

BR 105 95

**NUCLEBRÁS**

Empresas Nucleares Brasileiras SA



**CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR**

**CAIXA POSTAL, 1941 - 30.000 - BELO HORIZONTE - BRASIL**

**EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A. - NUCLEBRÁS**  
**CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR**  
**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA**

**DISSOLUÇÃO DE ÓXIDO MISTO DE TÓRIO E**  
**URÂNIO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO -**  
**ÁCIDO FLUORÍDRICO**

**Sérgio Almeida Cunha Filgueiras**  
**NUCLEBRÁS/CDTN 473**

**Bejo Horizonte**  
**1984**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:** "Dissolução de óxido misto de tório e urânio em solução de ácido nítrico - ácido fluorídrico".

**NOME DO AUTOR** : Sérgio Almeida Cunha Filgueiras

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora, constituída dos Senhores:

*Bertha Floh de Araújo*

Bertha Floh de Araújo, Dra.

*Harry Gomes*

Harry Gomes, M.Sc.

**Orientador:**

*Maria José de Oliveira Lopes*

Maria José de Oliveira Lopes, M.Sc.

Belo Horizonte, 01 de agosto de 1984  
(Data defesa dissertação)

**Este trabalho foi realizado  
nas dependências do Centro  
de Desenvolvimento da Tecno  
logia Nuclear, da NUCLEBRÁS,  
em Belo Horizonte.**

## AGRADECIMENTOS

À Maria José de Oliveira Lopes, pela orientação dedicada e paciente e pelo incentivo constante;

aos colegas da Divisão de Reprocessamento, pelo apoio inestimável, expresso na solidariedade prestada a todo momento;

aos técnicos-estagiários da Divisão de Reprocessamento, pelo interesse e dedicação na execução de trabalhos de laboratório;

aos colegas da Seção de Documentação Técnica, pela disponibilidade e presteza no atendimento dos serviços solicitados;

ao Olímpio César Bueno dos Santos, pelo serviço de datilografia pronto e eficiente;

a NUCLEBRÁS, por ter franqueado suas instalações e seus serviços;

a Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelo apoio à realização dessa dissertação;

aos muitos colegas e amigos que emprestaram um pouco de seu conhecimento e de seu trabalho, sem o que essa tarefa se tornaria muito mais difícil.

à Tereza e Clara,  
meus sóis.

## LISTA DE FIGURAS

		<u>Pág.</u>
1.1	Cadeia de Decaimento do Urânio-232 .....	14
2.1	Efeito da Calcinação na Adsorção do Ion Fluore <u>to</u> .....	43
2.2	Dissolução de Óxido de Tório Sol-Gel em Função do Tempo .....	55
3.1	Efeito do Tamanho das Partículas na Dissolução de (Th,U)O <sub>2</sub> .....	62
3.2	Efeito da Temperatura na Dissolução de Past <u>ilhas</u> de (Th,U)O <sub>2</sub> .....	73
3.3	Influência do Aumento da Razão Massa de Óxido/ /Volume de Solução na Taxa de Dissolução do ThO <sub>2</sub> em HNO <sub>3</sub> /HF .....	76
4.1	Esquema da Montagem de Laborat <u>ório</u> para Dissolu <u>ção</u> de Óxido de Tório .....	79
4.2	Influência da Concentração Inicial de HNO <sub>3</sub> na Dissolução de Óxido de Tório .....	90
4.3	Determinação da Ordem Aparente da Reação com Respeito à Concentração de HNO <sub>3</sub> .....	91
4.4	Influência da Concentração Inicial de HF na Dissolu <u>ção</u> de Óxido de Tório .....	93
4.5	Determinação da Ordem Aparente da Reação com Respeito à Concentração de HF .....	94
4.6	Efeito da Interação entre HNO <sub>3</sub> e HF na Dissolu <u>ção</u> de Óxido de Tório .....	95
4.7	Efeito da Interação Entre HNO <sub>3</sub> e Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> na Dissolução de Óxido de Tório .....	96
4.8	Efeito da Interação entre HF e Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> na Dissolu <u>ção</u> de Óxido de Tório .....	97
4.9	Microfotografias de Pastilha de (Th,5%U)O <sub>2</sub> com Densidade 8,3 g/cm <sup>3</sup> , Fabricada sem Adição de Puligem .....	102
4.10	Microfotografias de Pastilha de (Th,5%U)O <sub>2</sub> com Densidade 9,3 g/cm <sup>3</sup> , Fabricada com Adição de Puligem .....	103

