
 - energia da superfície livre e energia interfacial, incluindo as superfícies dos poros;
 - coeficientes de difusão em rede, em contornos de grãos e em superfícies;
 - coeficientes de viscosidade, especialmente para substâncias amorfas;
 - tensão de cisalhamento crítica combinada com a ação do fluxo plástico;
 - pressão de vapor e taxa de vaporização em combinação com a ação de vaporização e condensação;
 - estrutura do cristal e estado de ligação dos átomos; e
 - condições do estado nascente das partículas;

- b) fatores envolvendo as propriedades do pó; seu pré-tratamento; e sua condição de sinterização:
 - área integral efetiva de contato;
 - atividade superficial (estrutura real da superfície);
 - atividade da rede relacionada ao trabalho a frio realizado sobre as partículas; às tensões de tração e compressão; aos defeitos de rede governados por condições de fabricação; e ao tamanho de cristalito; e

- c) fatores envolvendo a presença de constituintes estranhos, incluindo aqueles introduzidos por condições de sinterização:

- solúveis, presentes homoganeamente ou heterogeneamente;
- insolúveis;
- camadas superficiais, por exemplo, filmes óxidos, quer sejam eles solúveis ou insolúveis, reduzíveis ou não e dissociáveis ou não, sob condições de sinterização; e
- gases, os quais podem estar adsorvidos, oclusos e dissolvidos e aqueles provenientes da atmosfera de sinterização.

Existem inúmeras possibilidades de influenciar a promoção ou inibição da sinterização, de modo deliberado ou não. As várias abordagens neste sentido são feitas nos fatores já descritos que envolvem:

- as propriedades do pó (atividade do pó, estequiometria, tamanho de cristalito, tamanho do aglomerado e resistência mecânica do aglomerado);
- o pré-tratamento do pó (moagem, secagem, calcinação, redução e passivação); e
- a condição de sinterização do pó (atmosfera de sinterização, condições de prensagem e arranjo topológico das partículas),

assim como nos fatores relacionados à introdução de constituintes estranhos ao sistema (camadas óxidas, atmosfera de sinterização e impurezas).

A ação dos fatores é no sentido de:

- alterar as condições de contato ou de superfícies entre partículas;
- aumentar ou abaixar as energias de ativação dos mecanismos de transporte de matéria;
- mudar o número de partículas capazes de migrar, e
- mudar o tipo de transporte de partícula ou a trajetória de transporte,

como é mostrado a seguir.

4.1.1 Influência da atividade total do pó

A atividade total das partículas do pó é composta da atividade de superfície e da atividade de rede. A atividade de superfície é diretamente relacionada ao tamanho da partícula e à sua forma, o que leva à sua superfície específica. Pó com alta atividade superficial são frequentemente caracterizados por superfícies com alto grau de irregularidades. Nestes pó, os átomos são particularmente móveis nas superfícies, tendo uma forte curvatura convexa, o que propicia a realização de sinterização a baixas temperaturas. Uma constatação direta de uma tal alta atividade superficial pode ser observada, por exemplo, pela pronta oxidação das partículas e por sua piroforicidade.

Partículas extremamente finas têm uma alta atividade de rede, porque superfícies, contornos de grãos e todas as distorções de rede estão contidas dentro de um espaço muito restrito, de modo que a partícula, como um todo, está severamente tensionada. Tamanho de partícula inferior a 0,1 μm , chegam a ter uma superfície específica de até 100 m^2/g . Defeitos de rede, discordâncias e tensões internas muitas vezes são produzidas por processos de fabricação dessas partículas, sobretudo quando uma severa etapa de moagem está envolvida [5].

4.1.2 Influência da estequiometria do óxido

A atividade de rede pode ser profundamente afetada em compostos óxidos em seus estados não estequiométricos. Em óxidos de urânio (UO_3 , U_3O_8 , U_4O_9 e UO_2), por exemplo, o excesso de oxigênio está presente em UO_{2+x} em temperaturas elevadas na forma de átomos intersticiais, os quais são extremamente móveis. Isto permite que estes óxidos hiperestequiométricos sinterizem muito mais facilmente do que os óxidos estequiométricos quando se considera as mesmas condições de sinterização [5].

4.1.3 Influência do tamanho do cristalito

O tamanho dos cristalitos exerce uma considerável influência na eficiência dos contornos de grãos como sumidouros de lacunas, o que favorece o processo de sinterização. Tem sido demonstrado que pós de monocristal possuem baixa atividade de sinterização mesmo a altas temperaturas, enquanto partículas policristalinas mostram uma alta atividade de sinterização [5].

4.1.4 Influência do tamanho da partícula e da sua dureza

As partículas finas são vistas como um aglomerado de cristalitos e a influência do seu tamanho já foi referida, mostrando o seu efeito na atividade do pó. Estes aglomerados podem se unir formando aglomerados maiores. Estes tipos de aglomerados podem ser classificados como [9,11]:

- duros, isto é, aqueles aglomerados que sofreram uma sinterização parcial ou foram cementados e por isto mesmo tornam-se difíceis de serem fragmentados ao nível de individualização dos cristalitos; ou
- macios, isto é, aglomerados mantidos juntos por forças de van der Waals e, por isto mesmo, passíveis de ter seus cristalitos facilmente individualizados.

4.1.5 Influência da moagem dos aglomerados de um pó

A moagem de partículas tem a função de reduzir os seus aglomerados ao nível dos seus cristalitos constituintes, ou próximo disto, situação na qual pode-se atingir a máxima concentração de defeitos de rede, discordâncias e tensões internas e, conseqüentemente, um elevado aumento da atividade superficial do material.

4.1.6 Influência do tratamento térmico das partículas do pó

A secagem e a calcinação podem levar a um endurecimento dos aglomerados por cementação ou mesmo por sinterização parcial. A redução, adicionalmente a este endurecimento dos aglomerados, pode alterar a estequiometria do óxido em questão, com os efeitos já referidos na sinterabilidade do pó. A passivação de um óxido é um tratamento térmico a baixas temperaturas com a função de oxidar parcialmente a superfície das partículas finas de um óxido, estabilizando-as e tornando-as não pirofóricas ao serem manuseadas nas condições ambientais normais. Esta hiperestequiometria superficial, como já referido, aumenta a atividade do pó e a sua sinterabilidade.

4.1.7 Influência das condições de prensagem das partículas do pó

As condições de prensagem envolvem, normalmente, a pressão de compactação e a lubrificação necessária na matriz. A lubrificação pode resultar na introdução de impurezas que podem alterar o comportamento de sinterização dos compactos. Um lubrificante típico é um óleo da especificação CL-130-OF da Petrobrás.

A prensagem das partículas serve para [5,9]:

- dar a forma desejada ao corpo compactado;
- aumentar a resistência mecânica do compacto, garantindo a sua integridade nas operações que antecedem a sinterização;
- fragmentar os aglomerados em suas menores unidades, promovendo uma maior conectividade dessas unidades (com valor real da densidade à verde, isto é, densidade antes da sinterização, de até 60% da densidade teórica); e
- promover deformações plásticas na partícula bem como romper camadas óxidas formadas.

4.1.8 Influência do arranjo topológico das partículas do pó

A maior conectividade, promovida pelas condições de prensagem, pode resultar na formação de poros com uma superfície côncava, os únicos capazes de desaparecerem durante a sinterização [9].

4.1.9 Influência da formação de camadas óxidas

Camadas óxidas formadas na superfície das partículas finas, que não são removidas durante a sinterização, passam a funcionar como barreiras à difusão. São mais frequentemente observadas na sinterização de partículas metálicas [5].

4.1.10 Influência da atmosfera de sinterização do pó compactado

A sinterização pode ser conduzida sem nenhuma atmosfera (vácuo), em atmosfera inerte, oxidante ou redutora. Metais são, normalmente, sinterizados sob vácuo ou sob atmosfera redutora. Já os cerâmicos admitem os vários tipos de atmosfera.

A sinterização de um cerâmico sob vácuo, em condições controladas que não favoreçam a perda de material por vaporização, nem a variação da composição do material, muitas vezes é vantajosa, porque permite a remoção de gases adsorvidos ou aprisionados, cuja presença inibe a sinterização a densidades finais elevadas. Se ao invés de vácuo forem usadas atmosferas agressivas tais como cloro, HCl e hidrogênio na forma atômica (hidrogênio nascente), resultante da decomposição, por exemplo, de TiH_2 , tem-se a formação de superfícies ativas nas partículas, as quais promovem a sinterização do material. O único impedimento de atmosferas agressivas é o perigo de corrosão dos equipamentos usados[5]. Uma atmosfera inerte, como o argônio, pode levar a uma sinterização limitada. Já numa atmosfera oxidante, a pressão parcial de oxigênio na sinterização dos óxidos pode levar a desvios superficiais provenientes da estequiometria, aumentando ou eliminando o grau de desordem da rede de átomos da partícula. A sinterização do UO_2 numa atmosfera redutora constituída de H_2 seco, necessita das mais elevadas temperaturas possíveis para atingir valores de densidade próximos da densidade teórica. Se o hidrogênio contiver um certo teor de umidade esta temperatura será bem mais baixa, chegando a $1300^\circ C$ se a atmosfera for constituída essencialmente de vapor d'água. Muitas vezes usa-se o artifício de sinterizar nessas atmosferas promotoras de sinterização e, em seguida, mudar a atmosfera para hidrogênio seco, de modo que a razão O/U atinja 2,00, viabilizando o uso do UO_2 como combustível nuclear [5].

4.1.11 Influência da inclusão de impurezas

A inclusão de impurezas, intencionalmente ou não, tem um marcante efeito sobre o processo de sinterização. Considerando as camadas óxidas como impurezas, já foi citado o seu papel inibidor da sinterização, sobretudo nos metais, como é o caso da formação de Al_2O_3 na superfície de partículas de alumínio. Se, no entanto, as camadas óxidas são removidas por redução do óxido, a superfície resultante do metal torna-se esponjosa e mais ativa, o que promove a sinterização. A presença de Cr_2O_3 em aço inox inibe a sua sinterização. A sinterização de UO_2 contaminado com teores de TiO_2 variando de 1000 a 5000 ppm, sob atmosfera redutora de hidrogênio, tem sua temperatura de sinterização abaixada em várias centenas de graus centígrados [12]. Efeitos similares ao do TiO_2 são observados com CaO e Nb_2O_5 . Nenhum efeito é observado, no entanto, se a atmosfera for mudada para vapor d'água. A presença de CeO_2 pode levar o UO_2 a densidades muito próximas da teórica [12]. O papel adicional das impurezas de controlar o crescimento de grão é bem explorado, como mostram trabalhos de síntese de titanato de bário ($BaTiO_3$) [13].

4.2 Métodos de Fabricação de Pastilhas de UO_2 Existentes

O urânio é o quarto elemento da série dos actínídeos. Os elementos desta série caracterizam-se pela tendência de formar compostos, preferencialmente, em seus estados de oxidação mais altos. No urânio, esta característica é ainda mais marcante, como mostra o sistema urânio-oxigênio. Existem pelo menos quatro óxidos de urânio termodinamicamente estáveis (UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 e UO_3) e outros tantos instáveis. Este sistema é ainda mais complicado devido à ocorrência de polimorfismo, solução sólida e metaestabilidade [12].

O UO_2 vem sendo utilizado como combustível nuclear em função das suas propriedades de:

- estabilidade dimensional;
- alto ponto de fusão (2830°C);
- alta estabilidade química; e
- retenção de produtos de fissão, devido à sua estrutura cristalina cúbica de faces centradas,

mesmo tendo uma condutividade térmica relativamente baixa entre os óxidos.

O seu processamento cerâmico, porém, lhe confere outras propriedades importantes tais como [14]:

- teor ótimo e distribuição homogênea de material fissil (^{235}U ou ^{233}U ou ^{239}Pu ou ^{241}Pu) de acordo com os cálculos da física de reatores;
- teores limitados de átomos com absorção parasita de nêutrons;
- estabilidade dimensional sob irradiação; e
- alta retenção de produtos de fissão, devido à baixa porosidade aberta.

A densidade teórica do UO_2 está localizada na faixa de $10,95$ a $10,97 \text{ g/cm}^3$. Para fins práticos, no entanto, ela é fixada em $10,96 \text{ g/cm}^3$. As densidades teóricas das outras fases são [12]:

- $\text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow d = 11,159 \text{ g/cm}^3$;
- $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow d = 8,39 \text{ g/cm}^3$; e
- $\text{UO}_3 \rightarrow d = 6,039 \text{ g/cm}^3$.

O UO_2 é usado em reatores tipo PWR- Pressurized Water Reactor na forma de pastilhas cilíndricas, na dimensão aproximada de 10 mm de altura por 10 mm de diâmetro, com um requisito de densidade após sinterização dependente dos cálculos neutrônicos; um valor típico de densidade situa-se entre $10,35$ e $10,44 \text{ g/cm}^3$, equivalendo a $94,4$ e $95,3\%$ DT.

O processamento cerâmico das pastilhas envolve:

- uma rotina de obtenção do pó de UO_2 que pode ser através da decomposição direta de um composto de urânio (por exemplo, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou uma rotina química de precipitação de um composto complexado de urânio, seguida de um tratamento térmico cuidadoso. Esta última rotina de obtenção do pó tem ganhado destaque por permitir controlar melhor o tamanho dos cristalitos e a dureza dos aglomerados que contêm estes cristalitos;
- prensagem dos aglomerados de UO_2 na forma de pastilhas cilíndricas; e
- sinterização das pastilhas em uma atmosfera redutora.

A sinterização é limitada a uma temperatura entre 1700 e 1750 °C em função da necessidade de realizar testes de ressinterização, onde se avalia os incrementos na densificação obtida e no crescimento de grãos resultantes. Temperaturas de sinterização inferiores a 1700 °C admitem variações dimensionais prejudiciais ao desempenho do combustível sob irradiação. Temperaturas superiores a 1750 °C admitem a elevação do teor de gases residuais nas pastilhas, o que também é prejudicial ao desempenho do combustível no reator. A duração da sinterização foi estabelecida entre 2 e 4 horas em função da otimização do processo e prevenção contra o desgaste dos equipamentos.

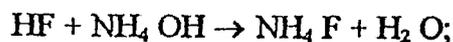
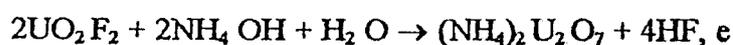
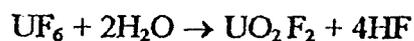
Descrevem-se, a seguir, os processamentos cerâmicos das pastilhas de UO_2 a partir de rotinas químicas de obtenção de um composto complexado de urânio.

4.2.1 Processo DUA

Este processo envolve a obtenção do composto denominado Diuranato de Amônio-DUA, $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2\text{O}_7$, o qual, na verdade, não existe como tal, mas sim na forma de um composto hidratado, representado por $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_3$ [12,15].

O processo DUA, desenvolvido pelos norte-americanos, consiste em [12]:

- a) preparar uma solução de alimentação composta de UF_6 , que está numa temperatura maior que 62°C e amônia (NH_3) em excesso;
- b) promover a hidrólise e precipitação do UF_6 em um reator contendo água conforme as reações



- c) filtrar o DUA, $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2 \text{O}_7$;
- d) secar o DUA a 175°C;

- e) realizar pirohidrólise a temperaturas entre 760 e 870°C com vapor d'água e amônia para completar a remoção do flúor, obtendo U_3O_8 ;
- f) reduzir o U_3O_8 a UO_2 com H_2 a (760-870)°C;
- g) moer os aglomerados de UO_2 resultantes;
- h) granular o pó de UO_2 resultante com um ligante adequado, tipo álcool polivinílico, para melhorar a escoabilidade do pó e a resistência do compacto do granulado;
- i) caracterizar o granulado de UO_2 quanto a:
 - densidade solta (g/cm^3);
 - superfície específica (m^2/g);
 - impurezas químicas;
 - distribuição de tamanho de partículas; e
 - relação O/U;
- j) prensar o granulado na forma de pastilhas cilíndricas em pressões típicas (2 a 6 t/cm²);
- k) sinterizar as pastilhas de UO_2 sob atmosfera redutora de hidrogênio e temperaturas entre 1700 e 1750 °C; e
- l) caracterizar as pastilhas quanto a:
 - densidade (g/cm^3);
 - microestrutura (distribuição de tamanho de grãos e poros); e
 - impurezas químicas.

Dados sobre as características do pó e da pastilha resultante não são disponíveis.

4.2.2 Processo AUC

Este processo envolve a obtenção do composto denominado Carbonato de Amônio e Uranilo-AUC, $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$. Foi desenvolvido pela firma alemã RBU.

O processo AUC consiste dos seguintes passos [16]:

- a) preparar uma solução de alimentação composta de UF_6 (100°C), CO_2 e NH_3 ;

- b) promover a hidrólise e precipitação do UF_6 em um reator contendo água, de modo a obter o composto $(NH_4)_4 UO_2 (CO_3)_3$;
- c) filtrar o precipitado $(NH_4)_4 UO_2 (CO_3)_3$, (AUC);
- d) lavar o AUC com solução 1M de bicarbonato de amônio, NH_4HCO_3 e com metanol;
- e) secar o $(NH_4)_4 UO_2 (CO_3)_3$;
- f) realizar a decomposição e pirohidrólise do AUC sob vapor d'água a $650^\circ C$ por 90 minutos (nesta etapa o AUC transforma-se em $U_3 O_8$);
- g) reduzir o pó $U_3 O_8$ a UO_2 sob atmosfera redutora de H_2 e vapor d'água a $650^\circ C$ por 15 minutos;
- h) realizar uma oxidação parcial (passivação) do UO_2 com O_2 a $80^\circ C$ por 15 minutos;
- i) homogeneizar os vários lotes de pó de UO_2 obtidos;
- j) caracterizar o pó de UO_2 quanto a:
- densidade solta;
 - superfície específica (m^2/g);
 - impurezas químicas;
 - distribuição de tamanho de partículas; e
 - relação O/U;
- k) prensar na forma de pastilhas cilíndricas, a pressões típicas de 2 a $6 t/cm^2$;
- l) sinterizar as pastilhas de UO_2 sob atmosfera de hidrogênio e temperatura entre 1700 e $1750^\circ C$; e
- m) caracterizar as pastilhas quanto a:
- densidade (g/cm^3);
 - microestrutura (distribuição de tamanho de grãos e poros); e
 - impurezas químicas.

O pó de UO_2 obtido por este processo possui superfície específica de 4 a $6,25 m^2/g$; aglomerados com tamanho da ordem de 32 a $63 \mu m$; densidade solta de 2,10 a $2,28 g/cm^3$; relação O/U de 2,08

a 2,12; com umidade de cerca de 0,3%; e níveis de impurezas conforme mostrado na Tabela 1. Os níveis de impurezas encontrados nas pastilhas são mostrados na Tabela 2.

4.2.3 Processo Hidrólise

A literatura reporta a existência da obtenção de um combustível nuclear formado de microesferas, utilizado em reatores a alta temperatura refrigerados a gás (HTGR). Em função dos requisitos de segurança dos operadores e da melhor escoabilidade, foi imaginado obter microesferas de UO_2 com características controladas, ao invés de pó, prensá-las na forma de pastilhas, com requisitos de densidade; pureza química; e microestrutura, necessários para uso em reatores PWR [15,17].

O processo hidrólise é uma das rotinas químicas envolvendo a transformação de um sol para um gel, que admite obter microesferas de UO_2 com faixa de diâmetro controlada e resistência mecânica apropriada à prensagem. Este é um processo típico de gelatinização interna das gotas de solução que contém urânio.

O processo hidrólise consiste em [15,17]:

- a) misturar uma solução de nitrato de urânio deficiente em ácido com um agente gelificante tipo uréia e hexametilenotetramina (HMTA, conhecido como UROTROPINA), ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), a 10°C ;
- b) gotejar esta mistura na forma de microgotas em um líquido orgânico quente (por exemplo, tetracloroetileno) a cerca de 90°C promovendo a hidrólise e precipitação do íon complexo, formado entre UO_2 e uréia, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, com o auxílio das hidroxilas provenientes da reação do HMTA, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, com água a 90°C , resultando no composto $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_3$, contendo em sua estrutura compostos de carbono provenientes da uréia e do HMTA;
- c) lavar as microesferas gel com água quente (90°C), ocasião em que se elimina o excesso de uréia, HMTA, íons NO_3^- e NH_4^+ , promovendo simultaneamente o crescimento dos cristalitos, observado pela mudança de cor das microesferas de laranja avermelhado para amarelo claro opaco, indicando um crescimento de cristalito dos 50 \AA normalmente verificados em condições de obtenção das microesferas à temperatura ambiente para cerca de 400 \AA ;
- d) secar as microesferas a temperaturas entre 60 e 70°C , cuidadosamente para não colarem entre si e posteriormente a cerca de 200°C ;

Tabela 1- Níveis típicos de impurezas no pó de UO_2 obtido via AUC [16].

Elemento	Concentração (ppm)	Elemento	Concentração (ppm)
Ag	0,1	Fe	12
Al	8	Mg	0,5
B	0,08	Mn	1,4
C	103	Mo	1
Ca	20	N	3
Cd	0,07	Ni	2
Cl	3	Pb	1
Cr	3	Si	8
Cu	0,3	Sn	5
F	60	W	2

Tabela 2 - Níveis típicos de impurezas nas pastilhas obtidas via AUC [16].

Elemento	Concentração (ppm)	Elemento	Concentração (ppm)
Ag	0,05	Fe	20
Al	8	Mg	3
B	0,08	Mn	1
C	30	Mo	1
Ca	20	N	3
Cd	0,07	Ni	2
Cl	3	Pb	1
Cr	3	Si	50
Cu	0,5	Sn	5
F	10	W	2

- e) calcinar as microesferas em temperatura da ordem de 600°C durante 24h ou mais, de modo a obter U_3O_8 sem impurezas de carbono;
- f) reduzir o U_3O_8 para UO_2 sob atmosfera de hidrogênio a 600°C;
- g) caracterizar as microesferas de UO_2 quanto a:
 - densidade solta (g/cm^3);
 - superfície específica (m^2/g);
 - relação O/U; e
 - impurezas químicas (carbono, enxofre e metais presentes);
- h) prensar as microesferas na forma de pastilhas cilíndricas, em pressões típicas entre 2 e 6 t/cm^2 ;
- i) sinterizar as pastilhas em temperaturas entre 1700 e 1750°C sob atmosfera de hidrogênio;
- j) caracterizar as pastilhas sinterizadas quanto a:
 - densidade (g/cm^3);
 - microestrutura (distribuição de tamanho de grãos e distribuição de tamanho de poros); e
 - impurezas químicas.

Dados sobre as características das microesferas e pastilhas resultantes não são disponíveis.

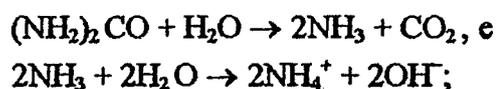
4.2.4 Processo de gelatinização externa

Este processo objetiva precipitar um composto de urânio hexavalente em condições que permitam obter microesferas com:

- tamanho de cristalito controlado;
- resistência mecânica suficientemente baixa para permitir a sua fragmentação até as suas unidades constituintes básicas (os cristalitos);
- ótima prensabilidade, resultando em pastilhas isentas de trincas e com alta densidade sinterizada; e
- nível de impurezas controlado.

Este processo consiste em [18]:

- a) preparar uma solução de alimentação 1 molar, a partir da mistura de uma solução de nitrato de urânio com o agente complexante uréia (4 moles), e nitrato de amônio, NH_4NO_3 (2,5 moles);
- b) aquecer a solução resultante à ebulição, para neutralizar parcialmente o complexo de urânio com uréia, através da liberação de hidroxilas da uréia segundo as reações



- c) adicionar, sob agitação vigorosa, cerca de 30 gramas de fuligem por litro de solução de alimentação para formar microesferas porosas;
- d) adicionar 5 gramas de álcool polivinílico (PVA) por litro de solução para dar maior estabilidade mecânica às microesferas gel;
- e) adicionar um inibidor de atividade de interfaces para estabilizar a dispersão grosseira resultante;
- f) gotear a dispersão resultante em um meio contendo o gás amônia e uma solução amoniacal concentrada à temperatura ambiente, de forma a promover, rapidamente, a formação de uma película gel na superfície da gôta, resultante da precipitação do composto $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_3$, contendo os compostos de carbono, quando as gotas passam pela amônia gás, antes de caírem dentro da solução amoniacal (10% em peso), onde a reação de precipitação continua;
- g) lavar as microesferas com uma solução amoniacal (1% em peso) para promover a remoção do nitrato de amônio presente;
- h) secar as microesferas a temperaturas entre 200 e 250 °C;
- i) calcinar as microesferas cuidadosamente com uma atmosfera constituída de Ar e N_2 a 520°C evitando assim excursões de temperatura e diferenças de densidades entre as microesferas, para, em seguida, calcinar ao ar puro a 550-600°C, obtendo microesferas porosas de U_3O_8 sem carbono;
- j) reduzir as microesferas de U_3O_8 com Ar-4% H_2 a 600°C, resultando em microesferas de UO_2 ;
- k) passivar as microesferas de UO_2 com uma mistura controlada de N_2 e ar, para obter UO_{2+x} com o valor x desejado;

- l) prensar as microesferas de UO_{2+x} a pressões típicas entre 3 e 7 t/cm²;
- m) sinterizar as pastilhas de UO_{2+x} sob uma atmosfera de CO_2 a 1500°C a uma taxa de aquecimento de 150 °C/h, seguindo um resfriamento até 1100°C, temperatura na qual troca-se a atmosfera de CO_2 por Ar-4% H_2 , promovendo completa redução de UO_{2+x} para UO_2 ; e
- n) caracterizar quanto a:
- integridade da pastilha (inspeção visual);
 - densidade (g/cm³);
 - microestrutura (distribuição de tamanho de grãos e distribuição de tamanho de poros); e
 - impurezas químicas.

Por este processo é reportada [18] a obtenção de microesferas secas com 400 μ m de diâmetro médio, superfície específica de 25 a 30 m²/g. Nas microesferas calcinadas a superfície específica cai para a faixa de 10 a 20 m²/g. As microesferas reduzidas de UO_{2+x} apresentam um melhor comportamento na prensagem à medida que o valor de x aumenta, atingindo densidades à verde na faixa de 50 a 70% da densidade teórica. As densidades sinterizadas atingem valores de até 97% da densidade teórica, dependendo da relação O/U obtida (por exemplo, 97% da densidade teórica para uma relação O/U = 2,35; 95,3% da densidade teórica para uma relação O/U = 2,53; etc.).

4.2.5 Processo de obtenção das microesferas de UO_2 usado neste estudo

O processamento das microesferas de UO_2 utilizado no presente trabalho é um processo de gelatinização externa desenvolvido pela firma alemã NUKEM, originalmente aplicado na fabricação de microesferas combustíveis para reatores a alta temperatura refrigerados a gás (HTGR). É um processo químico por via úmida que promove a transformação de um sol para um gel [18].

Em linhas gerais o processo consiste na preparação de uma dispersão grosseira contendo urânio, uréia, nitrato de amônio, fuligem, PVA e etanol, a qual é transformada em gotas que serão endurecidas por reação de precipitação, com o auxílio de amônia gás e solução amoniacal, de um composto gelatinoso, contendo $UO_3 \cdot xH_2O \cdot yNH_3$ e os outros aditivos citados.

O processo consiste da:

1. preparação da solução de urânio;
2. preparação do sol de urânio;

3. preparação da solução PVA;
4. preparação da solução de alimentação;
5. dispersão em gotas (gotejamento) da solução de alimentação;
6. gelatinização das gotas;
7. lavagem das microesferas gel;
8. pós-lavagem das microesferas gel;
9. secagem das microesferas gel;
10. calcinação das microesferas secas;
11. redução das microesferas calcinadas;
12. passivação das microesferas reduzidas;
13. caracterização das microesferas quanto a:
 - distribuição de diâmetros;
 - densidade aparente (g/cm^3);
 - superfície específica (m^2/g);
 - fases presentes (difratometria de raios X);
 - impurezas químicas; e
 - relação O/U;
14. prensagem na forma de pastilhas cilíndricas de 10 mm x 10mm;
15. sinterização em atmosfera redutora (H_2 comercial) a $1700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$;
16. caracterização quanto a:
 - densidade (g/cm^3);
 - microestrutura (distribuição de tamanho de grãos e poros); e
 - impurezas químicas.

É feita a seguir uma descrição sucinta de cada uma destas etapas.

4.2.5.1 Preparação da solução de urânio

Uma solução-estoque de urânio é preparada a partir da dissolução do sal de urânio, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada, à temperatura ambiente, resultando em soluções com concentrações na faixa de 300 a 600 gU/kg [18]. Desta solução-estoque é retirada a alíquota necessária para preparar o sol de urânio.

O certificado de análise do sal mostra as seguintes determinações:

Determinação	Concentração (% em peso)
U_3O_8	55,86

NO ₃ ⁻	24,50
Halogênios	< 0,0500
F	<0,0100
Si	<0,0010
P	<0,0025
Fe	0,0009
Mg	0,0038
Al	0,0025
K	0,0001
Ag	<0,0004
Ca	0,0040
Ni	0,0001
Cr	0,0002
Mo	<0,0003
V	0,0002
Ti	<0,0004
Zn	<0,0002
Cu	<0,0001
Mn	<0,0001
Na	<0,0006
Pb	<0,0002
Cd	<0,0001
Co	<0,0001
Th	0,0070

4.2.5.2 Preparação de um sol de urânio

Um sol é um tipo de dispersão coloidal caracterizada pela presença de partículas, no caso óxidas, de tamanho específico entre 10 e 1000 Å em um solvente. Sua preparação consiste da remoção parcial de ânions em condições de temperatura que admita o crescimento dos cristalitos que formam tais partículas coloidais. Vários métodos são reportados para a preparação de um sol (desnitretação térmica de um sal, remoção de ânions por eletrólise, remoção de ânions por troca iônica, remoção de ânions por extração por solvente e peptização de um precipitado gel) [18].

A preparação do sol de urânio para este estudo consistiu de uma neutralização parcial a quente de uma solução contendo a quantidade de urânio desejada. Esta neutralização parcial é feita com o auxílio da uréia presente em excesso, como um resultado da liberação de hidroxilas, segundo as reações da uréia com água mostradas no Ítem 4.2.4. A Figura 2 mostra a montagem onde é preparado o sol de urânio.

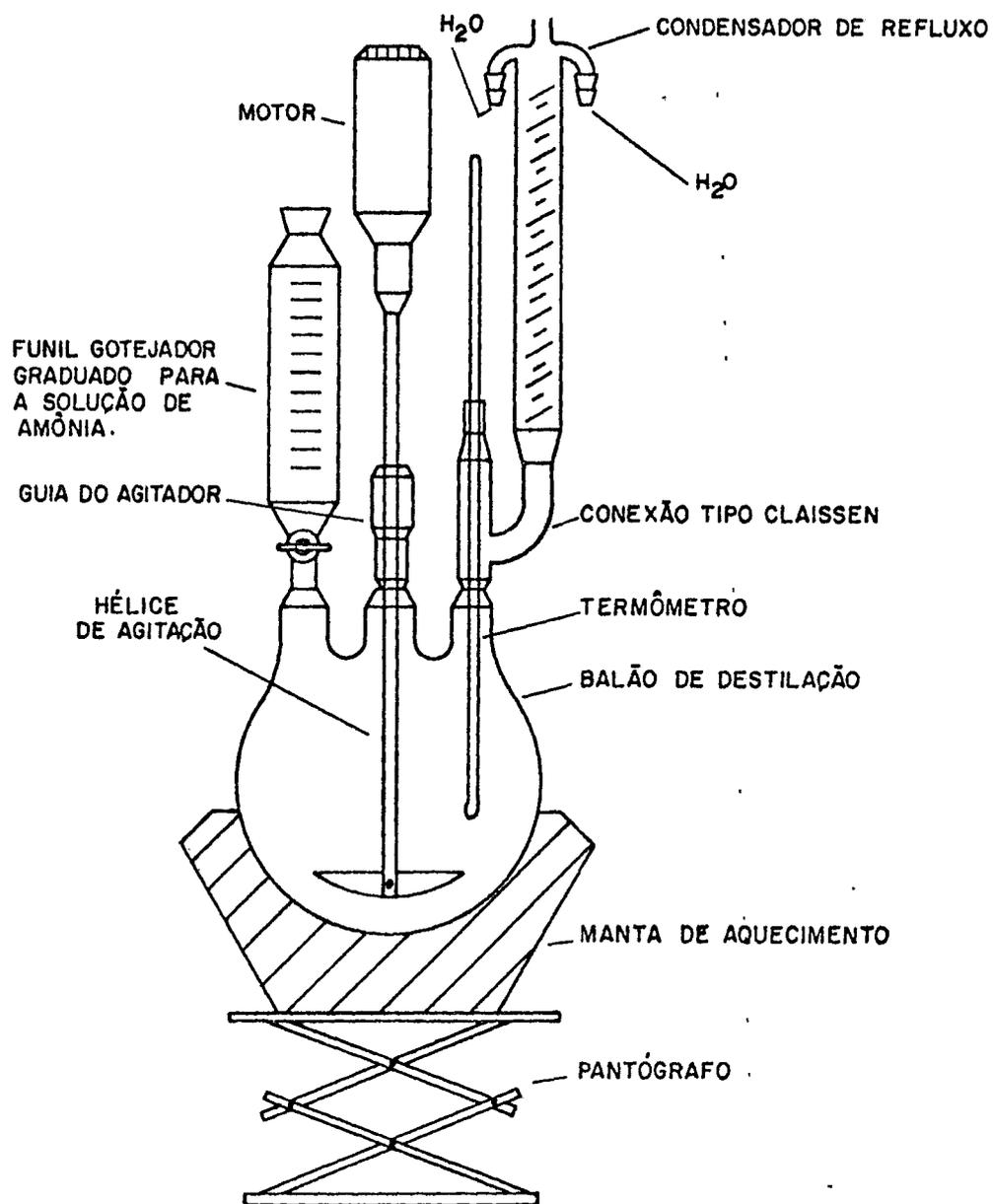


Figura 2 - Montagem utilizada na preparação do sol de urânio.

O pH do sol é função da duração do aquecimento à ebulição da solução contendo urânio, uréia e, se for o caso, nitrato de amônio. Um valor de pH entre 3,0 e 3,5 é atingido quando se ferve a solução por 10 minutos.

4.2.5.3 Preparação da solução PVA

O PVA, Álcool Polivinílico, é um composto orgânico fornecido pela firma HOESCHT sob a especificação MOWIOL 56-98 [18].

A produção da solução PVA consiste em misturar a massa de PVA e de água calculadas a uma temperatura de 95°C. A mistura é feita em um balão de destilação com três bocas paralelas, equipado com condensador de refluxo e um sistema de agitação. O aquecimento é feito por um banho-maria termostatizado durante 2 horas. A Figura 3 mostra a montagem utilizada.

As soluções PVA são cristalinas, viscosas e têm estabilidade inferior a três meses. São caracterizadas quanto ao teor de PVA, expresso em g/kg e g/l.

4.2.5.4 Preparação da solução de alimentação

Os constituintes da solução de alimentação são:

- sol de urânio;
- solução PVA;
- álcool etílico;
- fuligem; e
- água.

O sol de urânio contém o metal de interesse, presente em partículas com tamanho específico e em condições pH que facilitam a rápida precipitação no meio amoniacal apropriado.

A solução PVA tem a função de aumentar a viscosidade da solução de alimentação, conferindo maior elasticidade e resistência mecânica às gotas esféricas gelatinizadas e introduzindo carbono na estrutura das partículas aglomeradas.

O álcool etílico funciona como inibidor da atividade de interfaces. Ele entra na solução de alimentação com a função de estabilizá-la impedindo que haja precipitação do composto $UO_3 \cdot xH_2O \cdot yNH_3$ antes do momento desejado. Também introduz carbono na estrutura das partículas aglomeradas.

A fuligem tem a função de gerar porosidade adequada após a sua queima.

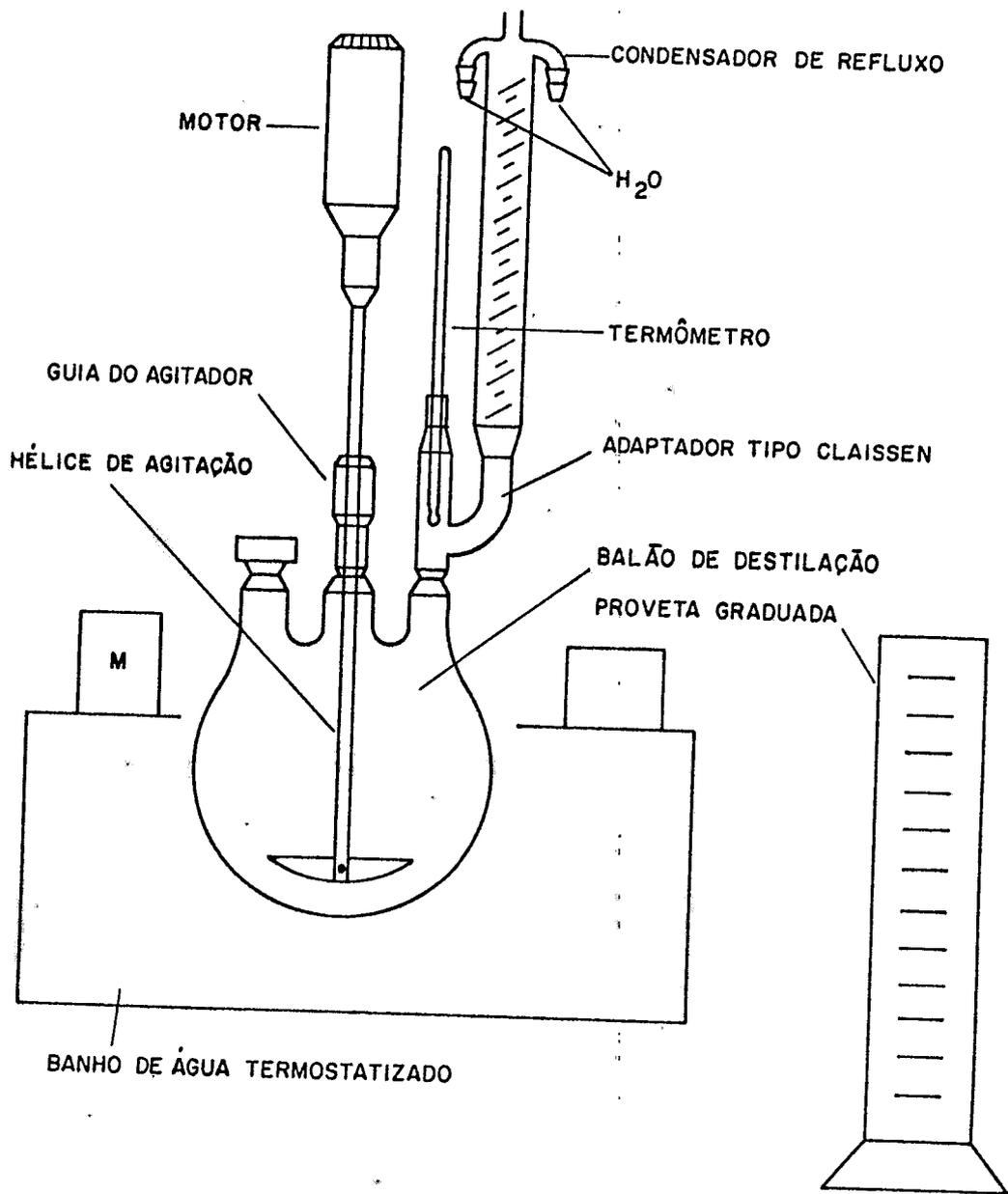


Figura 3 - Montagem utilizada na preparação da solução PVA.

O nitrato de amônio aumenta o caráter gel do precipitado $UO_3 \cdot xH_2O \cdot yNH_3$. Uma observação prática, no entanto, é o fato de que a sua presença, possivelmente, esteja ajudando a complexar os ions uranilo, diminuindo a sua atividade e permitindo um gotejamento sem entupimentos parciais, ocasionais, do bocal dosador.

A uréia complexa o ion uranilo, diminuindo a sua atividade, sendo responsável, por isto, pela obtenção de partículas aglomeradas muito mais finas. A uréia serve para fornecer as hidroxilas necessárias para neutralização parcial da solução de urânio e fornecer carbono ao sistema, gerando, também, porosidade na microesfera [15].

O complexo formado teria a seguinte fórmula [15]:



A água destilada serve para ajustar a concentração desejada em metal na solução de alimentação.

A solução de alimentação é preparada na montagem mostrada na Figura 4, sob agitação de 10000 rpm.

O sistema de agitação possui uma cabeça trituradora especial que causa a desaglomeração da fuligem, permitindo obter uma dispersão homogênea das partículas.

A solução de alimentação mostrou ser estável por tempo superior a 15 horas não tendo ocorrido a precipitação de óxidos hidratados de urânio [18].

4.2.5.5 Produção das gotas de solução de alimentação [18]

A solução de alimentação é carregada no Recipiente de Parede Dupla do equipamento "Coluna de Precipitação", mostrado na Figura 5. Neste recipiente, a solução é mantida sob agitação branda numa temperatura controlada por um banho-maria termostatizado.

Além do recipiente de parede dupla ao qual está acoplado um banho-maria termostatizado, a Coluna de Precipitação, conforme mostram as Figuras 5 e 6, é composta de

- Recipiente para acúmulo das microesferas gel;
- Válvula borboleta;
- Coluna de vidro;
- Vibrador com bocal dosador;
- Lâmpada estroboscópica;
- Sistema de exaustão;
- Fluxômetros, válvulas e manômetros;
- Sistema de ar comprimido;

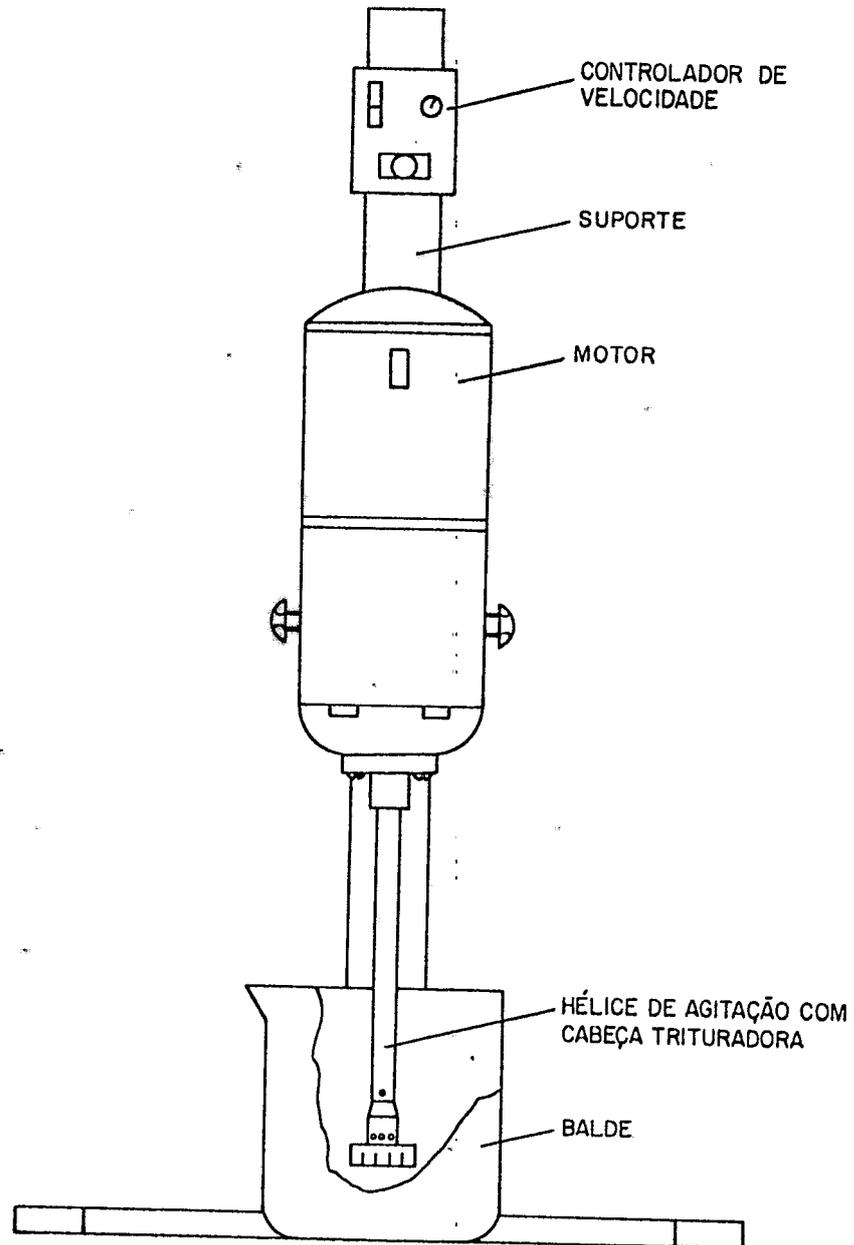


Figura 4 - Montagem utilizada na preparação da solução de alimentação.

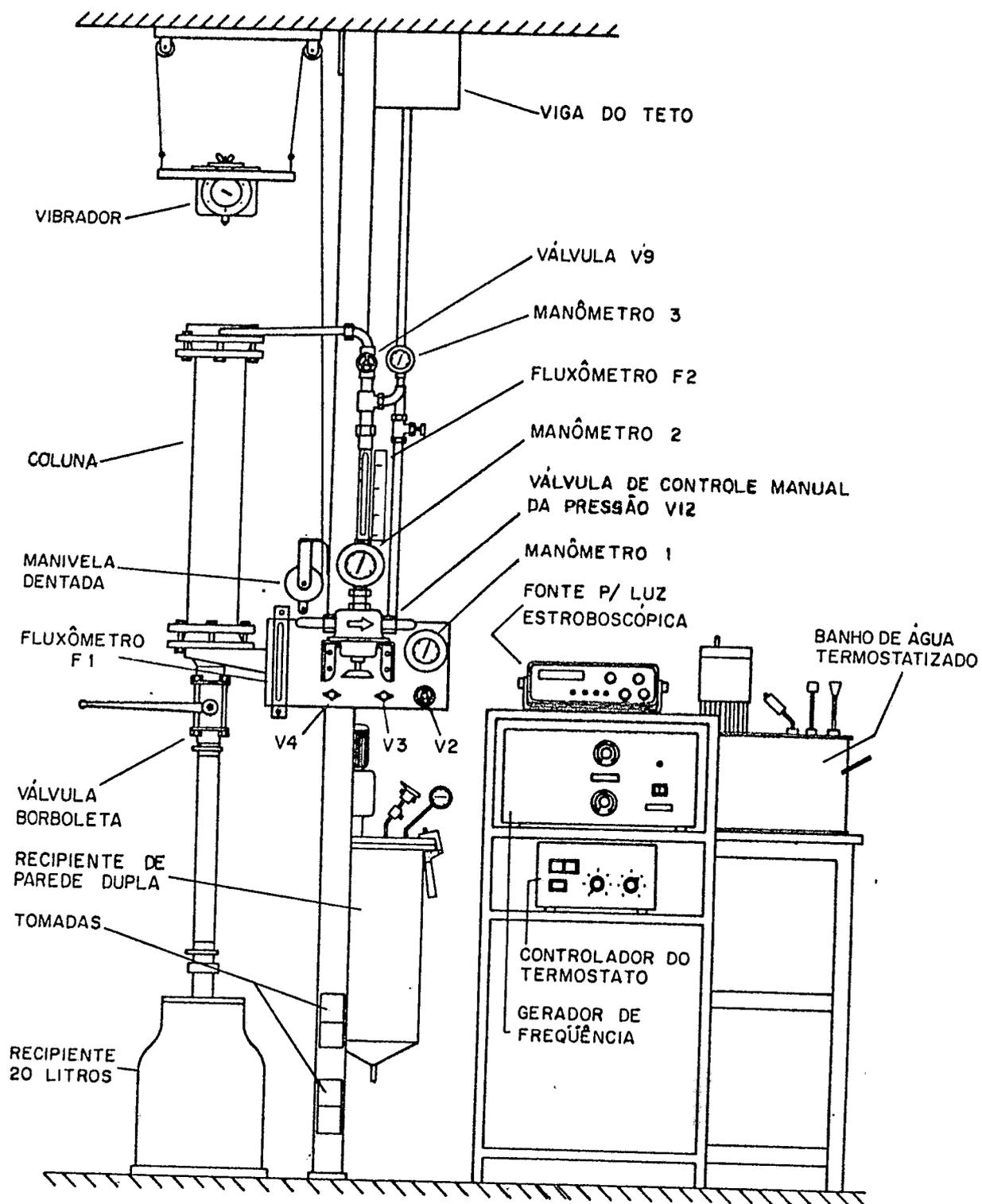


Figura 5 - Coluna de precipitação de microesferas gel.