4.11	Microfotografias de Pastilha de $(Th,5\%U)O_2$ com Densidade $9,4 \text{ g/cm}^3$ , Fabricada com Adição de Fuligem .....	104
4.12	Esquema da Montagem de Laboratório para Testes de Dissolução de Pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ .....	105
4.13	Montagem de Laboratório Utilizada para Testes de Dissolução de Pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ .....	106
4.14	Dissolução de Pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ em Solu <sub>ç</sub> ão Thorex .....	110
4.15	Influência da Relação Massa de $(Th,5\%U)O_2$ /Volu <sub>m</sub> e de Solu <sub>ç</sub> ão no Tempo Necessário para Obten <sub>ç</sub> ão de Uma Solu <sub>ç</sub> ão $1 \text{ mol Th/l}$ .....	113
4.16	Dissolução de Pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ em Solu <sub>ç</sub> ão Thorex, segundo a Técnica "Heel" .....	114
4.17	Efeito da Temperatura na Taxa de Dissolução : Determinação da Energia de Ativação .....	115
4.18	Dissolução de Pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ em Solu <sub>ç</sub> ão Thorex Contendo $0,2M$ de Nitrato de Tório..	116

## LISTA DE TABELAS

		<u>Pág.</u>
2.1	Taxas de Dissolução de Pastilhas Sinterizadas de $\text{ThO}_2$ 96% - $\text{UO}_2$ 4%, para Vários Dissolventes	27
4.1	Condições Iniciais de Reação Utilizadas nos Testes de Dissolução de Óxido de Tório Pulverizado .....	83
4.2	Concentração de Tório em Solução, após o Primeiro Minuto de Dissolução de Óxido de Tório Pulverizado .....	87
4.3	Características das Pastilhas de $(\text{Th}, 5\% \text{U})\text{O}_2$ Utilizadas nos Testes de Dissolução .....	101

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
RESUMO .....	1
ABSTRACT .....	3
1. INTRODUÇÃO .....	5
1.1 Utilização de Tório em PWRs .....	5
1.2 A Dissolução no Reprocessamento de Combustíveis.	10
1.3 Objetivos e Apresentação do Trabalho .....	22
2. ASPECTOS DE FÍSICO-QUÍMICA DO SISTEMA $\text{ThO}_2/\text{HNO}_3$ - -HF .....	26
2.1 O Sistema Químico Envolvido .....	26
2.1.1 Espécies Químicas em Solução .....	28
2.1.2 Complexação do Ion Fluoreto pelo $\text{Th}^{4+}$ .....	30
2.1.3 Adsorção de Ions na Superfície do Óxido de Tório	31
2.2 Mecanismos Propostos para a Reação .....	34
2.2.1 Mecanismo Proposto por Takeuchi e Colaboradores.	36
2.2.2 Mecanismo Proposto por Shying e Colaboradores ..	41
2.2.3 Comentários .....	46
2.3 Modelo Proposto por Sckuhr e Hutton .....	49
3. DISSOLUÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO .....	57
3.1 Generalidades .....	57
3.2 Variáveis Importantes no Processo de Dissolução	59
3.2.1 Características do Material .....	59
3.2.2 Distribuição de Tamanho .....	61
3.2.3 Efeito da Agitação .....	63
3.2.4 Composição da Solução Dissolvente .....	65
3.2.4.1 Concentração de Ácido Nítrico .....	66
3.2.4.2 Concentração de Ácido Fluorídrico .....	67
3.2.4.3 Concentração de Nitrato de Alumínio .....	70
3.2.4.4 Concentração de Nitrato de Tório .....	71
3.2.5 Temperatura de Dissolução .....	72
3.2.6 Relação Massa de Óxido/Volume de Dissolvente ..	74
4. O TRABALHO EXPERIMENTAL .....	77
4.1 Dissolução de Óxido de Tório Pulverizado .....	77
4.1.1 Características do Material Utilizado .....	77
4.1.2 Montagem e Procedimento Experimental .....	77
	./.

./.

4.1.3	Planejamento Experimental .....	81
4.1.4	Tratamento Estatístico dos Dados .....	84
4.1.5	Análise dos Resultados .....	86
4.2	Dissolução de Pastilhas de $(Th,5\%U)O_2$ .....	98
4.2.1	Características dos Materiais Utilizados .....	98
4.2.2	Montagem e Procedimento Experimental .....	100
4.2.3	Análise dos Resultados .....	109
5.	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	118
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	125

## RESUMO

Estuda-se o processo de dissolução de óxido de tório e óxido misto de urânio e tório, como etapa do "head-end" no reprocessamento de combustíveis.

Foi analisada uma ampla bibliografia sobre o assunto, especialmente quanto às variáveis mais importantes do processo e às características físico-químicas do sistema envolvido. Apresentam-se mecanismos e modelos propostos para a reação em estudo.