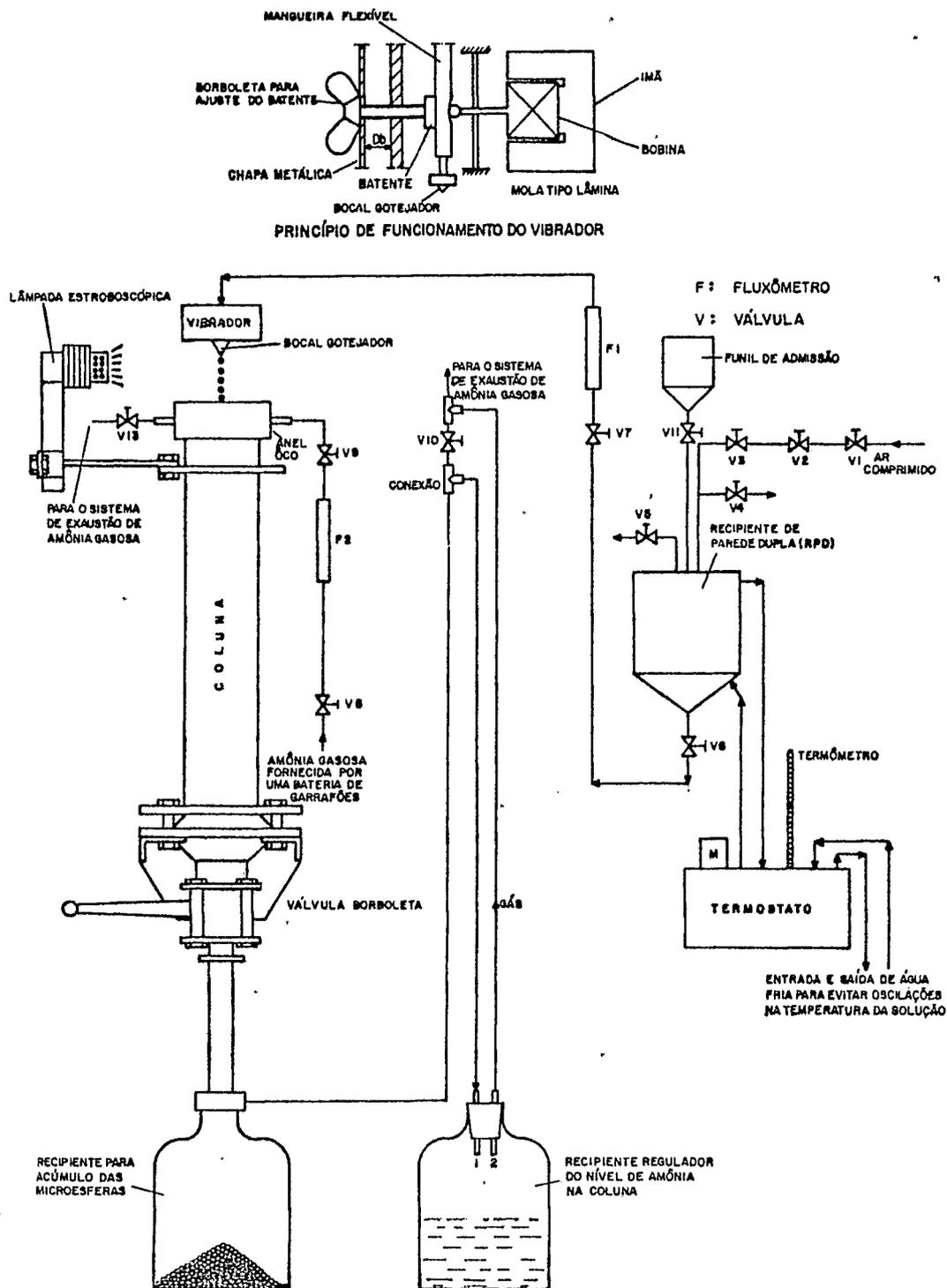


Figura 6- Representação esquemática do funcionamento da coluna de precipitação de microesferas gel.

- Recipiente regulador do nível de amônia na coluna;
- Sistema de fornecimento de NH_3 ;
- Fonte para luz estroboscópica;
- Gerador de frequência; e
- Controlador do termostato.

Por ação do ar comprimido, injetado no Recipiente de Parede Dupla, a solução de alimentação é transportada até o bocal dosador através de uma mangueira. Passa antes por um fluxômetro que controla a vazão desejada.

A mangueira que liga o Recipiente de Parede Dupla ao bocal dosador é comprimida por um sistema vibrador (Figura 6). Com isto o filete de solução sofre estrangulamento a curtos intervalos de tempo. Estas seções estranguladas de líquido, sob pressão, são forçadas a passarem pelo bocal que funciona como um redutor do diâmetro da mangueira. No orifício do bocal, então, as gotas se formam e se desprendem, tornando-se esféricas ao longo da queda.

A formação das gotas é visualizada com o auxílio da luz estroboscópica (Figura 6), podendo ser ajustada pela atuação na vazão.

O ajuste da vazão é feito através do afastamento ou aproximação do batente do sistema vibrador e/ou pela atuação na pressão do ar comprimido no Recipiente de Parede Dupla.

As frequências características de gotejamento são: 800, 1000 e 1200 gotas por segundo, no caso das microesferas.

4.2.5.6 A formação da microesfera gel [18]

As gotas de solução de alimentação ao caírem, passam por uma atmosfera de amônia situada no topo da coluna de vidro. Esta amônia chega através de um tubo conectado a um fluxômetro, a uma vazão de aproximadamente 200 l/h, sendo aspirada do outro lado do anel ôco por um sistema de exaustão (Figuras 5 e 6).

Na atmosfera amoniacal acontece a reação química de precipitação de um hidróxido de urânio na superfície da gota, formando uma película de gel.

As gotas afundam numa solução amoniacal onde a reação química prossegue, devido à difusão da amônia através da película, sendo recolhidas num recipiente plástico conectado à coluna de vidro.

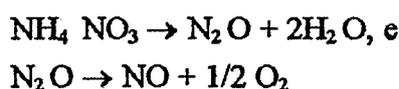
Às gotas endurecidas dá-se o nome de microesferas gel, as quais possuem diâmetro médio de $\approx 700 \mu\text{m}$ com desvio da média de $\approx 10 \mu\text{m}$.

A reação química das gotas com amônia fornecida externamente, caracteriza o processo como sendo de gelatinização externa.

4.2.5.7 Lavagem das microesferas gel[18]

A reação de precipitação gera, como subproduto, íons nitrato e íons amônio. Se os íons nitrato não forem retirados antes que as microesferas gel sofram tratamento térmico, corre-se o risco de destruí-las por fragmentação.

A fragmentação é causada pela decomposição explosiva do nitrato de amônio, a 160°C, conforme as reações



O oxigênio ao formar-se está na forma atômica e é muito reativo. Por outro lado o PVA também sofre decomposição a 160°C, com a formação de um peróxido muito reativo, cuja fórmula é



Assim o oxigênio atômico formado, reagindo com o peróxido, resulta numa reação explosiva que destrói as microesferas.

Para evitar a destruição das microesferas, procede-se à eliminação dos íons nitratos através de uma lavagem cuidadosa com solução levemente amoniacal (Figura 7).

Dados típicos mostram que é suficiente lavar as microesferas dez vezes durante quinze minutos por lavagem, usando um volume de solução de lavagem igual a uma vez e meia o volume de microesferas gel.

Em seguida lava-se as microesferas gel com álcool etílico ou com acetona (3x), para inibir a colagem das microesferas umas nas outras na secagem.

4.2.5.8 Secagem das microesferas gel

As microesferas gel pós-lavadas são submetidas a uma secagem a 50°C/15h e a 180°C/2h, ao ar ambiente.

A secagem é realizada em bandejas estáticas com fundo de tela (Figura 8), numa estufa com circulação forçada de ar (Figura 9).



Figura 7 - Montagem para a lavagem das microesferas gel.

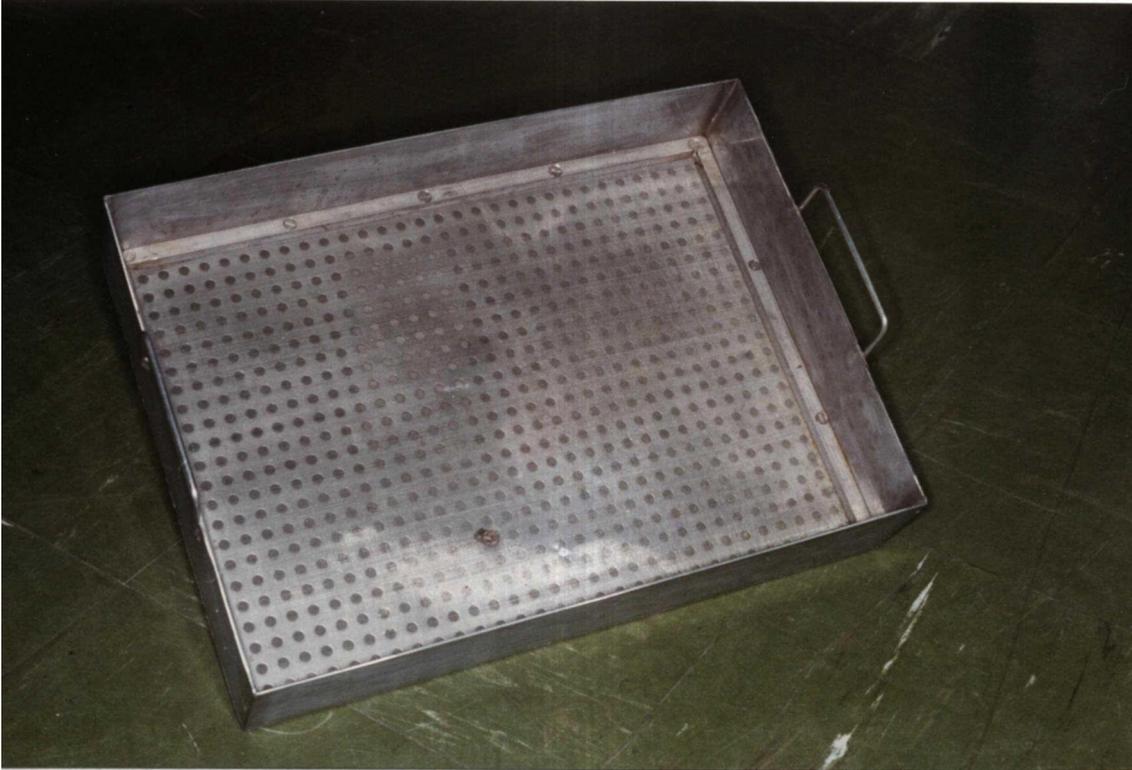


Figura 8 - Bandeja com fundo de tela utilizada na secagem das microsferas.



Figura 9 - Estufa com circulação forçada de ar utilizada na secagem das microesferas.

As microesferas de urânio mantêm a forma esférica e permanecem individuais, sem colarem umas nas outras.

Observa-se uma acentuada redução do tamanho inicial de 700 μm para 350 μm .

4.2.5.9 Calcinação das microesferas secas

A calcinação é realizada ao ar ambiente, em bandejas refratárias estáticas (Figura 10), em fornos tipo mufla que atingem 1200°C (Figura 11). A temperatura empregada é de 900°C por 3 horas.

Com a calcinação, elimina-se quase que a totalidade do carbono. Em seu lugar fica uma porosidade homogeneamente distribuída na microesfera. Por causa disso, as microesferas não estilhaçam quando submetidas à compactação na forma de pastilhas. Não estilhaçando mas, ao contrário, transformando-se numa massa densa e compacta, as microesferas impedem a formação de uma porosidade grosseira na pastilha resultante. Com isto obtém-se pastilhas com densidade final alta (superior a 95% da densidade teórica).

A porosidade resultante é responsável por uma baixa resistência à compressão das microesferas (<1 N/microesfera). Isto vai refletir na necessidade de pressões de compactação das pastilhas da ordem de, no máximo, 4 t/cm².

Com a calcinação reduz-se, também, a superfície específica e o diâmetro das microesferas ($\approx 300 \mu\text{m}$) [18].

Análise difratométrica de raios X mostra que se obtém predominantemente U_3O_8 após esta etapa do processamento das microesferas.

4.2.5.10 Redução e passivação das microesferas calcinadas

A redução é um processo pelo qual obtém-se um óxido metálico com baixo teor de oxigênio ou, até mesmo, o próprio metal, a partir de um óxido metálico. Este processamento é feito sob temperatura e atmosfera adequadas.

A redução das microesferas é realizada com hidrogênio comercial, em câmara rotativa (Figura 12). A temperatura de redução é de 600°C por 4 horas. Nesta etapa, as microesferas de U_3O_8 são reduzidas a UO_2 . Sofrem, em seguida, um tratamento de passivação.

Passivação é o processo pelo qual um composto quimicamente muito ativo tem a sua atividade diminuída, através de sua reação com quantidades controladas de um elemento ou de um composto. Logo após a redução, as microesferas de UO_2 são muito reativas e, por isso, em contato com o oxigênio do ar, sofrem oxidação espontânea e exotérmica em sua superfície, levando à transformação de UO_2 em U_4O_9 . Para evitar que isto ocorra, as microesferas de UO_2 são



Figura 10 - Bandeja refratária utilizada na calcinação das microesferas.



Figura 11 - Forno tipo mufla utilizado na calcinação das microesferas.



Figura 12 - Câmara rotativa utilizada na redução das microesferas.

resfriadas, lentamente, até a temperatura ambiente, sob fluxo de CO_2 comercial, que promove uma ligeira oxidação do UO_2 , tornando-o menos ativo, resultando em microesferas de UO_{2+x} , sendo $x < 0,05$.

Após este processo as microesferas de UO_{2+x} podem ser contactadas com o ar ambiente sem o risco de transformarem-se totalmente em um óxido mais alto, como U_4O_9 e U_3O_8 .

4.2.5.11 Prensagem das microesferas de UO_{2+x}

A prensagem das microesferas de UO_{2+x} é feita em uma prensa hidráulica automática (Figura 13) em pressões típicas na faixa de 2 a 6 t/cm². No presente trabalho foi escolhida a pressão de compactação de 4 ton./cm² para utilização no estudo dos parâmetros propostos. Nas pressões típicas são obtidas pastilhas à verde com densidade em torno de 50% da densidade teórica.

4.2.5.12 Sinterização das pastilhas

A sinterização das pastilhas de UO_{2+x} é realizada em um forno tubular com tubo de alumina recristalizada e resistência de molibdênio (Figura 14) ao qual estão acopladas duas linhas de gás. A primeira linha (H_2 comercial) passa pelo tubo de alumina atuando como atmosfera de sinterização e a segunda linha (H_2 ultra puro) passa pela resistência do forno evitando que esta seja danificada por oxidação.

As pastilhas de UO_2 são levadas ao forno em dois botes de molibdênio superpostos conforme é mostrado na Figura 15, a uma temperatura de 1700 °C, atingida a uma taxa de 10 °C/min., onde permanecem por 2 horas. Em seguida o forno é desligado, ocorrendo o resfriamento das pastilhas sob atmosfera de H_2 comercial segundo a inércia do resfriamento do forno.

As pastilhas sinterizadas são caracterizadas quanto a:

- densidade (g/cm³);
- impurezas químicas; e
- fases presentes.



Figura 13 - Prensa hidráulica automática utilizada na prensagem das microesferas.

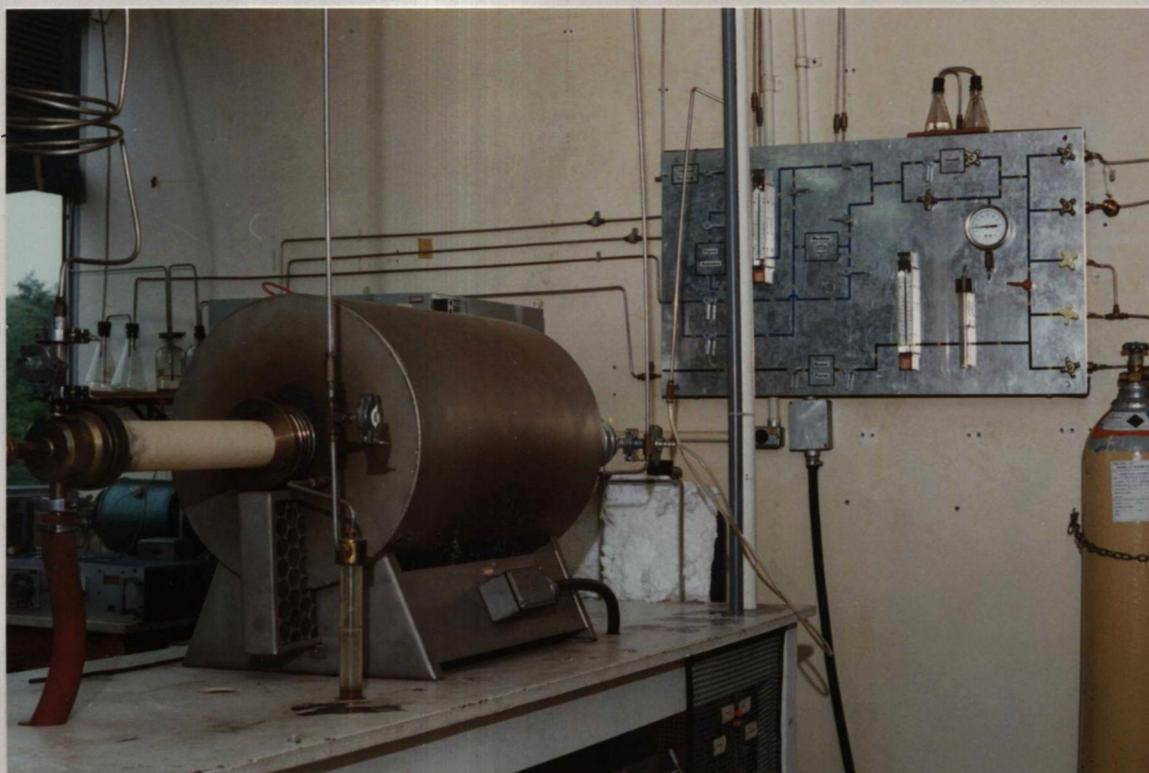


Figura 14 - Forno tubular utilizado na sinterização das pastilhas.

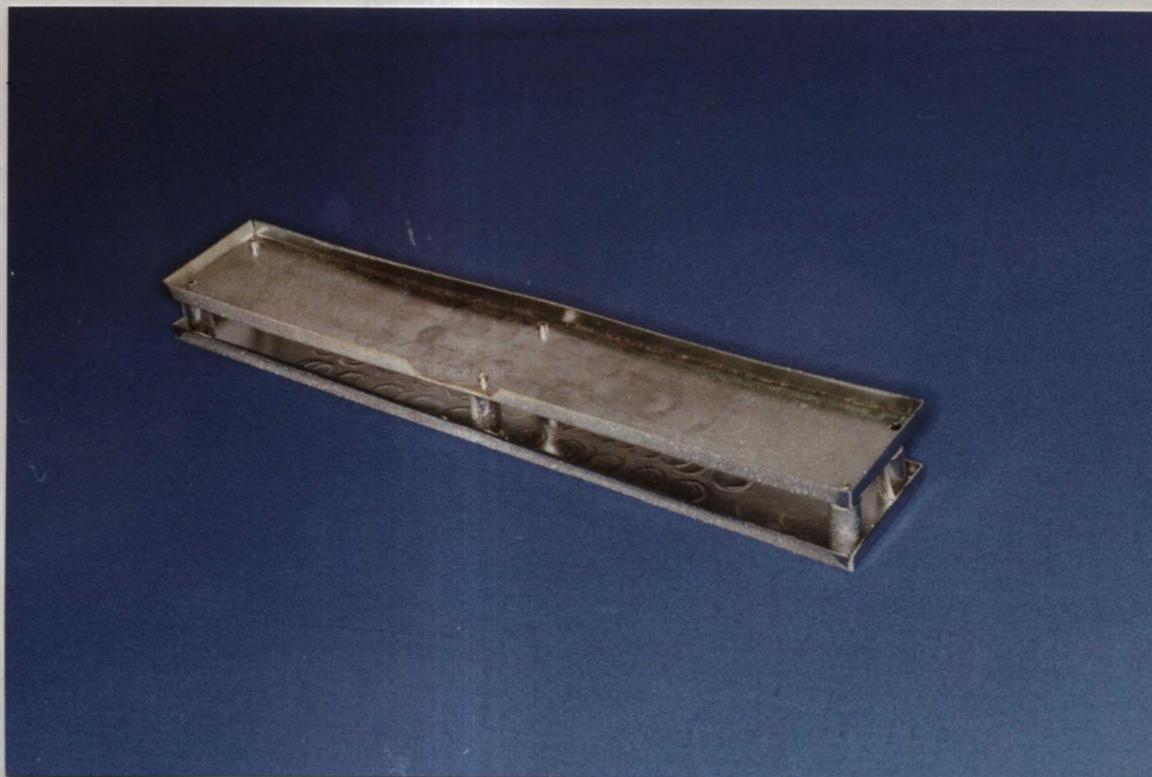


Figura 15 - Bote de molibdênio utilizado na sinterização das pastilhas.

5. TRABALHO PROPOSTO

A promoção ou a inibição da sinterabilidade de um material é conseguida atuando nos parâmetros de fabricação das partículas constituintes deste material, bem como na etapa de consolidação destas partículas, onde tem-se a oportunidade de incluir constituintes com características diferentes das partículas que formam a matriz do corpo consolidado. Neste sentido, foi proposto investigar as condições de controle da sinterabilidade de pastilhas de UO_{2+x} , provenientes de microesferas gel, tendo como variável-resposta a densidade final da pastilha sinterizada, atuando nas seguintes etapas do processamento cerâmico:

a) Inclusão de constituintes com características diferentes, consistindo de microesferas de UO_{2+x} parcialmente sinterizadas. Nesta parte do trabalho foi proposto investigar o comportamento na prensagem e sinterização de microesferas que apresentem diferentes valores de densidade, aplicando o conceito de misturas de frações de microesferas de baixa densidade com frações de microesferas de alta densidade, procedimento este denominado "MASTER MIX" [1].

b) Preparação do sol de urânio.

O pH do sol de urânio varia com a quantidade de uréia decomposta em meio aquoso a quente. Controlando a duração da ebulição do sol de urânio, pode-se obter este sol com faixas de pH definidas, as quais podem influenciar no tamanho do cristalito das partículas e, conseqüentemente, na atividade do pó.

c) Composição da solução de alimentação.

A solução de alimentação contém teores de urânio, fuligem, PVA, nitrato de amônio, uréia e etanol. Foi fixada uma faixa de pH do sol, além dos teores de nitrato de amônio, uréia, etanol e PVA, de modo a determinar a influência

- do teor de urânio;
- do teor de fuligem; e
- da concentração molar da solução amoniacal usada como meio precipitante,

sobre o tamanho do cristalito, resistência mecânica dos aglomerados e, conseqüentemente, na atividade do pó e nas condições de empacotamento das partículas durante a prensagem.

d) Calcinação das microesferas.

Fixadas as condições em b) e c), foi variada apenas a temperatura, mantendo fixo em 3 horas o tempo de permanência a esta temperatura e a atmosfera de calcinação (ar ambiente).

e) Redução das microesferas.

Fixadas as condições em b), c) e d), foi variada a temperatura de redução, mantendo constante a atmosfera (H_2 comercial, com teor de umidade especificado); o tempo de permanência na temperatura de redução (4h); o resfriamento segundo a inércia do forno; e a atmosfera de passivação (CO_2 comercial) durante o resfriamento a partir da temperatura de redução.

Nas microesferas, sobretudo nas reduzidas e passivadas, foram controladas as seguintes características:

- densidade aparente (g/cm^3);
- determinação das fases presentes; e
- superfície específica (m^2/g).

Dependendo da rapidez de resposta às análises solicitadas, foram previstas as seguintes caracterizações:

- relação O/U;
- resistência à fratura das microesferas reduzidas e passivadas; e
- tamanho de cristalito,

para ajudar a compor a interpretação da influência das características das microesferas de UO_{2+x} sobre a densidade final das pastilhas sinterizadas.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Materiais

São relacionados neste ítem os reagentes, equipamentos, vidrarias e materiais diversos utilizados no trabalho.

6.1.1 Reagentes

Os reagentes usados no trabalho apresentam grau de pureza analítica na sua maioria. Os principais são:

- a) nitrato de uranilo - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - PA;
- b) solução NH_3 - mínimo 25% em peso - PA;
- c) NH_3 gás;
- d) álcool polivinílico (PVA) - PA;
- e) álcool etílico - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - PA;
- f) uréia - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ - PA;
- g) ácido nítrico - HNO_3 ;
- h) ácido sulfúrico - H_2SO_4 ;
- i) água deionizada;
- j) nitrato de amônio, NH_4NO_3 - PA;
- k) óleo para lubrificação da matriz de prensagem da linha CL....OF, da PETROBRÁS, isento de aditivos a base de metais, com a seguinte composição básica:
 - óleos básicos a base de hidrocarbonetos com pequenos teores de enxofre, nitrogênio e oxigênio;
 - aditivo a base de polímero (POLIMETACRILATO);
 - aditivo a base de DIBUTIL-PARA-CRESOL; e
 - aditivo a base de SILICONE;
- l) hidrogênio comercial com 20 ppm (máximo) de umidade; e
- m) gás carbônico comercial com 40 ppm (máximo) de umidade.

6.1.2 Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados no trabalho são:

- a) coluna de precipitação;
- b) agitador ultra turrax;
- c) agitador de hélice;

- d) bandeja de aço inox com fundo de tela;
- e) bandejas refratárias de alumino-silicato;
- f) câmara rotativa de inonel;
- g) estufa de secagem com circulação forçada de ar;
- h) fornos de calcinação tipo mufla;
- i) prensa hidráulica;
- j) medidor de superfície específica (BET);
- k) medidor de densidade solta;
- l) mantas de aquecimento; e
- m) forno tubular de sinterização.

6.1.3 Vidrarias

- a) beckeres;
- b) provetas;
- c) balões de destilação;
- d) condensadores de refluxo vertical e horizontal;
- e) termômetros, kitazatos, trompa de vácuo;
- f) bandejas de vidro temperado; e
- g) funil de separação.

6.1.4 Materiais diversos

Foram utilizados, ainda, neste trabalho, os seguintes materiais: papel pH, plataforma de elevação, garras, pinças, luvas, etc.

6.2 Métodos

São descritos, a seguir, resumidamente, os métodos e procedimentos adotados no trabalho.

6.2.1 Métodos de análise das características físicas e químicas

- a) Determinação da faixa de diâmetro das microesferas

Os diâmetros das microesferas foram determinados através de comparador ótico. Foram feitas mais de 30 medidas de cada amostra de microesferas. Destas medidas foram determinados o diâmetro médio e o desvio padrão da amostra. O resultado foi expresso em termos de uma faixa de diâmetro dada por: diâmetro médio \pm desvio da média, calculado conforme a distribuição de Student para um grau de confiabilidade de 95%.

b) **Determinação da superfície específica**

A determinação da superfície específica usa o princípio de adsorção gasosa, desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller. Este método foi desenvolvido, baseado no fato de que o gás nitrogênio, a temperaturas tão baixas quanto 90,1 K, é adsorvido pela superfície da amostra (sólido), na forma de uma monocamada provocando uma queda de pressão no circuito. Esta queda de pressão é proporcional à quantidade de gás adsorvido, que, por sua vez é proporcional à superfície específica da amostra. Os detalhes operacionais podem ser obtidos na referência [19].

c) **Determinação da densidade das pastilhas**

A determinação da densidade da pastilha sinterizada é feita pelo método de penetração/imersão (MPI), cujos detalhes operacionais podem ser obtidos na referência [20]. Já as densidades das pastilhas a verde foram determinadas através da razão massa/volume.

d) **Identificação de fases**

A identificação de fases é feita por difratometria de raios-X, cuja rotina já é bem difundida.

Os resultados foram apresentados de acordo com a seguinte definição de proporção de fases presentes:

P→**PREDOMINANTE** - significando que esta fase se encontra presente em proporções acima de 30% do total de fases presentes no material;

Ma→**MAIOR** - significando que esta fase se encontra presente em proporções entre 10 e 30% do total de fases presentes no material;

Me→**MENOR** - significando que esta fase se encontra presente em proporções entre 5 e 10% do total de fases presentes no material;

T→**TRAÇO** - significando que esta fase se encontra presente em proporções abaixo de 5% do total de fases presentes no material.

e) **Determinação dos teores de impurezas**

Foram realizadas análises de teores de impurezas pelos métodos de combustão e fluorescência de raios-x, cujas rotinas já são bem difundidas. Titânio, bário, silício, ferro, cloro, alumínio e fósforo foram investigados através do método de fluorescência de raios-x. Carbono e enxofre foram investigados pelo método de combustão.

f) Resistência à fratura

O procedimento de determinação da resistência à fratura das microesferas consiste em submeter uma microesfera a um ensaio de compressão. Este ensaio é realizado numa máquina para ensaios de tração/compressão da INSTRON. A prática deste ensaio já demonstrou que é suficiente submeter três microesferas a este ensaio, determinando o valor médio da tensão máxima de ruptura para cada batelada.

g) Determinação do tamanho de cristalito

Foi utilizado o método de determinação do tamanho de cristalito utilizado por BANNISTER [21]. Neste método considera-se que os cristalitos são perfeitamente esféricos, permitindo calcular o tamanho de cristalito (T_c) pela expressão

$$T_c = \frac{6}{Sg \cdot \rho_{teorico}},$$

onde Sg é a superfície específica em m^2/g e $\rho_{teorico}$ é a densidade teórica em g/cm^3 , da fase predominante do material analisado.

7. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A variável-resposta assumida, a densidade da pastilha sinterizada, tem que ser analisada como uma função conjunta dos seguintes itens:

- tamanho da partícula;
- empacotamento das partículas; e
- impurezas nas partículas.

Esta análise conjunta foi feita com os dados obtidos no estudo desenvolvido no qual não se privilegiou um planejamento estatístico dos experimentos, onde a interação das variáveis poderia ser mais facilmente determinada.

Em relação ao tamanho da partícula, LATTINEN [22] mostra que o mecanismo de formação e crescimento de um precipitado é um assunto controverso. Há, porém, suficiente experiência comprovando que o número e o tamanho das partículas precipitadas variam:

- a) Com a concentração dos reagentes envolvidos na precipitação.

Para muitos tipos de precipitados o tamanho das partículas inicialmente formadas aumenta com o aumento da concentração, enquanto que o tamanho final do cristalito decresce com o aumento da concentração inicial. Comprovando isto, precipitações realizadas em concentrações superiores a 1 molar resultam em precipitado com aspecto gelatinoso, de natureza cristalina, composto de partículas extremamente pequenas.

- b) Com o pH do meio de precipitação.

Experimentos mostram que a precipitação de soluções ácidas (pH=1) de alta concentração permite a obtenção de partículas muitíssimo maiores do que as de soluções básicas (pH=10) de alta concentração. Aliás, estas produzem um cristal grande que na realidade é um aglomerado frágil de partículas menores.

- c) Com o procedimento de mistura de reagentes.

A rápida adição dos reagentes pode favorecer o crescimento do cristalito ao invés da geração de novos núcleos de cristalização. De forma semelhante atua um certo grau de agitação aplicado no meio, causando a diminuição da concentração local dos reagentes, o que é benéfico para o crescimento dos cristalitos.

- d) Com o período de indução e com a concentração, simultaneamente.

Quanto maior for o período de indução menor será a concentração na qual se observa o maior tamanho do cristal inicial, sendo que o tamanho máximo do cristal como um todo aumenta. Este tamanho máximo, então, varia com a concentração segundo a relação $C \cdot d^n = \text{Constante}$, onde: C= concentração, d= tamanho do cristal e n= ordem de grandeza.

- e) Com a solubilidade dos reagentes no meio de precipitação.

Para vários meios, nos quais um determinado sólido tem a solubilidade variável, o tamanho da partícula cristalizada será menor naquele meio onde a solubilidade for menor, independentemente da concentração dos reagentes.

- f) Com a adição de aditivos orgânicos.

A adição de aditivos orgânicos na solução a ser precipitada e não no meio de precipitação, pode favorecer o crescimento do cristalito.

- g) Com a temperatura.

Elevando-se a temperatura do meio de precipitação, o crescimento de cristais bem formados é favorecido.

Uma vez que as partículas estão formadas, há necessidade de promover uma mudança estrutural irreversível nelas, isto é, de envelhecê-las [23].

De maneira geral, envelhecimento é visto como o crescimento dos cristalitos a um nível tal que os cristais crescidos mostrem um padrão de difração nítido [23].

O envelhecimento pode ser obtido através da recristalização das partículas primárias. A recristalização, por sua vez, pode ser entendida como a incorporação de íons formadores de rede pelos cristais pequenos em formação, causando um crescimento do cristal e aperfeiçoamento da rede cristalina [23].

Sobre a recristalização deve-se acrescentar que [23]:

- a) pode acontecer que a recristalização seja mais lenta em uma solução contendo íons formadores de rede do que em água. É mais lenta nesta do que na presença do ânion constituinte da solução de precipitação;
- b) a recristalização num meio constituído por etanol é mais lenta do que em água;

- c) a recristalização de um precipitado no estado floculado é muito mais rápida do que no estado coloidal [24]; e
- d) a velocidade de recristalização aumenta com o aumento da temperatura.

Um precipitado que contém partículas de tamanho extremamente pequeno sofre um tipo de envelhecimento, uma vez que tais partículas dissolvem-se facilmente e os seus íons formadores de rede migram para outras partículas primárias [23].

Pode-se ter um envelhecimento quando se induz mudanças na composição química do precipitado, caracterizando o que se chama de envelhecimento químico [23].

O envelhecimento químico pode ser decorrente, também, do ganho de energia dos íons da rede cristalina, os quais vibram e promovem um aperfeiçoamento da rede. Este envelhecimento térmico depende apenas da temperatura e não da presença ou não do solvente e de sua natureza. Sinterização, por exemplo, é um típico estágio de envelhecimento térmico [23].

No processo de formação e crescimento de um precipitado, impurezas podem ser incorporadas. A contaminação de precipitados por impurezas pode acontecer ou por co-precipitação ou por pós-precipitação [25].

Na co-precipitação o precipitado principal e a impureza precipitam juntos. Já na pós-precipitação, o precipitado é inicialmente puro, sendo contaminado pela impureza posteriormente [25].

A co-precipitação pode acontecer por adsorção ou oclusão. Na adsorção as impurezas são precipitadas na superfície das partículas, sobretudo naquelas com alta energia superficial, como é o caso das partículas coloidais de óxidos hidratados. Já na oclusão pode acontecer o aprisionamento da solução contendo a impureza dentro da partícula [25].

Óxidos metálicos hidratados, precipitados numa forma amorfa ou numa forma onde os cristalitos são extremamente pequenos, contendo grande quantidade de água adsorvida, têm a tendência de adsorver íons hidroxila que funcionam como íons determinadores de potencial, e de adsorver íons de metal pesado que funcionam como íons com carga contrária, para equilibrar o sistema [25].

A contaminação pode ainda se dar por formação de uma solução sólida [25]. No caso do sistema urânio-cério isto é um fato, com o efeito de aumentar a densificação das pastilhas, já reportado.

A contaminação posterior à formação de um precipitado é possível, sobretudo se na sequência do tratamento deste precipitado ele for exposto a formas solúveis ou insolúveis do contaminante.

Tendo em vista o exposto, a influência das condições de formação, crescimento e contaminação das partículas, bem como das condições necessárias para um ótimo empacotamento destas

partículas, sobre a densidade das pastilhas sinterizadas, pode ser extraída do estudo das seguintes variáveis do processo:

- introdução de microesferas parcialmente sinterizadas no compacto (MASTER MIX);
- pH do sol de urânio;
- concentração molar em urânio da solução de alimentação;
- teor de fuligem na solução de alimentação;
- concentração molar da solução amoniacal usada como meio de precipitação;
- temperatura de calcinação; e
- temperatura de redução.

7.1 A Aplicação do Conceito “Master Mix”

No processamento das microesferas de UO_2 tem-se observado, que uma ou outra batelada processada atinge valores de densidade aparente muito acima da faixa desejável, chegando a valores de até $3,5 \text{ g/cm}^3$. Quando isto acontece, a densificação das pastilhas fabricadas a partir de tais microesferas, cai acentuadamente abaixo da faixa especificada. Esta queda na densidade das pastilhas é explicada pela maior resistência dessas microesferas em serem fragmentadas no processo de prensagem, não promovendo o preenchimento dos vazios existentes entre as memas. Assim, durante a sinterização, a densificação das pastilhas será inibida pela presença de poros extremamente grandes e difíceis de serem eliminados.

A idéia do Master Mix consiste exatamente em introduzir uma determinada quantidade de porosidade grosseira, para controlar a densificação no nível desejado, através da mistura de frações de microesferas de alta e de baixa densidade. A mistura resultante é homogeneizada e caracterizada quanto à densidade aparente e superfície específica. Em seguida é prensada a uma pressão típica (4 t/cm^2) e sinterizada a $1700 \text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$, sob hidrogênio comercial.

Foram usadas duas bateladas de microesferas de UO_2 , cujos principais parâmetros de fabricação estão mostrados na Tabela 3.

A composição e características das seis misturas utilizadas, bem como as respectivas densidades a verde e sinterizada das pastilhas obtidas são mostradas na Tabela 4.

Na Tabela 4, o primeiro resultado que se observa é uma queda na densidade aparente (ρ_a) com o aumento da fração de microesferas E na mistura. Pode-se notar também que a superfície específica da mistura tende a aumentar com o aumento do teor da fração menos densa (E).

A prensagem das misturas na pressão de 4 t/cm^2 resulta em pastilhas a verde (não sinterizadas) com densidade ρ_v decrescente com o aumento da fração de E.

Tabela 3 - Principais parâmetros de fabricação das bateladas A e E de microsferas de UO_2

BATE LADA	COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO (g/l)						SECAGEM		CALCINAÇÃO			REDUÇÃO			PASSIVAÇÃO		
	URÂNIO	URÉIA	NITRATO DE AMÔNIO	PVA	ETANOL	FULI GEM	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	T _i (°C)	T _f (°C)	ATM
A	200	240	200	15	56,6	30	180	2	900	3	600	4	600	4	600	27	CO ₂
E	200	240	200	15	56,6	30	180	2	900	3	600	4	600	4	600	27	CO ₂

* T_i: temperatura inicial

* T_f: temperatura final

Tabela 4 - Composições e características das misturas de microesferas e das pastilhas.

Microesferas				Pastilhas	
Mistura	Composição	ρ_a (g/cm ³)	S_g (m ² /g)	ρ_v (%D.T.)	ρ_s (%D.T.)
M ₁	100% A	3,15	1,23	56,66	92,10
M ₂	75% A - 25% E	2,80	1,92	55,47	91,61
M ₃	50% A - 50% E	2,52	2,98	54,93	91,15
M ₄	25% A - 75% E	2,34	3,03	54,47	92,61
M ₅	100% E	2,10	3,20	54,01	96,91
M ₆	9% A - 91% E	2,16	3,61	54,29	94,90

A e E → Bateladas de microesferas utilizadas na obtenção das misturas M₁ a M₆.

S_g → Área superficial

ρ_a → Densidade aparente

ρ_v → Densidade à verde

ρ_s → Densidade sinterizada

São mostradas na Tabela 4 as densidades sinterizadas (ρ_s) obtidas, comprovando o aumento da densidade da pastilha com o decréscimo da densidade aparente da mistura. Isto pode ser melhor visualizado na Figura 16.

A Figura 17 mostra a variação da densidade da pastilha sinterizada com o aumento da fração de microesferas E na mistura.

Através do gráfico da Figura 17, fez-se uma interpolação de ρ_s X % E para encontrar a fração ótima para atingir 95% D.T. (mistura M_6). A composição encontrada foi 9% A - 91% E. Tal mistura foi prensada e sinterizada, obtendo-se efetivamente a densidade projetada.

A introdução da porosidade devida à aplicação do conceito Master Mix pode ser observada na Figura 18. Na Figura 18 M_1 vê-se claramente a porosidade grosseira entre as microesferas inteiras que resistem ao esmagamento durante a prensagem. Pode-se observar que esta porosidade vai diminuindo com a diminuição da fração de microesferas A na mistura (Figura 18 de M_2 a M_5). A Figura 18 M_6 mostra a porosidade da composição projetada.

Através da análise das superfícies atacadas das pastilhas (Figura 19), fica claro que o preenchimento da porosidade grosseira é decorrente do esmagamento da fração de microesferas de baixa densidade (E). Pode-se observar ainda, que a fração de microesferas de alta densidade (A) introduz na pastilha uma porosidade grosseira, que inibe o crescimento dos grãos nesta região da pastilha. Isto propicia o aparecimento de uma estrutura bimodal de grãos [26].

Pode-se, então, concluir que:

- a inclusão de uma porosidade grosseira efetivamente controla os níveis de densificação;
- esta porosidade grosseira é claramente decorrente da integridade física de parte das microesferas após a prensagem, as quais se encaixam no conceito de inclusões sólidas, discutidas na sexta barreira que domina o processo de sinterização (Ítem 2);
- o conceito Master Mix gera uma distribuição bimodal de diâmetros de grãos, observada através da Figura 19, e sugere a existência de um crescimento anormal de grãos; e
- os resultados aqui apresentados sugerem que o Master Mix é uma solução para o controle do excesso de sinterabilidade das microesferas de UO_2 .

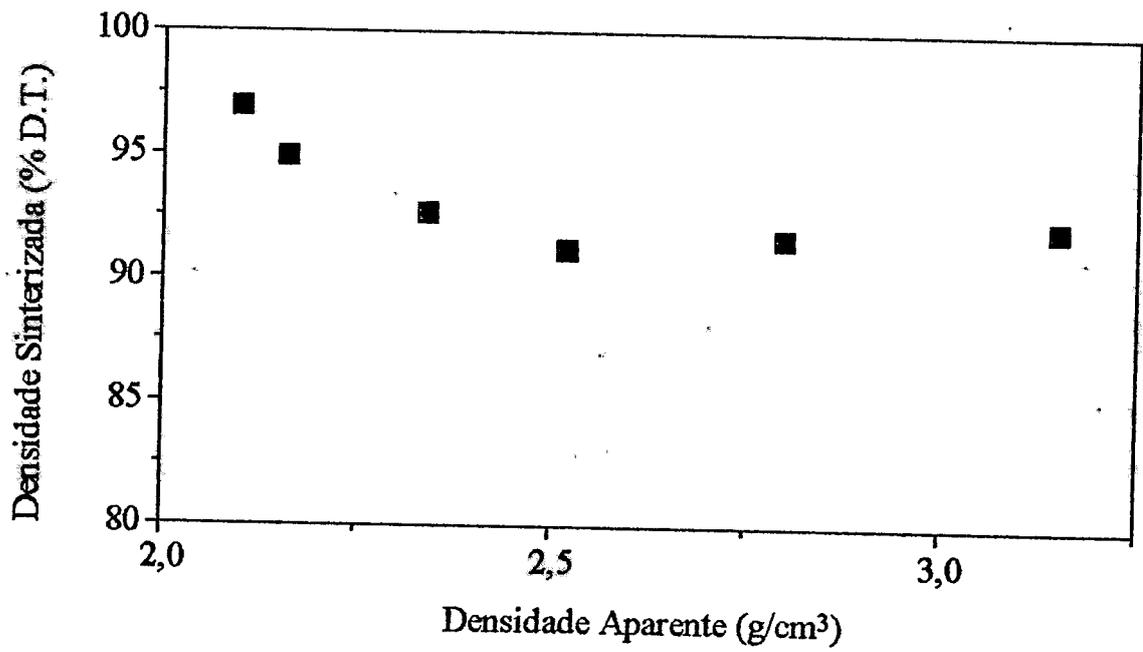


Figura 16 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com a densidade aparente da mistura de microesferas.

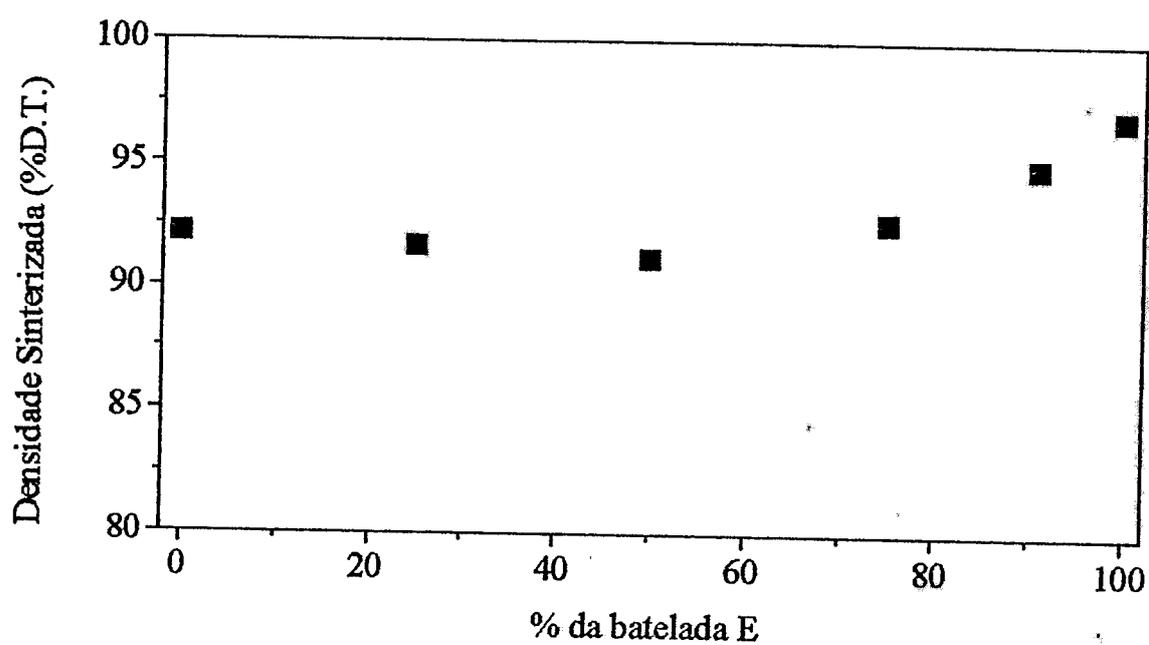


Figura 17 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com o aumento da fração de microesferas E na mistura.

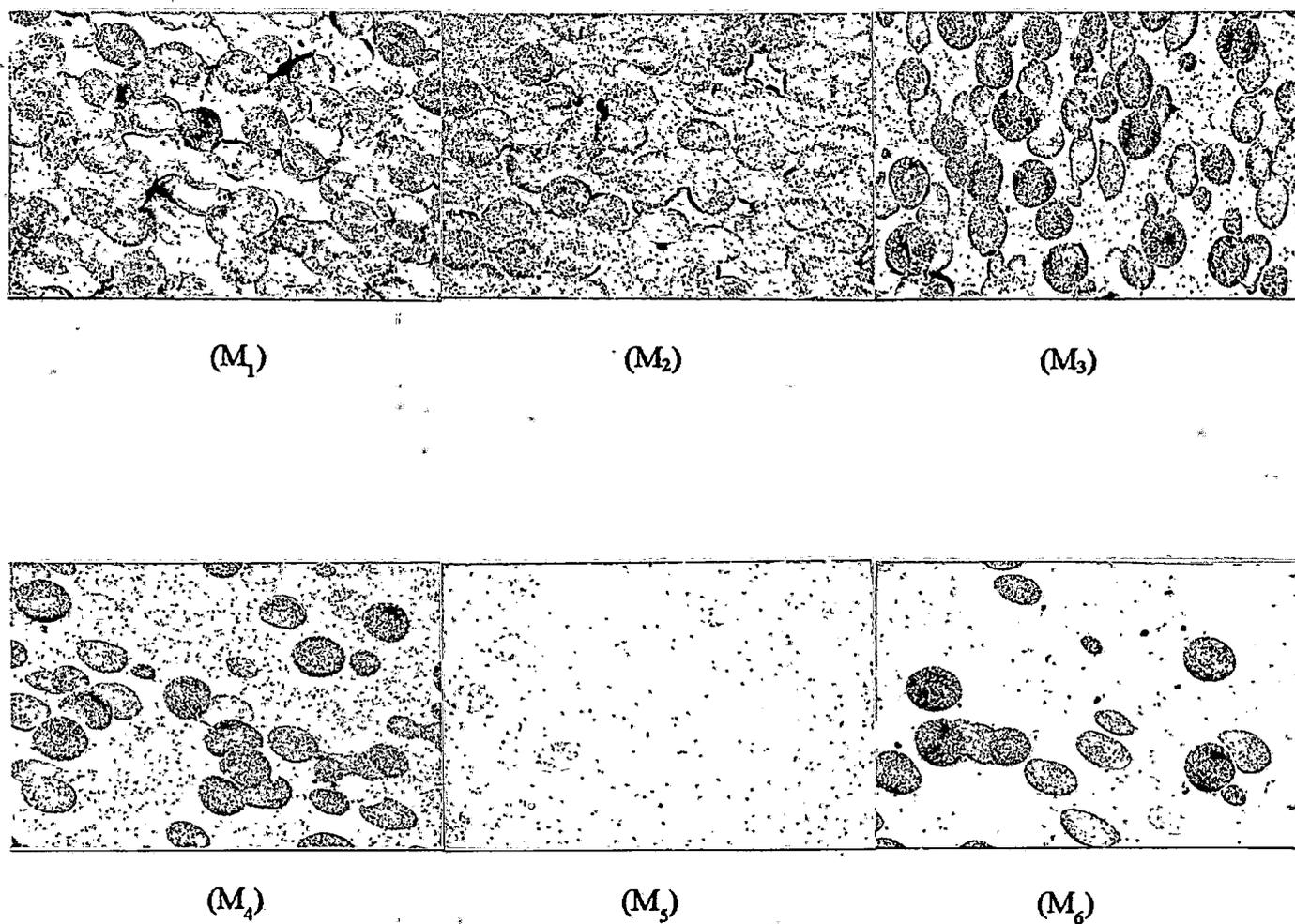


Figura 18 - Estrutura de poros das pastilhas obtidas a partir das misturas M₁ a M₆. aumento: 12,5X-seções polidas.

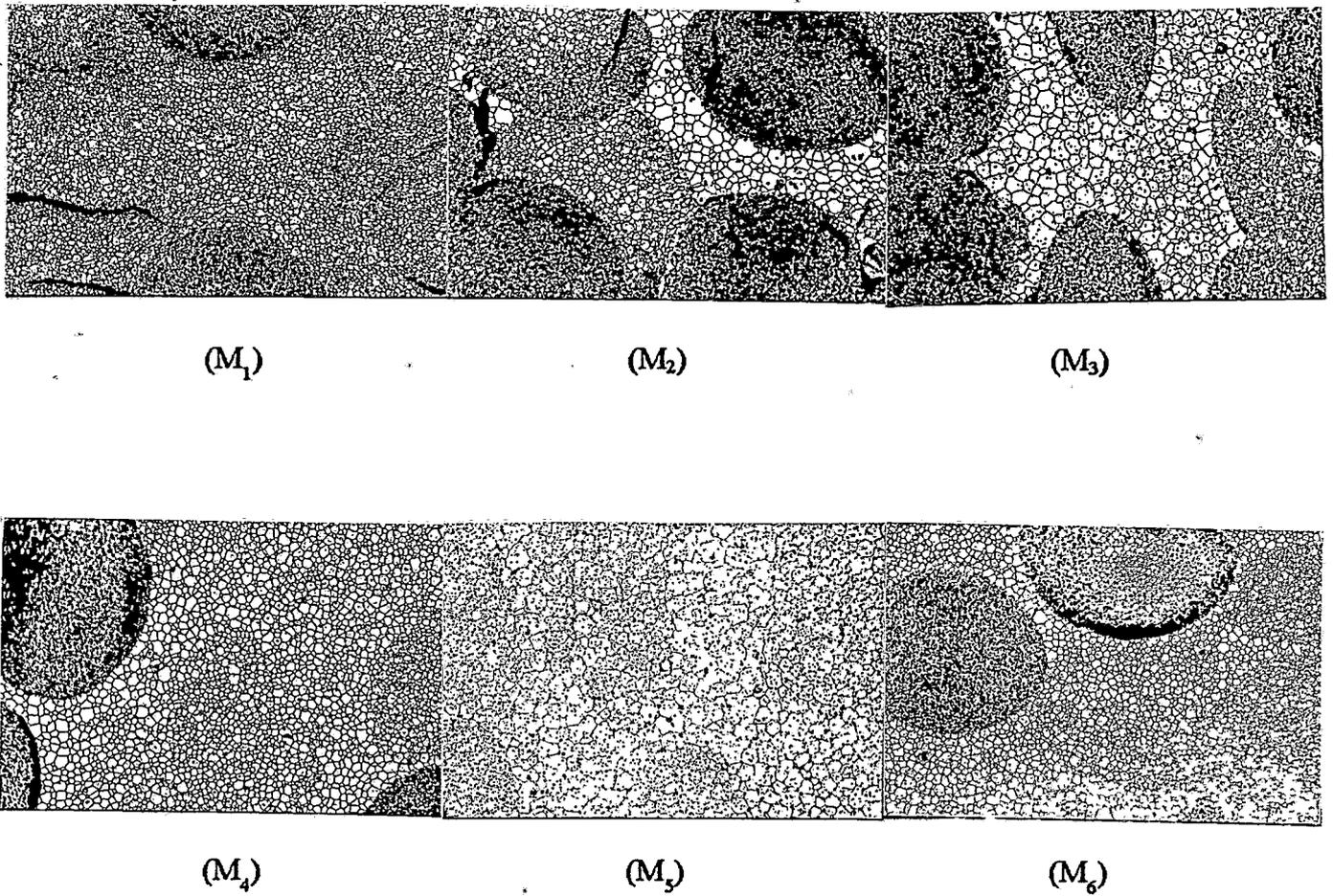


Figura 19 - Estrutura de grãos das pastilhas obtidas a partir das misturas M_1 a M_6 . aumento: 50 X - seções polidas e atacadas.

7.2 Influência do pH do Sol

A solução de urânio usada para preparar o sol provém de uma solução-estoque de urânio de código K-039 com as seguintes características:

- concentrações (C):

g/l	530,89;
g/kg	296,30; e
- densidade (ρ):

g/cm ³	1,79.
-------------------	-------

A composição da solução de alimentação foi fixada em:

- teor de urânio 200 g/l;
- teor de fuligem 30 g/l;
- teor de PVA 15 g/l;
- teor de etanol 56,5 g/l;
- teor de uréia 201,7 g/l;
- teor de nitrato de amônio 168 g/l; e
- volume da solução de alimentação 0,5 l.

Para estas condições significou:

- misturar 337,50 gramas da solução K-039 a 101 gramas de uréia e 84 gramas de nitrato de amônio;
- aquecer a solução resultante à ebulição;
- deixar a solução ebulir durante o tempo necessário para se obter a faixa de pH desejada;
- desligar o aquecimento; e
- retirar imediatamente o sol resultante quente e vertê-lo no recipiente de preparação da solução de alimentação.

Seguindo este procedimento foram obtidas 5 soluções coloidais de urânio nas faixas de pH:

- $1,0 < \text{pH} < 1,5$;
- $1,5 < \text{pH} < 2,0$;
- $2,0 < \text{pH} < 2,5$;
- $2,5 < \text{pH} < 3,0$; e
- $3,0 < \text{pH} < 3,5$,

determinadas com o auxílio de papel pH na faixa entre 0 e 6, após os respectivos tempos de ebulição de: 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; e 10 minutos.

A solução de alimentação foi preparada quando o sol ainda estava a cerca de 90°C, ocasião em que foram adicionadas 15 gramas de fuligem sob agitação vigorosa; 28,25 gramas de etanol; e ≈20 gramas de água deionizada. Finalmente, sob agitação branda, foram adicionadas 95,5 gramas de solução PVA.

A solução de alimentação resultante foi admitida no recipiente de parede dupla (Figuras 5 e 6) a cerca de 70°C, através de um filtro, sob agitação branda, ocasião em que a temperatura é equilibrada a 30°C.

A formação das gotas foi feita através de um bocal de 440 µm de diâmetro. As demais condições de gotejamento foram:

- concentração da solução amoniacal na coluna de precipitação 4 a 5 molar;
- temperatura de precipitação ambiente; e
- vazão de amônia gás ≈200 l/h.

As microesferas gel foram deixadas envelhecendo, como de costume, no recipiente coletor de plástico conectado na parte inferior da coluna, de um dia para o outro, imersas na solução amoniacal utilizada na precipitação.

A lavagem das microesferas gel foi efetuada utilizando-se uma solução amoniacal na proporção, em volume, de 95% de água deionizada para 5% de hidróxido de amônio. Foram feitas 10 lavagens de 15 minutos de duração cada, totalizando 150 minutos de contactação. A razão volumétrica entre solução amoniacal e microesferas gel nas lavagens foi fixada em 3/2.

Após a lavagem com solução amoniacal as microesferas foram submetidas a uma contactação com álcool etílico na mesma razão de 3/2 em volume. Esta contactação promove uma secagem rápida das microesferas à temperatura de 50 °C, facilitando a desaglomeração das mesmas após a secagem.

A secagem final das microesferas monodispersas foi feita a 180°C por 2 horas em bandejas estáticas de aço inoxidável com fundo de tela, estando a camada de microesferas com uma espessura de camada de aproximadamente 10 milímetros.

As microesferas secas monodispersas passam, em seguida, por uma calcinação ao ar ambiente a 900 °C/3h, em quatro bandejas estáticas refratárias de alumino-silicato, contendo cada bandeja aproximadamente 20 gramas de microesferas; redução a 600°C por 4 horas, em câmara rotativa de inconel, sob atmosfera de hidrogênio comercial; e passivação sob CO₂ comercial, a partir de 600 °C até a temperatura ambiente. As linhas de gás foram sempre lavadas com N₂ super seco, por 5 minutos, nas trocas de gases. As microesferas secas, calcinadas e reduzidas/passivadas são caracterizadas quanto à densidade aparente (ρ_a); superfície específica (BET); fases presentes; impurezas presentes; etc.

A avaliação do efeito do pH sobre a variável-resposta, foi feita em pastilhas provenientes de microesferas reduzidas/passivadas, prensadas a 4 t/cm² e sinterizadas a 1700 ° C, por 2 horas, sob hidrogênio comercial.

A Tabela 5 apresenta os dados de caracterização das microesferas e das pastilhas obtidas. Pode-se observar o seguinte:

- a) O tamanho do cristalito da microesfera após a secagem é da ordem de 200 Å.
- b) À medida que o pH aumenta há uma tendência de decréscimo do tamanho de cristalito inicial das microesferas secas.
- c) Que há uma tendência de aumentar a densidade aparente das microesferas secas enquanto o tamanho de cristalito decresce.
- d) Que o cristalito cresce acentuadamente de ≈ 200 Å para ≈ 3500 Å quando as microesferas passam do estado seco para o estado calcinado.
- e) Que o tamanho final do cristalito é maior quanto menor for o seu tamanho inicial.
- f) Que a densidade das microesferas calcinadas também apresenta uma tendência de aumento enquanto o tamanho inicial do cristalito nas microesferas secas decresce. Este aumento na densidade das microesferas calcinadas, em relação às microesferas secas, varia de 68 a 102%; a discrepância do valor de ρ_a da faixa de pH de 2,0 a 2,5 pode ser considerada como flutuação do processo, necessitando de testes de reprodutibilidade para verificar se tal valor volta a ocorrer, já que aparentemente, as impurezas presentes em tais microesferas mantêm o mesmo padrão das outras bateladas. Observando, no entanto, as fases presentes nesta batelada, nota-se a fase U₄O₉, indicadora de um possível processo de redução nas microesferas. Este fato é

Tabela 5 - Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo do pH do sol.

CÓDIGO	VARIÁVEL pH DO SOL	DIÂMETRO (μm)		DENSIDADE APARENTE (g/cm^3)		RESISTÊNCIA A FRATURA (N/mic.)	SUPERF. ESPECÍFICA (m^2/g)		TAMANHO DO CRISTALITO (\AA) (*)				
		SEC.	CALC.	RED.	SEC.		CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.		
P-2508	1,0-1,5	385 \pm 11	308 \pm 06	284 \pm 04	1,26	2,12	2,46	44,31	2,59	2,45	224	2761	2234
P-2518	1,5-2,0	379 \pm 14	301 \pm 14	271 \pm 06	1,23	2,11	2,41	44,68	2,33	2,70	222	3069	2028
P-2505	2,0-2,5	423 \pm 07	298 \pm 06	281 \pm 05	1,31	2,56	2,85	56,55	1,88	2,11	175	3804	2595
P-2507	2,5-3,0	381 \pm 09	300 \pm 05	283 \pm 05	1,33	2,33	2,56	62,43	2,28	2,28	159	3137	2401
P-2500	3,0-3,5	389 \pm 08	290 \pm 08	282 \pm 06	1,28	2,58	2,79	55,72	1,67	1,89	178	4282	2897

(continuação da Tabela 5)

FASES PRESENTES (P/Ma/Me/T)	DENS. A VAR.-RESPOSTA VERDE	
	ρ_v [%dT]	ρ_i [%dT]
SECAS	REDUZIDAS	
α' - $\text{U}_3\text{O}_8/\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\#\#\#$	$\text{U}_3\text{O}_8/\text{-}/\beta\text{-U}_3\text{O}_8$	54,60
α' - $\text{U}_3\text{O}_8/\#\#\#\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{U}_3\text{O}_8/\alpha\text{-U}_3\text{O}_8/\text{-}/\text{-}$	54,70
$\#\#\#\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \alpha'\text{-U}_3\text{O}_8/\text{-}/\#\#$	$\text{U}_3\text{O}_8/\beta\text{-U}_3\text{O}_8/\text{U}_4\text{O}_9$	54,90
$\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8/\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\#\#\#$	$\text{U}_3\text{O}_8/\beta\text{-U}_3\text{O}_8/\text{-}$	54,30
$\#\#\#\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \alpha'\text{-U}_3\text{O}_8/\text{UO}_{2,86} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}/\#\#$	$\text{U}_3\text{O}_8/\beta\text{-U}_3\text{O}_8/\text{-}$	55,20

(*) \rightarrow Determinado segundo BANNISTER [21]

(#) \rightarrow Fase amorfa

apontado como possível por KATZ e RABINOVITCH [27]. Segundo esta referência, ao ar, a decomposição do U_3O_8 começa por volta de 900 °C. Nesta temperatura a pressão de decomposição do $UO_{2,67}$ atinge a pressão parcial do oxigênio no ar (≈ 150 mmHg). Entre $UO_{2,67}$ e $UO_{2,61}$ a pressão de decomposição cai. Isso implica que o processo de decomposição cessa, a menos que se faça vácuo ou que a atmosfera seja redutora ou que a temperatura seja elevada. Destas condições a única plausível é a atmosfera redutora. De fato, REED, [28] mostra que a presença de carbono residual nos poros de um material, numa atmosfera deficiente em O_2 , produz CO, que é um gás redutor. Deve-se, pois, atentar para as situações operacionais durante a etapa de calcinação que possam provocar uma deficiência em O_2 no ar ambiente, por exemplo, vedação do forno; teor de umidade do ar, etc.

- g) As principais impurezas determinadas foram carbono, enxofre, titânio, bário, silício, ferro, cloro, alumínio e fósforo, em níveis individuais inferiores a 200 ppm.
- h) A densidade aparente das microesferas reduzidas/passivadas mantém a mesma tendência de aumentar enquanto o tamanho inicial do cristalito nas microesferas secas decresce. Deve-se, aqui, fazer a mesma ressalva para a batelada da faixa de pH entre 2,0 e 2,5, feita na alínea g). Deve-se acrescentar, também, que a redução promoveu aumentos decrescentes na densidade da microesfera, à medida que a faixa de pH cresceu de 16%; 14%; 11%; 9,9% e 8% na mesma ordem em que se verifica um aumento do tamanho final do cristalito. Esta ordem de decréscimo da densidade sugere uma alternativa de controle da densidade desejada nas microesferas, simplesmente ajustando a melhor temperatura de calcinação e a melhor temperatura de redução.

Em resumo, pode-se constatar que a medida que o valor pH do sol aumenta, diminui o tamanho do cristalito nas microesferas secas. Consequentemente, tais microesferas possuem maior sinterabilidade e, por isto mesmo, mostram maior densidade e maior crescimento do cristalito na etapa da calcinação. Maior densidade das microesferas leva a uma maior resistência à fratura, que, por sua vez, é responsável por uma fragmentação deficiente e em última análise por um arranjo microestrutural possivelmente com poros maiores e mais difíceis de serem eliminados. Estas faixas de pH, no entanto, resultam em microesferas com valores de tamanho de cristalito e de densidade aparente com ordem de grandeza que ainda resultam em pastilhas com densidade acima de 95% DT. Estes valores são importantes, pois são indicativos de quanto se precisa aumentá-los para ajustar a densidade das pastilhas sinterizadas na faixa projetada. Apesar do valor discrepante da densidade aparente da faixa de pH entre 2,0 e 2,5, ao qual atribui-se a ação do monóxido de carbono (CO), é possível observar uma constância, senão, uma discreta queda da densidade das pastilhas sinterizadas com o aumento do valor pH do sol, como mostra a Figura 20. Além disto, o incremento na densidade das microesferas reduzidas de 16%, no máximo, atribui a esta etapa o papel de ajuste da densidade das microesferas nos níveis desejados, dependendo da temperatura de calcinação escolhida.

Uma escolha, pois, da faixa ótima de valor pH do sol parece recair sobre os valores pH mais altos. Uma escolha definitiva, porém, só será possível ao se definir bem a melhor temperatura de calcinação e redução. Em função disto, foram realizados experimentos nas faixas pH de 2,0 a 2,5 e de 3,0 a 3,5.

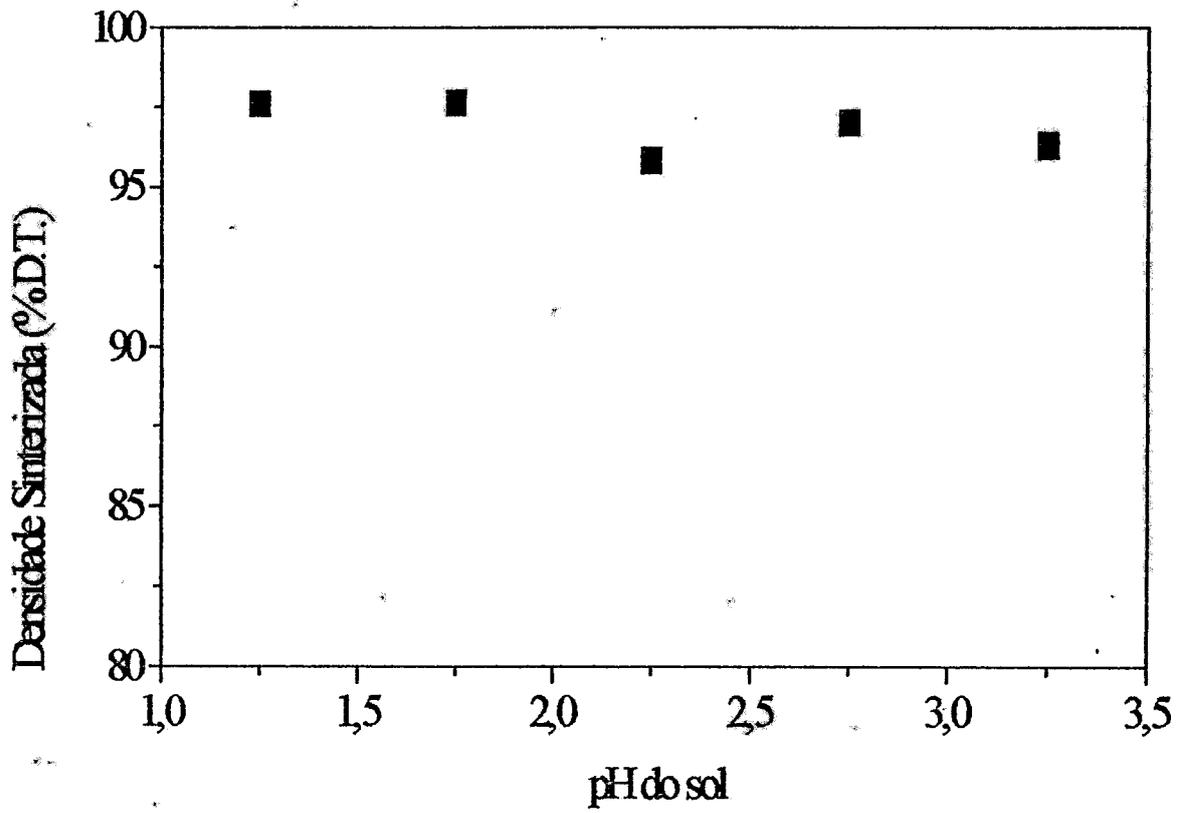


Figura 20 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com o pH do sol.

7.3 Influência da Concentração Molar em Urânio da Solução de Alimentação

As soluções usadas para preparar os sóis provêm das soluções-estoque de urânio de código K-037 e K-038 que têm as características apresentadas no quadro abaixo:

CÓDIGO	CONCENTRAÇÃO (C)		DENSIDADE (ρ)
	(g/l)	(g/kg)	(g/cm ³)
K-037	479,06	297,38	1,61
K-038	516,12	308,06	1,68

Foram estudadas as seguintes concentrações molares em urânio:

- 200,0 g/l \equiv 0,84 molar
- 238,0 g/l \equiv 1,00 molar
- 285,6 g/l \equiv 1,20 molar.

Para manter a razão molar moles de uréia/ moles de urânio, foram usados os teores:

- 201,7 g/l;
- 240,0 g/l; e
- 288,0 g/l.

Procedimento análogo foi feito para o nitrato de amônio:

- 168,0 g/l;
- 200,0 g/l; e
- 240,0 g/l.

Para este estudo foi fixada a faixa pH do sol em 3,0 a 3,5. Os demais parâmetros e procedimentos foram fixados nos mesmos valores do Ítem 7.2.

A Tabela 6 apresenta os dados de caracterização das microesferas e das pastilhas obtidas.

A partir desses dados constata-se que o aumento da concentração molar em urânio promove uma diminuição significativa do tamanho médio dos cristalitos iniciais, os quais, por isto mesmo, têm a sua sinterabilidade aumentada, como reflete bem a densidade aparente e o crescimento do tamanho do cristalito nas etapas de secagem, calcinação e redução.

Tabela 6 - Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo da concentração molar em urânio da solução de alimentação.

CÓDIGO	VARIÁVEL C.M.S.A. (MOLAR)	DIÂMETRO (μm)			DENSIDADE APARENTE (g/cm^3)			RESISTÊNCIA A FRATURA (N/mic.)	SUPERF. ESPECÍFICA (m^2/g)			TAMANHO DO CRISTALITO (\AA) (*)		
		SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.		SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.
P-2478	0,84	ND	336 \pm 19	336 \pm 09	ND	1,77	1,95	0,039	31,30	3,60	4,19	317	1986	1307
P-2495	1,00	370 \pm 07	270 \pm 04	265 \pm 08	1,55	3,15	3,45	0,421	66,53	0,73	1,29	149	9800	4244
P-2496	1,20	370 \pm 06	272 \pm 04	264 \pm 10	1,59	3,46	3,79	0,627	66,56	0,54	1,20	149	13250	4562

(continuação da Tabela 6)

C.M.S.A.	SECAS	FASES PRESENTES (P/M β /Me/T)	REDUZIDAS	DENS. A		VAR.-RESPOSTA DENS. SINT.
				VERDE	ρ_1 [%DT]	
$\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\alpha' - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/-$		CALCINADAS				
$\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/-$		$\alpha - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/-/-$	$\text{UO}_2/-/\text{UO}_2(\text{OH})_2 - \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52,73	96,64	
$\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3 \cdot \text{UO}_3 \cdot 1,75 \text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/$		$\text{U}_3\text{O}_8/\alpha - \text{U}_3\text{O}_8/\beta - \text{U}_3\text{O}_8/\text{U}_4\text{O}_9$	$\text{UO}_2/-/-$	55,75	89,09	
		$\text{U}_3\text{O}_8/\alpha - \text{U}_3\text{O}_8/\beta - \text{U}_3\text{O}_8/-$	$\text{UO}_2/-/-$	56,57	85,36	

C.M.S.A. \rightarrow Concentração molar em urânio da solução de alimentação

ND \rightarrow Não determinado

(*) \rightarrow Determinado segundo BANNISTER [21]

Os elevados valores de densidade aparente registrados nas microesferas reduzidas vêm acompanhados de um crescimento exagerado do cristalito que, por isto mesmo, têm sua energia superficial diminuída, o que vai refletir negativamente na sinterabilidade destas microesferas. Aliás, mesmo apresentando resistência à fratura relativamente baixa, a sua fragmentação fácil não consegue diminuir o tamanho de cristalito exageradamente crescido.

É importante observar que, mais uma vez, não aparece qualquer impureza, em teores capazes de promover o aumento da sinterabilidade. Deve-se registrar, no entanto, que novamente aparece a fase U_4O_9 no material P-2495, indicando que podem ter ocorrido as condições redutoras na calcinação deste material, o que, de um certo modo, justifica o seu valor de densidade aparente próximo do material P-2496.

Novamente, observa-se que o grande incremento da densificação se dá na etapa da calcinação, com aumento da densidade da ordem de 118%. Esta situação de aumento da sinterabilidade desses óxidos hiperestequiométricos numa atmosfera de oxigênio, a baixa temperatura, já havia sido explorada na revisão bibliográfica. Este fato, ao lado do aparecimento de uma condição redutora na calcinação, torna esta etapa do processamento a mais crítica, e, por isto mesmo, a mais importante de todo o processamento térmico das microesferas.

A etapa de redução volta a apresentar um aumento de densidade de cerca de 10%.

Uma vez que se controle as condições de calcinação (atmosfera/temperatura) o aumento da concentração molar em urânio mostra ser uma ótima alternativa de controle da sinterabilidade das pastilhas (veja Figura 21), indicando que até mesmo o valor 1,2 molar pode ser o valor ótimo procurado. Esta opção, no entanto, será retardada. Assim, a pesquisa prosseguirá com o valor de 0,84 molar.

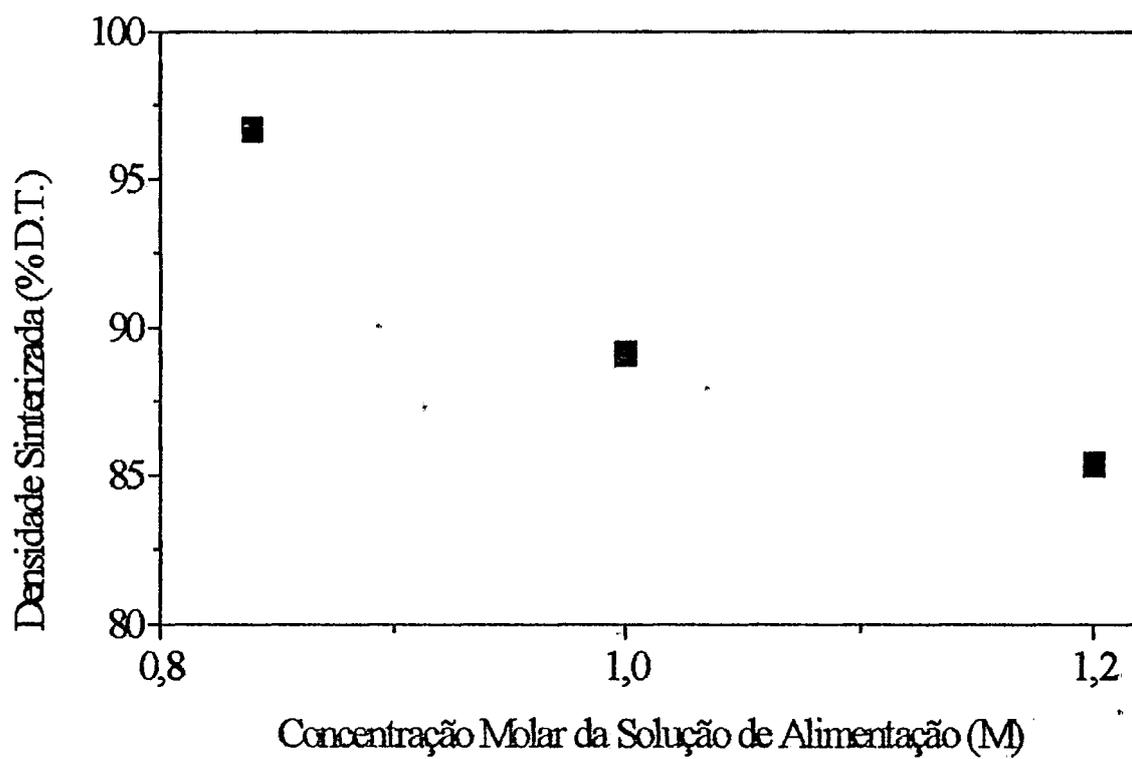


Figura 21 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com a concentração molar em urânio da solução de alimentação.

7.4 A Influência do Teor de Fuligem na Solução de Alimentação

As soluções usadas para preparar os sóis provêm das soluções-estoque de urânio de código K-037 e K-039 que têm as seguintes características:

CÓDIGO	CONCENTRAÇÃO (C)		DENSIDADE (ρ)
	(g/l)	(g/kg)	(g/cm ³)
K-037	479,06	297,38	1,61
K-039	530,89	296,30	1,79

Foram estudados os seguintes teores de fuligem na solução de alimentação:

- 0 g/l;
- 10 g/l;
- 20 g/l; e
- 30 g/l.

Para este estudo foram fixados o pH do sol na faixa $2,0 < \text{pH} < 2,5$ e a concentração molar em urânio em 0,84 molar.

Permaneceram fixos os procedimentos e os demais parâmetros, adotados para o Ítem 7.2.

A Tabela 7 apresenta os dados de caracterização das microesferas e pastilhas obtidas.

A análise dos dados da Tabela 7 mostra que a introdução da fuligem na solução de alimentação, na forma de partículas finíssimas de carbono, fornecem os pontos de nucleação necessários e, com isto, favorece o crescimento dos cristalitos formados em torno deste “falso núcleo”. Deste modo é possível perceber um maior tamanho de cristalito nas microesferas secas sem fuligem, em decorrência de uma possível cementação das suas partículas muito mais finas, já na secagem. Nos demais teores de fuligem este tamanho de cristalito tem a mesma ordem de grandeza, porém mostrando um decréscimo do tamanho final do cristalito com o aumento do teor de fuligem.

A introdução da fuligem como “núcleos falsos”, não deixa os cristalitos “sinterizarem” e se transformarem em cristalitos maiores, como acontece no material sem fuligem. Além disto, esta fuligem cria uma porosidade nos aglomerados de cristalitos, permitindo melhor fragmentação do aglomerado e a individualização dos cristalitos, favorecendo o empacotamento das partículas fragmentadas, criando poros mais finos e mais fáceis de serem eliminados na sinterização.

Tabela 7 - Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo de diferentes teores de fuligem na solução de alimentação.

CÓDIGO	VARIÁVEL TEOR DE FUL. (g/l)	DIÂMETRO (μm)		DENSIDADE APARENTE (g/cm^3)		RESISTÊNCIA A FRATURA (N/mic.)	SUPERF. ESPECÍFICA (m^2/g)		TAMANHO DO CRISTALITO (\AA) (*)				
		SEC.	CALC.	RED.	SEC.		CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.		
P-2565	0	301 \pm 10	ND	231 \pm 11	1,50	2,82	3,47	11,50	2,90	2,20	864	2466	2488
P-2567	10	390 \pm 09	296 \pm 13	263 \pm 15	1,35	2,53	3,01	44,50	2,00	2,31	223	3576	2370
P-2568	20	428 \pm 28	322 \pm 14	297 \pm 10	1,35	2,19	2,51	40,40	2,30	3,10	246	3109	1766
P-2523	30	454 \pm 10	359 \pm 07	337 \pm 05	1,25	1,84	2,11	48,00	3,82	3,78	207	1872	1448

(continuação da Tabela 7)

FASES PRESENTES (P/Ma/Me/T)	DENS. A VERDE ρ_v [%DT]	VAR.-RESPOSTA DENS. SINT. ρ_s [%DT]		
			REDUZIDAS	CALCINADAS
SECAS $\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / - / -$	52,83	92,03	$\text{UO}_2 / - / \text{UO}_2 (\text{OH})_2$	ND
$\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / - / -$	54,65	95,07	$\text{UO}_2 / \text{U}_4\text{O}_9 / -$	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8 / - / \text{U}_4\text{O}_9$
$\text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3 \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / - / -$	54,66	96,99	$\text{UO}_2 / - / -$	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8 / \beta\text{-U}_3\text{O}_8 / - / \text{U}_4\text{O}_9$
$\alpha' \text{-U}_3\text{O}_8 / \text{NH}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2 / \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \alpha\text{-UO}_2 / -$	54,60	97,15	$\text{UO}_2 / - / -$	$\text{U}_3\text{O}_8 / \alpha\text{-U}_3\text{O}_8 / - / -$

(*) \rightarrow Determinado segundo BANNISTER [21]

(ND) \rightarrow Não determinado

Mais uma vez o processo de fabricação das microesferas mostra excelente reprodutibilidade no tocante à ausência de impurezas em teores capazes de promover sinterabilidade. O mesmo não se pode dizer das condições de calcinação das microesferas, onde possivelmente três das quatro bateladas processadas apresentam a fase U_4O_9 , com os reflexos já discutidos na sinterabilidade das microesferas.

Chama-se a atenção, aqui, que mesmo bateladas de microesferas sem fuligem, tratadas a $900\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$, numa atmosfera rica em oxigênio, apresentam densidade aparente da ordem de 2 g/cm^3 e elevada densificação das pastilhas ($> 96\%DT$). Este fato confirma a importância do controle da atmosfera de calcinação.

Eliminando o efeito da atmosfera de calcinação pode-se prever um comportamento de elevada densificação das pastilhas de UO_2 (Figura 22) independente do teor de fuligem.

É bom ressaltar que a fuligem vinha sendo introduzida, porque não se levou em conta o efeito da atmosfera de calcinação que ora permitia baixa ora permitia alta densidade nas microesferas. Além disto, com base em resultados de experiências anteriores envolvendo óxido misto de tório e urânio, partia-se da premissa que a introdução de fuligem controlaria a densidade das pastilhas no nível projetado [1,3]. E isto, agora, se comprova ser um equívoco.

A introdução da fuligem na fabricação das microesferas de UO_2 só deverá permanecer se a caracterização ceramográfica demonstrar que ela influencia o tipo de microestrutura na pastilha sinterizada, que é um item importante do ponto de vista da retenção dos gases de fissão na vareta combustível. Enquanto isto não acontece, a pesquisa prosseguirá com o teor de fuligem de 30 g/l.

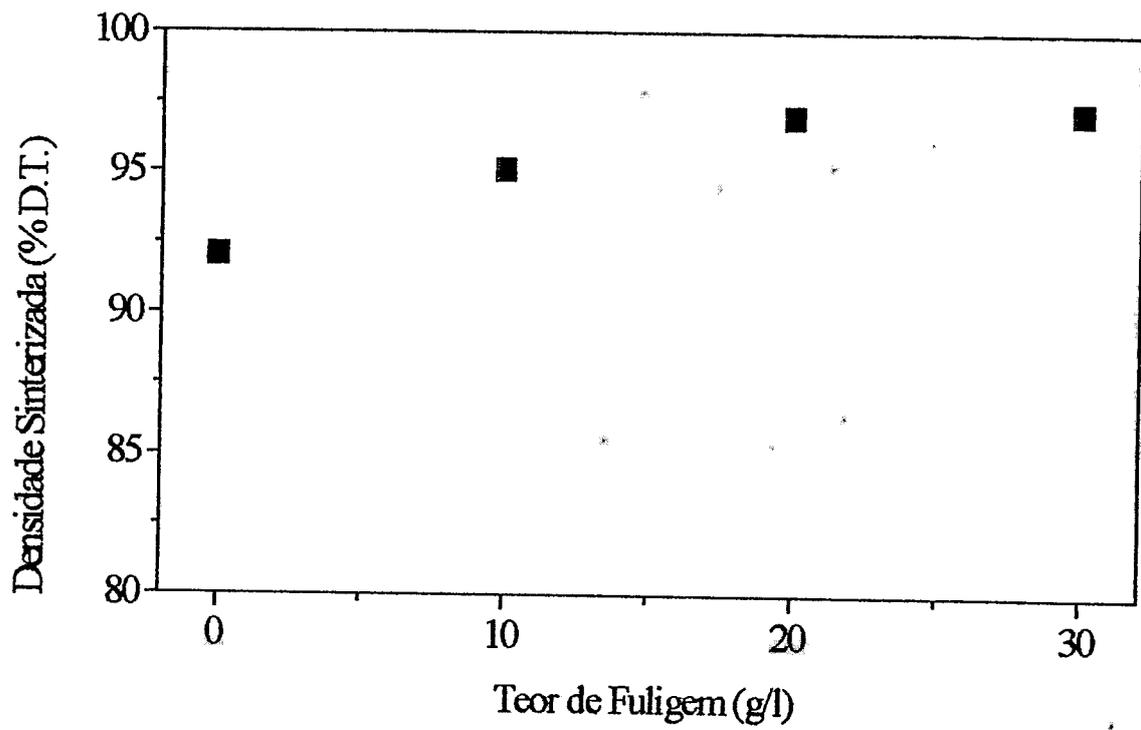


Figura 22 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com o teor de fuligem na solução de alimentação.

7.5 A Influência da Concentração Molar da Solução Amoniacal da Coluna de Precipitação

A solução usada para preparar os sóis provém de uma solução-estoque de urânio de código K-039 cujas características foram apresentadas na página 65.

Para este estudo estabeleceu-se a seguinte composição da solução de alimentação:

• teor de urânio	200 g/l;
• teor de fuligem	30 g/l;
• teor de PVA	15 g/l;
• teor de etanol	56,5 g/l;
• teor de uréia	201,7 g/l;
• teor de nitrato de amônio	168,0 g/l; e
• volume da solução de alimentação	0,5 g/l.

Foram estudadas as seguintes concentrações molares da solução amoniacal da coluna de precipitação:

- 5 molar;
- 7 molar; e
- 13 molar.

Para este estudo foi fixada a faixa de pH em 3,0 a 3,5. Os demais parâmetros e procedimentos foram fixados nos mesmos valores do Ítem 7.2.

A Tabela 8 apresenta os dados de caracterização das microesferas e das pastilhas obtidas.

A análise dos dados da tabela 8 mostra que a solubilidade dos reagentes da solução de alimentação no meio de precipitação, constituído por solução amoniacal, aparentemente, varia, para os três valores de concentração considerados. Esperava-se que a solubilidade fosse menor na concentração 13 molar. E daí menor tamanho de cristalito inicial. Consequentemente um material mais denso já na secagem em função da maior cementação dos cristalitos. O que se observa, no entanto, é o inverso. A solubilidade diminui à medida que a concentração amoniacal diminui e, de maneira coerente, tem-se o tamanho de cristalito e a densidade solta acompanhando a regra: menor solubilidade → menor tamanho inicial de cristalito → maior densidade solta → maior tamanho final do cristalito. Chama-se a atenção, no entanto, para o maior tamanho de cristalito atingido, 2896 Å, o qual equivale a 0,29 µm, valor este

Tabela 8 - Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo da concentração molar do meio precipitante.

CÓDIGO	VARIÁVEL		DIÂMETRO (µm)				DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)				RESISTÊNCIA A FRATURA (N/mic.)		SUPERF. ESPECÍFICA (m ² /g)				TAMANHO DO CRISTALITO (Å) (*)			
	C.M.S.A. (MOLAR)		SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.
P-2500	5		389±08	290±08	282±06	1,28	2,58	2,79	0,294	55,72	1,67	1,89	178	4282	2896					
P-2502	7		387±15	290±05	272±05	1,26	2,44	2,72	0,333	63,31	2,16	2,14	157	3311	2558					
P-2503	13		386±16	328±22	306±14	1,34	2,21	2,47	0,431	60,67	2,87	2,80	164	2492	1955					

(continuação da Tabela 8)

C.M.S.A. → Concentração molar da solução amoniacal	FASES PRESENTES (P/Ma/Me/T)		DENS. A VAR. - RESPOSTA VERDE	
	SECAS	CALCINADAS	ρ _v [%DT]	ρ _s [%DT]
#/NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O - α'-U ₃ O ₈ /UO _{2,86} .1.5H ₂ O/-		REDUZIDAS	55,20	96,29
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /UO _{2,86} .1.5H ₂ O/UO ₃ .H ₂ O	U ₃ O ₈ /-β-U ₃ O ₈ /-		54,80	96,39
#/NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O - α'-U ₃ O ₈ - (NH ₄) ₂ U ₄ O ₁₃ 7H ₂ O/-/ UO ₃ .H ₂ O	U ₃ O ₈ /-/α-U ₃ O ₈		54,20	96,53
	U ₃ O ₈ /-β-U ₃ O ₈ /U ₄ O ₉			

C.M.S.A. → Concentração molar da solução amoniacal

(*) → Determinado segundo BANNISTER [21]

(#) → Fase amorfa

muito próximo do valor ótimo definido na literatura, $0,1 \mu\text{m}$, que poderia propiciar densificações próximas da densidade teórica a temperaturas baixíssimas ($\ll 1400 \text{ }^\circ\text{C}$). Estes fatos, ao lado da obtenção de microesferas sem teores de impurezas capazes de promover a sinterabilidade e mesmo com a presença da fase U_4O_9 , justificam a obtenção de um valor elevado e constante de densidade nas pastilhas (Figura 23), sugerindo 5 molar como a concentração ideal. Fixa-se, pois, o valor desta concentração em 5 molar.

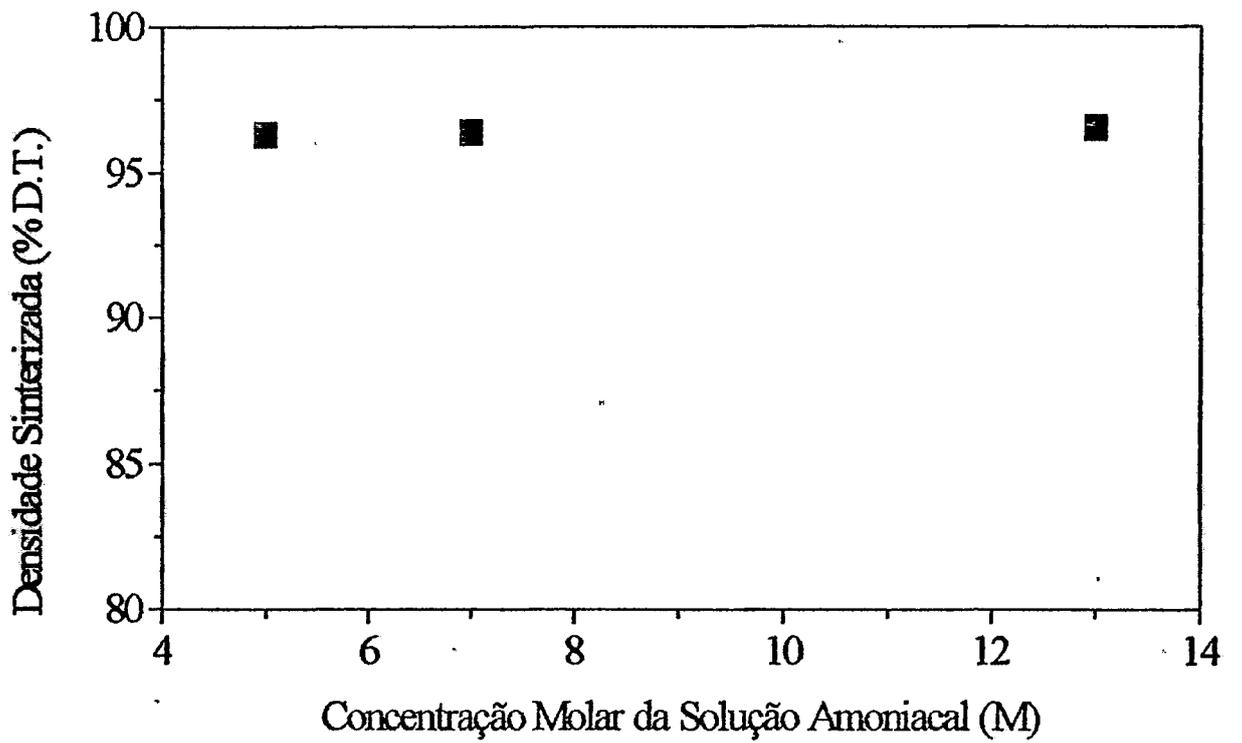


Figura 23 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com a concentração molar da solução amoniacal.

7.6 A Influência das Temperaturas de Calcinação e Redução

Para este estudo foram precipitados 3,5 litros de solução de alimentação, a partir de um sol que provém de uma solução-estoque de urânio de código K-041, com as seguintes características:

- concentrações (C):

g/kg	322,23;
g/l	572,50; e
- densidade (ρ):

g/cm ³	1,78.
-------------------	-------

Foi estabelecida a seguinte composição da solução de alimentação:

- teor de urânio 200 g/l;
- teor de fuligem 30 g/l;
- teor de PVA 15 g/l;
- teor de etanol 56,5 g/l;
- teor de uréia 201,7 g/l;
- teor de nitrato de amônio 168,0 g/l; e
- volume da solução de alimentação 3,5 l.

O pH do sol foi ajustado em 3,0 a 3,5. Os demais parâmetros e procedimentos foram fixados nos mesmos valores do Ítem 7.2.

7.6.1 A influência da temperatura de calcinação

Para este estudo foram fixadas as condições de redução e passivação das microesferas nas mesmas condições adotadas para o Ítem 7.2 e variadas as condições de calcinação da seguinte forma:

- 900 °C/3h;
- 800 °C/3h;
- 700 °C/3h; e
- 600 °C/3h,

usando como atmosfera o ar ambiente, sem controle da pressão parcial de oxigênio.

A Tabela 9 apresenta os dados de caracterização das microesferas e das pastilhas obtidas.

Tabela 9 - Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo das temperaturas de calcinação.

CÓDIGO	VARIÁVEL		DIÂMETRO			DENSIDADE APARENTE			RESISTÊNCIA À FRATURA		SUPERF. ESPECÍFICA			TAMANHO DO CRISTALITO (Å) (*)	
	TEMP. DE CALC. (°C)	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.	(N/mic.)	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.	
P-2799-A	900	419±20	288±05	279±05	1,25	2,89	3,20	0,391	51,40	0,80	1,20	193	8939	4560	
P-2799-B	800	419±20	306±08	277±16	1,25	2,64	3,12	0,518	51,40	1,60	1,80	193	4470	3040	
P-2799-C	700	419±20	320±13	312±08	1,25	1,95	2,32	0,225	51,40	4,20	3,70	193	1703	1480	
P-2799-D	600	419±20	352±08	332±06	1,25	1,59	1,90	0,205	51,40	10,40	8,00	193	688	684	

(continuação da Tabela 9)

FASES PRESENTES (P/Ma/Me/T)		DENS. A	VAR.-RESPOSTA
SECAS	REDUZIDAS	VERDE	DENS. SINT.
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/NH ₃ .UO ₃ .H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /-	α-U ₃ O ₈ /-β-U ₃ O ₈ /UO ₃ .2H ₂ O	P ₁ [%ΔT]	P ₁ [%ΔT]
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/NH ₃ .UO ₃ .H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /-	UO ₂ /-β-UO ₂ (OH) ₂ /β-U ₃ O ₈ -UO ₃ .H ₂ O	56,39	91,42
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/NH ₃ .UO ₃ .H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /-	α-U ₃ O ₈ /-β-U ₃ O ₈ /UO ₃ .2H ₂ O	55,20	95,37
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/NH ₃ .UO ₃ .H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /-	α-U ₃ O ₈ /-β-U ₃ O ₈ -UO ₃ .2H ₂ O-UO ₃ .H ₂ O	53,38	98,89
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/NH ₃ .UO ₃ .H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /-	α-U ₃ O ₈ /-UO ₃ .2H ₂ O-UO ₄ .2H ₂ O	51,46	98,99

(*) → Determinado segundo BANNISTER [21]

A análise desses dados tem, agora, a oportunidade de ser feita em microesferas de uma única batelada, eliminando a possibilidade de flutuações de características de fabricação entre diferentes bateladas. Pode-se, notar que o tamanho do cristalito aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. A mesma tendência é observada com relação à densidade aparente. Neste caso, confirma-se que a calcinação a 900 °C é responsável por um índice de densificação ≥ 120 %, o qual diminui para apenas 27% quando se calcina a 600 °C. Já o índice de densificação na redução, na ordem decrescente das temperaturas de calcinação, é de 11%; 18%; 19% e 19,4%.

Até agora, os dados de resistência à fratura (RF) (N/mic.) nas microesferas reduzidas eram apresentados como indicativo da resistência ao esmagamento das microesferas. Este dado se apresentava aleatório, ora maior ora menor onde menos se esperava. Deve-se compreender que resistência à fratura é a medida qualitativa da resistência ao esmagamento individual das microesferas, que não traduz o seu comportamento durante seu esmagamento dentro do compacto. Já o tamanho do cristalito mostra um comportamento regular, pelo qual é possível prever o comportamento de densificação das pastilhas. Através de tamanho de cristalitos maiores, pode-se inferir que as microesferas que os contêm são muito mais resistentes ao esmagamento durante a compactação. Deste modo, pode-se eliminar a caracterização por RF (N/mic.) do item caracterização.

Novamente não foram detectadas impurezas em teores capazes de promover a sinterabilidade.

A difratometria mostra que o material calcinado não apresenta a fase U_4O_9 , mas especula-se a presença, a nível de traços, de fases hidratadas do tipo $UO_3 \cdot 2H_2O$. O significado destas fases, sua influência e a sua relação com a atmosfera do meio ambiente não tem, no momento, uma explicação razoável. Não se descarta, porém, que elas possam afetar a sinterabilidade das microesferas, nas pastilhas resultantes, nos níveis mostrados na Figura 24.

A Figura 24 mostra que, realizando a calcinação ao ar ambiente, sem controle da pressão parcial de oxigênio e da umidade do ar, é melhor calcinar numa temperatura menos drástica entre 700 e 800 °C, na expectativa de que o ajuste da concentração molar em urânio e/ou temperatura de redução, permita obter as microesferas com a densidade e o tamanho de cristalito adequados, de modo a obter a densidade projetada para a pastilha. Em função disto, fixa-se a temperatura de calcinação em 750 °C.

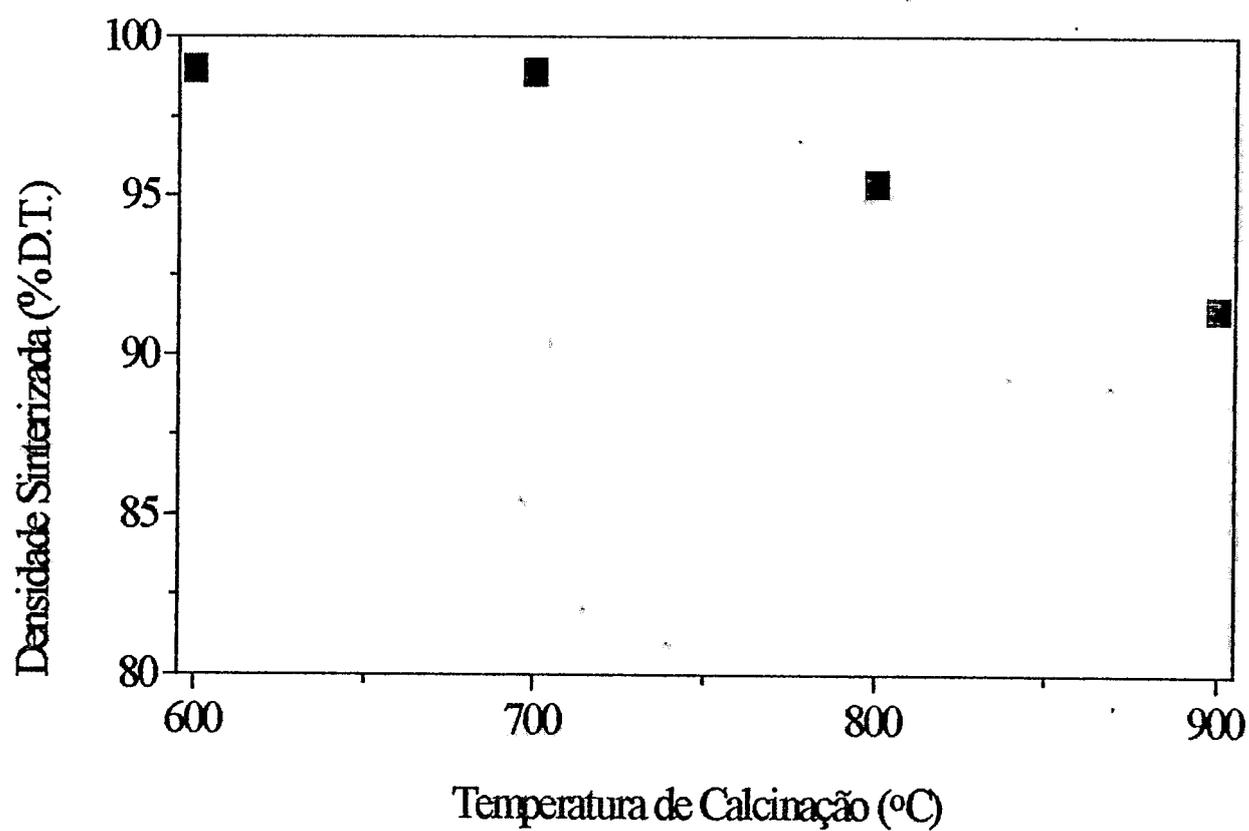


Figura 24 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com a temperatura de calcinação das microsferas.

7.6.2 A influência da temperatura de redução

Foram realizadas 04 (quatro) calcinações individuais a 750 °C, ao ar ambiente, sem controle da pressão parcial de oxigênio. Foram estudadas as seguintes temperaturas de redução:

- 600 °C;
- 700 °C;
- 800 °C; e
- 900 °C.

A passivação foi sempre processada durante o resfriamento a partir da temperatura de redução até a temperatura ambiente.

A Tabela 10 reúne os dados de caracterização das microesferas e das pastilhas obtidas.

A análise desses dados mostra que a calcinação a 750 °C admite uma variação mais comportada da densidade solta e do tamanho do cristalito, resultando num índice de densificação que flutua em torno de 77%. Nota-se que a elevação da temperatura de redução propicia índices crescentes de densificação nas microesferas de 17,7%; 18,5%; 21,2%; e 22,1%, traduzidos num tamanho máximo de cristalito de 2100 Å.

A difratometria especula novamente a presença de fases $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e de fases U_4O_9 a nível de traços que, aparentemente, não impediram as pastilhas de densificarem a 98% da densidade teórica (Figura 25). Este resultado confirma que a etapa crítica é a calcinação, portanto, recomendando a manutenção da temperatura de redução em 600 °C.

Tabela 10 - Dados de caracterização das microesferas e pastilhas resultantes do estudo das temperaturas de redução.

CÓDIGO	VARIÁVEL		DIÂMETRO		DENSIDADE APARENTE				RESISTÊNCIA A FRATURA		SUPERF. ESPECÍFICA		TAMANHO DO CRISTALITO (Å) (*)		
	TEMP. DE RED. (°C)	RED. (°C)	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.	(N/mic.)	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.
P-2799-G	600	419±20	298±07	295±09	1,25	2,20	2,20	2,59	0,284	51,40	3,70	3,30	193	1933	1660
P-2799-H	700	419±20	300±07	283±08	1,25	2,21	2,21	2,62	0,411	51,40	3,70	3,30	193	1933	1660
P-2799-I	800	419±20	300±10	287±08	1,25	2,17	2,17	2,63	0,470	51,40	4,00	3,17	193	1788	1730
P-2799-J	900	419±20	311±12	272±16	1,25	2,26	2,26	2,76	0,401	51,40	2,20	2,60	193	3250	2100

(continuação da Tabela 10)

SECCAS	FASES PRESENTES		DENS. A VERDE	VAR.-RESPOSTA
	SECAS	(P/Ma/Mc/T)		
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/NH ₃ .UO ₃ .H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /-	α-U ₃ O ₈ /-/-UO ₂ .8H ₂ O.1,5H ₂ O - UO ₃ .2H ₂ O - U ₄ O ₉	REDUZIDAS	ρ _v [%ΔT]	DENS. SINT.
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/NH ₃ .UO ₃ .H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /-	α-U ₃ O ₈ /-/-UO ₂ .2H ₂ O	UO ₂ /-/-UO ₂ (OH) ₂ - α-U ₃ O ₈	54,29	98,08
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/NH ₃ .UO ₃ .H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /-	α-U ₃ O ₈ /-/-UO ₃ .2H ₂ O - U ₄ O ₉	UO ₂ /-/-UO ₂ (OH) ₂ - UO ₃ .H ₂ O - α-U ₃ O ₈	53,56	98,09
NH ₃ .2UO ₃ .3H ₂ O/NH ₃ .UO ₃ .H ₂ O/α'-U ₃ O ₈ /-	α-U ₃ O ₈ /-/-β-U ₃ O ₈ /UO ₃ .2H ₂ O	UO ₂ /-/-UO ₂ (OH) ₂	53,38	98,06
			52,37	97,91

(*) → Determinado segundo BANNISTER [21]

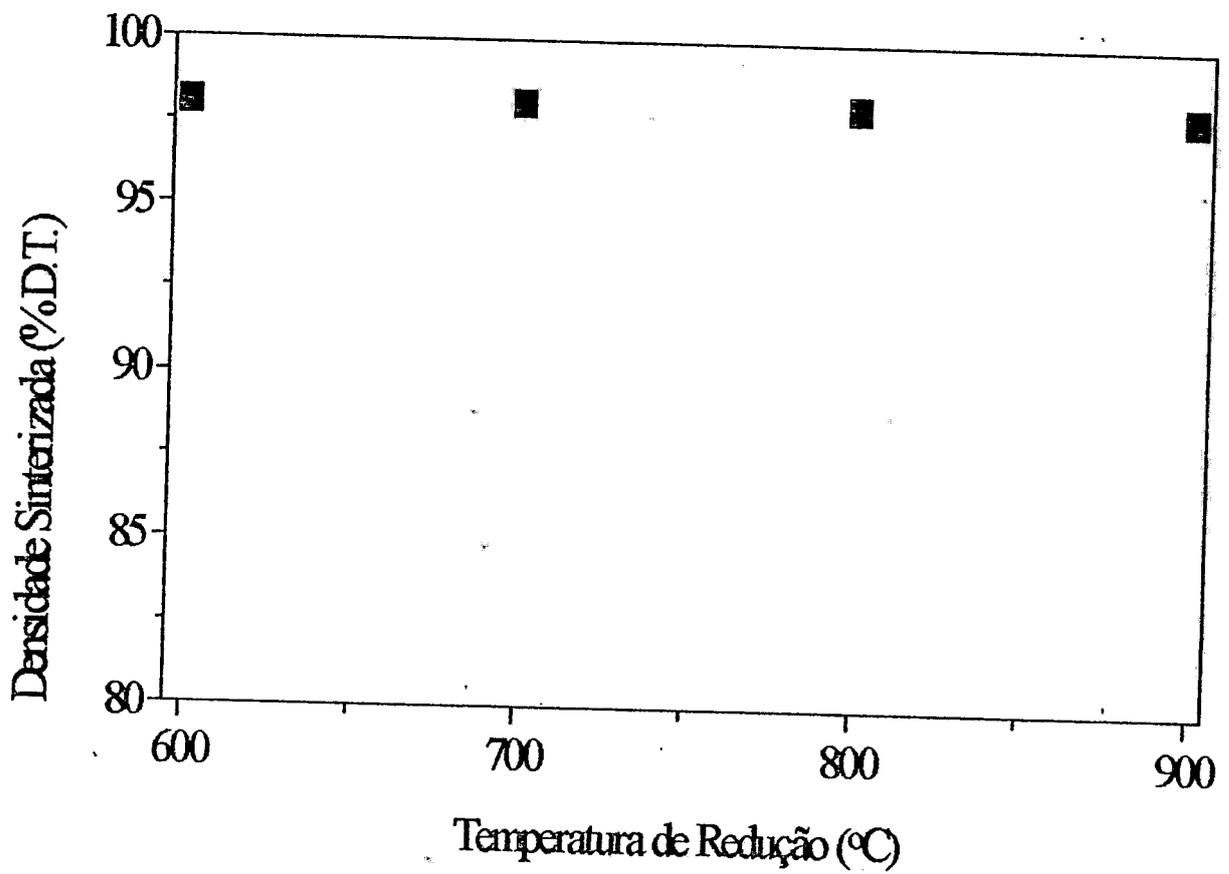


Figura 25 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com a temperatura de redução das microesferas.

7.7 Averiguação do Efeito da Concentração Molar em Urânio da Solução de Alimentação

A partir do entendimento de que em temperaturas inferiores a 900 °C, poder-se-ia inibir o efeito de uma flutuação da pressão parcial de oxigênio, presente no ar ambiente, sobre as características das microesferas, na etapa de calcinação, partiu-se para testes adicionais de averiguação do real efeito da concentração molar em urânio da solução de alimentação sobre as características das microesferas.

Foram obtidas três bateladas, reproduzindo as condições descritas no Ítem 7.3, realizando a calcinação a 750 °C/ 3h. Adicionalmente, obteve-se uma quarta batelada na concentração de 1 molar em urânio sem fuligem, para efeito de comparação das duas bateladas sem e com fuligem.

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 11.

Esperava-se que em concentrações maiores ter-se-ia cristaltos, após redução, maiores, os quais seriam responsáveis pela densidade final da pastilha significativamente menor, confirmando a expectativa do papel deste parâmetro no controle da sinterabilidade das microesferas.

Esta expectativa, no entanto, tem que ser confirmada em experimentos futuros, em função da introdução da variação de dois outros parâmetros: os teores de uréia e de nitrato de amônio.

Ao fixar as razões molares teor de uréia/ teor de urânio e teor de nitrato de amônio/ teor de urânio, estava-se, na verdade, introduzindo mais duas variáveis ao sistema analisado, cujas interações não foram alvo de pesquisa.

As massas de nitrato de amônio e de uréia alteraram as concentrações nominais estudadas, em função da variação do volume da solução de alimentação, para os valores aproximados de 0,84; 0,90; e 0,98.

Para o teor de 0,84 a reprodutibilidade pode ser verificada, ao se comparar os resultados obtidos em P-2813 (Tabela 11) com aqueles em P-2799-C (Tabela 9); P-2799-G (Tabela 10); e mesmo com P-2523 (Tabela 7). Para as outras duas concentrações (0,90 e 0,98) não é possível uma comparação. Os resultados obtidos nestas duas concentrações sugerem uma influência significativa dos teores de uréia e/ou nitrato de amônio, no sentido de promover a

Tabela 11 Dados de caracterização das microesferas e pastilhas obtidas na averiguação do efeito da concentração molar em urânio da solução de alimentação.

CÓDIGO	VARIÁVEIS		T _c (°C)	DIÂMETRO (µm)			DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)			SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² /g)			TAMANHO DO CRISTALITO (Å)		
	C.M.S.A. (MOLAR)	TEOR DE FUL. (g/l)		SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.	SEC.	CALC.	RED.
P-2813	0,84	30	750	442±10	317±06	304±06	1,23	2,22	2,61	55,79	3,18	2,96	178	2248	1849
P-2811	1,00	30	750	456±32	322±08	302±07	1,15	2,27	2,56	73,33	3,24	2,97	135	2207	1843
P-2812	1,20	30	750	437±06	318±04	304±06	1,14	2,45	2,86	65,31	3,18	3,04	152	2249	1800
P-2810	1,00	00	750	401±30	351±16	316±13	1,01	1,50	2,03	78,66	5,13	4,36	126	1294	1256

(continuação da Tabela 11)

SECAS	FASES PRESENTES (P/Ma/Mg/T)		DENS. A VERDE	VAR.-RESPOSTA DENS. SINT.
	SECAS	REDUZIDAS		
(NH ₄) ₂ O.4UO ₃ .7H ₂ O/UO ₃ .2H ₂ O/-/U ₃ O ₈	α-U ₃ O ₈ /β-U ₃ O ₈ /-	UO ₂ /-/	54,47	ρ _r [%DT] 98,91
(NH ₄) ₂ O.4UO ₃ .7H ₂ O/UO ₃ .2H ₂ O/-/	α-U ₃ O ₈ /β-U ₃ O ₈ /-	UO ₂ /-/	53,83	ρ _r [%DT] 97,59
(NH ₄) ₂ O.4UO ₃ .7H ₂ O/UO ₃ .2H ₂ O/-/	α-U ₃ O ₈ /β-U ₃ O ₈ /-	UO ₂ /-/	54,47	ρ _r [%DT] 97,30
(NH ₄) ₂ O.4UO ₃ .7H ₂ O/UO ₃ .2H ₂ O/-/	α-U ₃ O ₈ /β-U ₃ O ₈ /-	UO ₂ /-/	53,19	ρ _r [%DT] 96,89

(*) → Determinado segundo BANNISTER [21]

C.M.S.A. → Concentração molar em urânio da solução de alimentação

T_c → Temperatura de calcinação

geração de cristalitos iniciais maiores que vão crescer menos na secagem, na calcinação e na redução, gerando microesferas com maior sinterabilidade.

Com relação à batelada sem fuligem, P-2810 (Tabela 11), ela tem uma concentração molar em urânio real aproximada de 0,88 molar. Sua comparação com P-2811 (Tabela 11) reforça a hipótese sugerida no parágrafo anterior, uma vez que as concentrações de uréia e de nitrato de amônio, aumentaram. Tem-se, de fato, menor tamanho de cristalito, mas uma menor densificação, em função, possivelmente, da maneira de fragmentação das microesferas sem fuligem, que pode interferir no arranjo de suas partículas, gerando aglomerados maiores que vão resultar em poros maiores também.

Apesar das altas densificações atingidas nas concentrações analisadas, é possível perceber uma tendência de queda da densidade das pastilhas com o aumento da concentração em urânio na solução de alimentação (ver Figura 26).

De qualquer modo, sabe-se agora que é preciso averiguar a influência da variação:

- a) da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de calcinação; e
- b) da concentração molar em urânio da solução de alimentação, a partir da fixação dos teores de uréia em 240 g/l e de nitrato de amônio em 200 g/l,

sobre as características das microesferas, para estabelecer a efetividade destes parâmetros no ajuste da densificação das pastilhas provenientes de microesferas de UO_2 .

Com relação aos outros parâmetros, é necessário fixá-los, não só por razões operacionais, mas, também, porque os valores assumidos direcionam para um maior crescimento de cristalito após a redução. Os valores destes parâmetros são:

- a) pH do sol de 3,0 a 3,5;
- b) teor de fuligem a ser definido após análise futura da distribuição de tamanho de grãos e de poros;
- c) concentração molar da solução amoniacal da coluna de precipitação igual a 5 molar;
- d) temperatura de calcinação ao ar ambiente igual a 750 °C, podendo ser maior em atmosfera com pressão parcial de oxigênio controlada; e
- e) temperatura de redução em 600 °C.

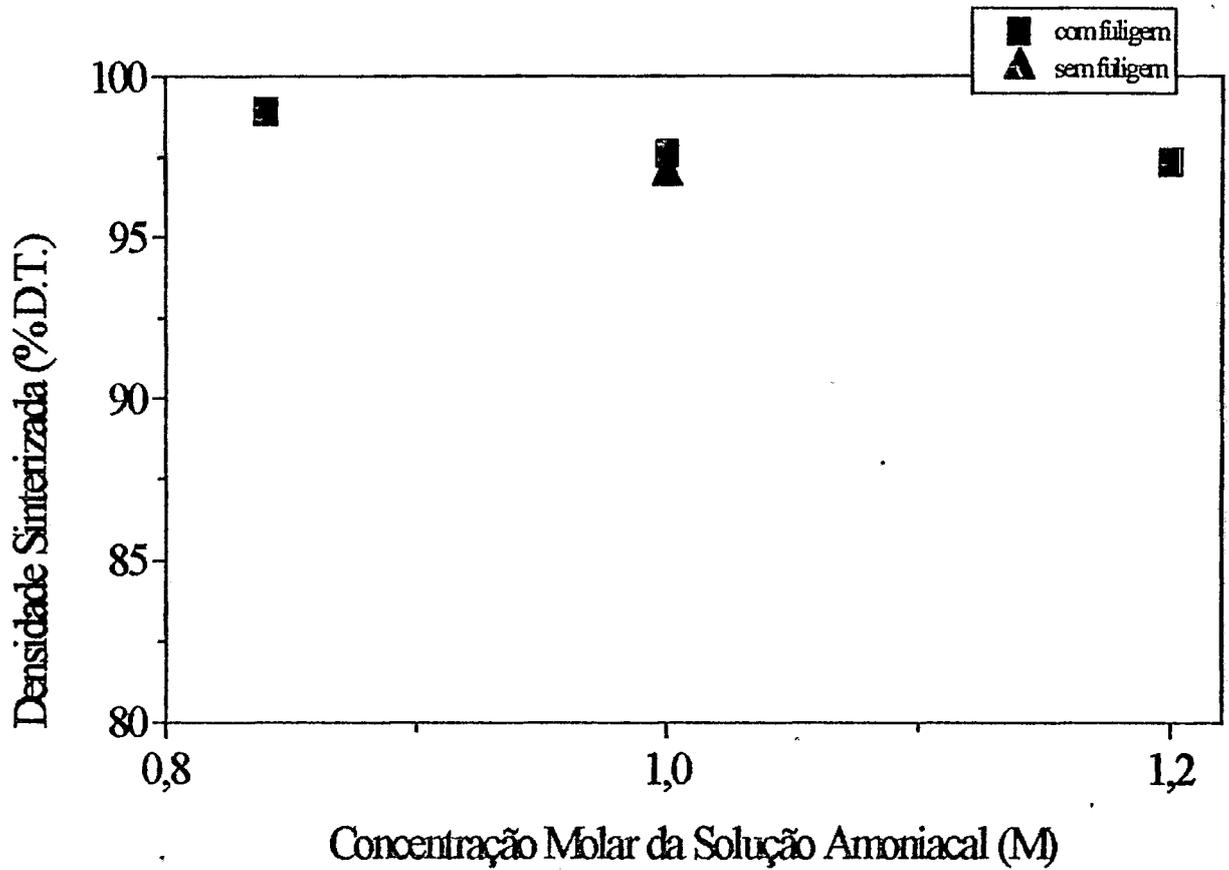


Figura 26 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com a concentração molar em urânio da solução de alimentação (averiguação).

8. CONCLUSÕES

A questão básica desta dissertação era investigar as condições de controle da sinterabilidade de compactos de UO_2 provenientes de microesferas gel.

Esta questão começou a ser respondida ao se estabelecer o real objetivo do processo de sinterização que é a eliminação de poros. Esta eliminação depende tanto da energia superficial das partículas quanto da sua energia de rede e do seu arranjo microestrutural.

Os mecanismos envolvendo difusão em superfície são considerados predominantes no processo de sinterização. Este e outros mecanismos apresentam fatores envolvendo:

- as propriedades do pó;
- as condições de pré-tratamento do pó; e
- as condições de sinterização do pó,

sobre os quais deve-se atuar para promover ou inibir a sinterabilidade deste pó. Acrescente a estes fatores outros oriundos da presença de constituintes estranhos na matriz de pó e tem-se, então, a resposta à questão formulada. Deve-se, pois, inibir a sinterabilidade (ou promovê-la) controlando adequadamente a ação:

a) das propriedades do pó referentes:

- à atividade (superficial e de rede) do pó;
- à estequiometria do óxido;
- ao tamanho de cristalito;
- ao tamanho do aglomerado; e
- à resistência mecânica do aglomerado;

b) das condições de pré-tratamento do pó referentes à:

- secagem;
- moagem;
- calcinação;
- redução; e
- passivação;

c) da condição de sinterização do compacto do pó referente:

- à atmosfera de sinterização;
- às condições de prensagem; e
- ao arranjo das partículas; e

d) da introdução de constituintes estranhos ao sistema do tipo:

- camadas óxidas;
- atmosfera de sinterização;
- impurezas ; e
- inclusões sólidas,

sobre:

- as condições de contato ou de superfícies entre as partículas;
- o aumento ou diminuição das energias de ativação dos mecanismos de transporte de matéria;
- a mudança do número de partículas capazes de migrarem; e
- a mudança do tipo de transporte de matéria ou da trajetória de transporte.

Começando pelas inclusões sólidas, foi estabelecido nesta dissertação que da mistura de 91 gramas de microesferas de baixa densidade (densidade= $2,10 \text{ g/cm}^3$; superfície específica= $3,20 \text{ m}^2/\text{g}$; e tamanho de cristalito= 1711 \AA) com 9 gramas de microesferas de alta densidade, por isto imaginada como uma inclusão sólida (densidade= $3,15 \text{ g/cm}^3$; superfície específica= $1,23 \text{ m}^2/\text{g}$; e tamanho de cristalito= 4451 \AA), obtém-se pastilhas sinterizadas com a densidade de 94,90 %D.T..

Foi observado que a existência de microesferas de baixa ou de alta densidade está associada, sobretudo, à flutuação da pressão de oxigênio no ar ambiente, usado como atmosfera de calcinação. Assim, quando a pressão parcial de oxigênio cai abaixo dos 150 mm de Hg, propicia o aparecimento de uma atmosfera redutora (CO) dentro da microesfera que eleva a densidade aparente desta microesfera.

Embora a pressão parcial de oxigênio não tenha sido controlada, pôde-se constatar que:

a) deve-se preparar o sol de urânio na faixa de pH entre 3,0 e 3,5 para resultar em microesferas gel com tamanho de cristalito inicial extremamente pequeno, as quais terão maior densidade

solta e maior tamanho de cristalito após a etapa da redução/passivação e, com isto, menor sinterabilidade;

- b) a avaliação da concentração molar em urânio da solução de alimentação só é possível ser feita se forem fixados os teores de uréia e de nitrato de amônio em g/l e não suas relações molares com o urânio. De qualquer modo, pôde-se observar que em concentrações molares em urânio mais altas, o comportamento das microesferas é o mesmo descrito em a);
- c) o teor de fuligem na solução de alimentação deveria ser diminuído abaixo de 10 g/l, para se ter o efeito retratado em a). Tal decisão, no entanto, necessitará de um trabalho complementar futuro de avaliação da microestrutura das pastilhas obtidas;
- d) a concentração molar da solução amoniacal da coluna de precipitação deve ser 5 molar, porque ela mostrou ser o meio de menor solubilidade com os reflexos discutidos em a);
- e) deve-se calcinar as microesferas a 750 °C/3h, ao ar ambiente, para evitar que uma condição redutora eleve a densidade aparente das microesferas. Salienta-se, no entanto, que um controle da densidade aparente das microesferas, exclusivamente através da combinação “maior temperatura de calcinação *versus* pressão parcial de oxigênio”, merece um trabalho adicional de pesquisa, em função do seu real potencial de permitir ajustar a sinterabilidade das microesferas no nível desejado;
- f) a temperatura ótima de redução é 600 °C/4h não só pelo seu pequeno incremento (somente cerca de 20% contra cerca de 120% na calcinação) na densidade aparente das microesferas, mas, também, pela maior durabilidade da câmara de redução; e
- g) as microesferas não possuem níveis de impurezas que promovam a sua sinterabilidade ou que impeçam o seu uso nuclear.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PINHEIRO, R. B. et al. *Program of research and development on the Thorium utilization in PWRs. Final Report (1979-1988)*. Belo Horizonte: Nuclebrás, CDTN, 1988. (CDTN-600/88).
- [2] TOMASI, R. et al. Estudo da sinterização e formação de solução sólida de (Th,U)O₂. *Cerâmica*, v.25, n.119, p. 301-310, nov. 1979.
- [3] ZIMMER, E. et al. SGMP-an advanced method for fabrication of UO₂ and MOX fuel pellets. *Journal of Nuclear Materials*, v. 152, n. 2/3, p. 169-177, 1988.
- [4] BROOK, R. J. Frontiers of sinterability. In: SYMPOSIUM ON SINTERING OF ADVANCED CERAMICS, 2-5 May 1988 Cincinnati, OH. *Proceedings...* Westerville: American Ceramic Society, 1990. p. 3-12. (Ceramic transactions,7).
- [5] THUMMLER, F. , THOMMA, W. The sintering process. *Metallurgical Reviews*, v. 12, n. 1, p. 69-108, 1967.
- [6] FREITAS, C.T. *Uranium dioxide sintering kinetics and mechanisms under controlled oxygen potentials*. São Paulo: Instituto de Energia Atômica, 1980. Tese (doutorado) - University of Illinois, 1977. (IEA-DT-141).
- [7] SYMPOSIUM ON SINTERING OF ADVANCED CERAMICS, 2-5 May 1988, Cincinnati, OH. *Proceedings..* Westerville: American Ceramic Society, 1990. (Ceramic transactions, 7).
- [8] RHINES, F. N. , DeHOFF, R. T. A topological approach to the study of sintering. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, v. 4, p. 173-188, 1971.
- [9] LANGE, F.F. Sinterability of agglomerated powders. *Journal of American Ceramic Society*, v. 67, n. 2, p. 83-89, 1984.
- [10] PHILIBERT, J. *Atom movements diffusion and mass transport in solids*. Paris: Éditions Les de Physique, 1991.

- [11] ONODA, G.Y. , TONER, J. Fractal dimensions of model particle packings having multiple generations of agglomerates. *Journal of American Ceramics Society*, v. 69, n. 11, p. C-278-C-279, 1986.
- [12] BELLE, J. *Uranium dioxide: properties and nuclear applications*. Washington: United States Atomic Energy Commission, 1961.
- [13] KAHN, M. Preparation of small-grained and large grained ceramics from Nb-doped BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 54, n. 9, p. 452-454, 1971.
- [14] LAMARSH, J. R. *Introduction to nuclear engineering*. Reading: Addison-Wesley, 1975.
- [15] PEREIRA, P.A.P. *Estudo comparativo e interpretações químicas dos processos NUKEM, HIDRÓLISE e KFA-EGU, para produção de microesferas combustíveis*. Belo Horizonte: CDTN, 1980. Monografia (Curso de Especialização em Tecnologia Nuclear)
- [16] BUSCHINELLI, A. J. A. *Relatório técnico de treinamento nas companhias KWU e RBU, República Federal da Alemanha*. Belo Horizonte: Nuclebrás, 1975. (PEC/PFR-018/75).
- [17] MACK, J. E. et al. Development of nuclear fuel microsphere handling techniques and equipment. In: CONFERENCE ON REMOTE SYSTEMS TECHNOLOGY, 27, Nov. 1979, San Francisco,. *Proceedings ... La Grange Park: American Nuclear Society*, 1980. p.189-196.
- [18] SANTOS, A. *Determinação das condições de obtenção de esferas e de pastilhas de alumina via processamento sol-gel*. Belo Horizonte: 1990. (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1990.
- [19] SANTOS, A. M. M. et al. *Medida de área superficial de partículas* Belo Horizonte: CDTN, 1993. 10 p. (RT(CT1) CDTN-0042)
- [20] SANTOS, A. M. M., BRAGA, I. D. *Medida de densidade e porosidade aberta de pastilhas sinterizadas* Belo Horizonte: CDTN, 1994. 19 p. (RT(CT1) CDTN-0130)
- [21] BANNISTER, M. J. Crystallite size measurements on thoria gel. *Journal of American Ceramic Society*. v. 50, n. 11, p. 619-623, 1967.
- [22] LAITINEN, H. A. The formation of precipitates . In:——. *Chemical analysis; an advanced text and reference*. New York: Mc Graw-Hill, 1960. p. 123-141.

- [23] LAITINEN, H.A. Aging of precipitates . In:——. *Chemical analysis*; an advanced text and reference. New York: Mc Graw-Hill, 1960. p. 156-164.
- [24] HU, H.C., LEE, T.Y. Synthesis kinetics of zeolite A. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.29, p. 749-754, 1990.
- [25] LAITINEN , H.A. Contamination of precipitates. In:——. *Chemical analysis*; an advanced text and reference. New York: Mc Graw-Hill, 1960. p. 165-182.
- [26] SONG, K.W. , SOHN, D.S. , CHOO, W.K. Effects of sintering process on the duplex grain structure of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v. 200, n. 1, p. 41-49, Mar. 1993.
- [27] KATZ, J. J., RABINOWITCH, E. *The chemistry of uranium element, the element, its binary and related compounds*. 2. ed. New York, NY: Dover, 1961. p. 303-304
- [28] REED J. S. Presintering processes. In: REED J. S. *Introduction to principles of ceramic processing*. New York, NY: John Wiley, 1988. p. 445-449.

10. BIBLIOGRAFIAS ADICIONAIS (*)

- [1] CAO, X. *On fabrication of UO₂ microspheres by internal gelation process*. Tokio: Japan Atomic Energy Institute, 1989. (JAERI-M-89-180).
- [2] GANGULY, C. *Development of thorium based fuels for water-cooled reactors*. Bombay: Bhabha Atomic Research Centre, [1989?]. (INIS-MF-13516).
- [3] GANGULY, C. et al. *Sol gel microsphere pelletization of UO₂ and UO₂ - PuO₂ pellets of PHWR fuel specifications using internal gelation process*. Bombay: Bhabha Atomic Research Centre. [1988?]. (INIS-MF-13767).
- [4] TIEGS, S. M. , HAAS, P. A. , SPENCE, R. D. *The sphere-cal process: fabrication of fuel pellets from gel microsphere*. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1979. (ORNL/TM-6906).
- [5] GANGULY, C. *Advanced methods for fabrication of PHWR and LMFBR fuels*. Bombay: Bhabha Atomic Research Centre, 1988. (BARC-1421).
- [6] MATTHEWS, R. B. , HART, P. E. *Hybrid pellets: an improved concept for fabrication* Richland: Pacific Northwest Laboratory, 1979. (PNL-3134)
- [7] HAAS, P. A. et al. *Chemical flowsheet conditions for preparing urania spheres by internal gelation*. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1979. (ORNL/TM-6850).
- [8] PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR FUEL FABRICATION, 21-24 May 1973, Vienna, *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1974.
- [9] JAGOTA, A. , SCHERER, G. W. Viscosities and sintering rates of composite packings of spheres. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 3, p. 521-528, 1995.
- [10] RAJ. R. , BORDIA, R. K. Sintering behavior of bimodal powder compacts. *Acta Metallurgica*, v. 32, n. 7, p. 1003-1019, 1984.
- (*) Trata-se de bibliografias consultadas e não utilizadas pelo autor como referências na dissertação.

- [11] JAGOTA, A. Simulation of the viscous sintering of coated particles. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 77, n. 8, p. 2237-2239, 1994.
- [12] ABDEL-HALIM, A. S. , AFIFI, Y. K. , EL-ADHAM, K. A. Fabrication of the UO_2 microspheres by the hidrolysis process. *Powder Metallurgy International*, v. 19, n. 5, p. 22-26, 1987.
- [13] PIRK, H. , TILLESSEM, U. Process for the dry direct conversion of uranium hexafluoride sinterable uranium dioxide. *Kernetchnik*, v. 12, n. 3, p. 117-122, 1970.
- [14] KADNER, M. , BAIER, J. Production of fuel kernels for high-temperature reactor fuel elements. *Kernetchnik*, v. 18, n. 10, p. 413-420, 1976.
- [15] FOERTHMANN, R. , BLASS, G. Preparation of UO_2 microspheres with controlled porosity from an uranyl nitrate solution. *Journal of Nuclear Materials*, v. 47, p. 259-261, 1973.
- [16] HENCH, L. L. , WEST, J. K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p.33-72, 1990.
- [17] CHALDER, G. H. et al. The fabrication and properties of uranium dioxide fuel. In: UNITED NATIONS INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 2, 1-13, Sept. 1958, Geneva. *Proceedings ...* Geneva: United Nations, 1958. v. 6, p. 590-604.
- [18] ARAI, Y. , MORIHIRA, M. , OHMACHI, T. The effect of oxigen impurity on the characteristics of uranium and uranium-plutonium mixed nitride fuels. *Journal of Nuclear Materials*, v. 202, p. 70-78, 1993.
- [19] JANECZEK, J. , EWING, R. C. , THOMAS, L. E. Oxidation of uraninite: does tetragonal U_3O_7 occur in nature? *Journal of Nuclear Materials*, v. 207, p.177-191, 1993.
- [20] SHIRATORI, T. , FUKUDA, K. Fabrication of very high density fuel pellets of thorium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, v. 202, p. 98-103, 1993.
- [21] STREETON, R. J. W. , JENKINS, F. N. *The preparation, stabilisation and analysis of uranium (iv) nitrate solutions*. Harwell: UKAEA Atomic Energy Research Establishment, 1962. (AERE-R-3938).

- [22] YAMAGISHI, S. , TAKAHASHI, Y. Effect of heating atmosphere on densification of sol-gel (Th,U)O₂ microspheres. *Journal of American Nuclear Materials*, v. 207, p.255-265, 1993.
- [23] GANGULY, C. , ZIMMER, E. , MERZ, E. SGMP process for high density UO₂ - and ThO₂ - based fuels. *Transactions of the American Nuclear Society*, v. 52, p. 44-46, 1986.
- [24] STINTON, D. P. , LACKEY, W. J. , SPENCE, R. D. Production of spherical UO₂-UC₂ for nuclear fuel applications using thermochemical principles. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 65, n. 7, p. 321-324, Jul. 1982.
- [25] FACCHINI, A. G. The SNAM process for the preparation of ceramic nuclear fuel microspheres: continuous production technique. *Energia Nucleare*, v. 17, n. 4, p. 225-233, apr. 1970.
- [26] ASSMANN, H. Process and product control of oxide powder and pellets for reactor fuel application. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Guidebook on quality control of water reactor fuel*. Vienna: IAEA 1983. p. 149-180 (Technical reports series, 221).
- [27] WOOLFREY, J. L. The preparation of UO₂ powder: effect of ammonium uranate properties. *Journal of Nuclear Materials*, v. 74, p. 123-131, 1978.
- [28] GRONVOLD, F. High-temperature x-ray study of uranium oxides in the UO₂ - U₃O₈ region. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 1, p. 357-370, 1955.
- [29] DEMBINSKI, W. , DEPTULA, A. A study of uranyl nitrate-urea-ammonia-water system. *Nukleonika*, t. 7, n. 5, p. 325-339, 1962.
- [30] CLAYTON, J. C. , ARONSON, S. *Some preparation methods and physics characteristics of UO₂ powders*. Pittsburgh: Bettis Atomic Power Division, Westinghouse Electric Corporation, 1958. (WAPD-178).
- [31] CORDFUNKE, F. H. P. On the uranates of ammonium-I. The ternary system NH₃-UO₂-H₂O. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, v. 24, p. 303-307, 1962.
- [32] ROUGH, F. A. , BAUER, A. A. *Constitutional diagrams of uranium and thorium alloys*. Reading: Addison Wesley, 1958. p. 50-54.

- [33] GERMAN, R. M. , RABIN, B. H. Enhanced sintering through second phase additions. *Powder Metallurgy*, v. 28, n. 1, p. 7-12, 1984.
- [34] ZAWIDIZKI, T. W. , APTE, P. S. , HOARE, M. R. Effect of sulfur on grain growth in UO_2 pellets. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, n. 5, p. 361-364, May 1984.
- [35] RAD, K. et al. Chemical conversion routes and characteristics of UO_2 fuels. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WATER REACTOR FUEL ELEMENT FABRICATION WITH SPECIAL EMPHASIS ON EFFECT OF FABRICATION TECHNOLOGY ON FUEL PERFORMANCE. *Proceedings ... 1979, Prague*. Vienna: IAEA, 1978. p. 329-333.
- [36] WYMER, R. G. *Laboratory and engineering studies of sol-gel processes at Oak Ridge National Laboratory*. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1968 .(ORNL-TM-2205)
- [37] RUNNALS, O. J. C. Uranium dioxide fuel elements. In: HAUSNER, H. H. , SCHUMAR, J. F. *Nuclear fuels elements*. New York: Reinhold, 1959. p. 228-256.
- [38] WEIDINGER, H. et al. Fuel rod fabrication and engineered quality assurance under the requirements of KWU design. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WATER REACTOR FUEL ELEMENT FABRICATION WITH SPECIAL EMPHASIS ON THE EFFECT OF FABRICATION TECHNOLOGY ON FUEL PERFORMANCE, 1978, Prague. *Proceedings ... Vienna: IAEA, 1979*. p. 151-176.
- [39] APARICIO, E. et al. Influencia de la historia previa de la materia prima sobre la sinterización del UO_2 . In: CONFERENCE ON NUCLEAR MATERIALS TECHNOLOGY, INCLUDING NON METALLIC FUEL ELEMENTS, 1963, Prague. *Proceedings ... Vienna: IAEA, 1963*. v. 1, p. 191-203.
- [40] FURUICHI, R. , ISHII, T. , NAKANE, T. Thermoanalytical study on the oxidation of uranium dioxides derived from uranyl nitrate, uranyl acetate and ammonium diuranate. *Thermochimica Acta*, v. 33, p. 51-67, 1979.
- [41] NAEFE, P. , ZIMMER, E. Preparation of uranium kernels by external gelation process. *Nuclear Technology*, v. 42, p. 163-171, Feb. 1979.
- [42] RINGEL, H. D. , ZIMMER, E. The external gelation of thorium process for preparation of ThO_2 and $(Th,U)O_2$ fuel kernels. *Nuclear Technology*, v. 45, p. 287-298, Oct. 1979.

- [43] GANGULY, C. , LANGEN, H. , ZIMMER, E. Sol-gel microsphere pelletization process for fabrication of high-density ThO_2 -2% UO_2 fuel for advanced pressurized heavy water reactors. *Nuclear Technology*, v. 73, p. 84-95, Apr. 1986.
- [44] MATHEWS, R. B. , HART, P. E. Nuclear fuel pellets fabricated from gel-derived microspheres. *Journal of Nuclear Materials*, v. 92, p. 207-216, 1980.
- [45] CORDFUNKE, E. P. H. , VAN DER GIESSEN, A. A. Particle properties and sintering behavior of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, v. 24, p. 141-149, 1967.
- [46] BRANDBERG, S. G. The conversion of uranium hexafluoride to uranium dioxide. *Nuclear Technology*, v. 18, p. 177-184, May 1973.
- [47] BARAN, V. et al. Uranyl prepared by the internal gelation. parte I. The determination of the gelation regions in uranyl nitrate systems. *Journal of Nuclear Materials*, v. 58, p. 59-66, 1975.
- [48] BARAN, V. On the possibility of characterization of uranyl gel phases by their infrared spectra. *Collection Czechoslovak Chemical Communications.*, v. 41, p. 3053-3062, 1976.
- [49] DELMAS, R. , HOLDER, J. Étude de la préparation du bioxyde d'uranium frittible pour la fabrication du combustible d'EL4. In: CONFERENCE ON NUCLEAR MATERIALS TECHNOLOGY, INCLUDING NON METALLIC FUEL ELEMENTS, 1963, Prague. *Proceedings ... Vienna: IAEA, 1963. v. 1, p. 95-108.*

As publicações do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear estão disponíveis para permuta na Biblioteca, CDTN - Caixa Postal 1941 - CEP: 30161-970 - Belo Horizonte - MG - Brasil.

Publications of the Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear are available, on an exchange basis, from the Library, CDTN - Caixa Postal 1941 - CEP: 30161-970 - Belo Horizonte - MG - Brazil.

Tel.: (031) 441-5422 Fax: (031) 443-4744 Telex: (031) 1173 CNEN BR