O trabalho experimental realizado foi dividido em duas etapas, conforme o material de partida. Na primeira, empregou-se o óxido de tório pulverizado, puro. O objetivo foi conhecer a influência da composição da solução dissolvente (ácido nítrico, ácido fluorídrico e nitrato de alumínio) na velocidade da reação. Utilizando o método de planejamento fatorial incompleto, foram programados testes com diversas condições iniciais de reação. Os resultados deixaram evidentes as vantagens de se trabalhar com material finamente dividido, já que a reação é bastante rápida nestas condições. E, se a solução Thorex ( $\text{HNO}_3$  13M, HF 0,05M e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,10M) é um dissolvente adequado, verificou-se que é possível reduzir ou a concentração de ácido nítrico, ou a concentração de ácido fluorídrico, sem comprometer as taxas de reação. Constatou-se também fortes interações entre os diversos constituintes da solução.

Na segunda parte do trabalho experimental, utilizou-se pastilhas de óxido misto de urânio e tório com diferentes características, com os objetivos principais de conhecer seu comportamento na dissolução e comparar os resultados entre si. Cons

tatou-se que a história metalúrgica do material determina decisivamente o seu comportamento na dissolução, em especial a densidade e a microestrutura. Estudou-se também a influência da relação massa de óxido/volume de solução Thorex no tempo necessário para se chegar a uma solução 1 mol de tório por litro. Obteve-se a energia de ativação para a reação.

### ABSTRACT

The dissolution process of thorium oxide and mixed uranium-thorium oxide is studied, as a step of the head-end of the fuel reprocessing.

An extensive bibliography was analysed, concerning the main aspects of the involved system, specially the most important process variables. Proposed mechanisms and models for the thorium oxide dissolution are presented.

The laboratory tests were performed in 2 phases: at first, powdered thoria was used as the material to be dissolved. The objective was to know how changes in the concentrations of the dissolvent solution components  $\text{HNO}_3$ , HF and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  affect the dissolution rate. The tests were planned according to the fractional factorial method. The results showed that it is advantageous to work with powdered material, since the reaction occurs rapidly. And, if the Thorex solution ( $\text{HNO}_3$  13M, HF 0,05M and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,10M) is a suitable dissolvent, it was verified that it is possible to reduce the concentration either nitric or hydrofluoric acid, without reducing the reaction rate to an undesirable value. It was also observed significant interaction between the components of the dissolvent solution.

In the second phase of the tests,  $(\text{Th}, 5\% \text{U})\text{O}_2$  sintered pellets were utilized. The main goals were to know the pellets dissolution behavior and to compare the results for different pellets among themselves. It was observed that metallurgical history of the material influences strongly its dissolution, specially the density and the microstructure. It was also

studied how the  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  mass/Thorex solution volume ratio affects the time needed to obtain an 1 mol Th/l solution. The activation energy for the reaction was obtained.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Utilização de Tório em PWRs

Com a crise energética internacional, desencadeada no princípio dos anos 70 pelas elevações sucessivas dos preços do petróleo, as demais formas de produção de energia em grande escala ganharam importância. Em especial, as atenções se voltaram para as formas que assegurassem uma independência em relação a fornecedores externos. Fontes como a hidroeletricidade, o carvão mineral e vegetal, o sol, a biomassa e o átomo passaram a fazer parte dos planos de substituição do petróleo. Fontes antes anti-econômicas tornaram-se alternativas viáveis.

No caso do Brasil, país de enormes recursos hídricos passíveis de serem utilizados na produção de energia elétrica, as fontes hidráulicas assumiram definitivamente o papel de base da produção de energia elétrica. Essas fontes, com a grande vantagem de serem inesgotáveis, estão no entanto limitadas à sua ocorrência natural, em número e localização.

Foi nesse contexto que o Brasil celebrou com a República Federal da Alemanha um contrato para aquisição de todo o ciclo do combustível nuclear. O objetivo fundamental era assegurar, a longo prazo, um modo de produção de energia elétrica a preços razoáveis, de forma duradoura e não sujeita a injunções internacionais de mercado. Uma vez utilizadas as fontes hídricas economicamente viáveis, a energia elétrica de origem nuclear assumiria um papel importante no contexto brasileiro.

O Brasil optou pela linha de reatores a água pressurizada (PWR), sendo que o primeiro deles já está em operação. Esses reatores utilizam o urânio-235 como material físsil e o urânio-238 como material fértil, obtendo plutônio-239 como material físsil convertido, podendo ser representado esquematicamente pela notação U-235(U-238)Pu-239. Os PWRs são reatores moderados a água leve, utilizando urânio enriquecido para que a criticidade possa ser conseguida.

As reservas brasileiras de urânio conhecidas até recentemente eram bastante limitadas. Intenso trabalho de prospecção realizado nos últimos anos elevou consideravelmente a avaliação dessas reservas, a ponto de o Brasil se colocar hoje em um dos primeiros lugares no mundo, em termos de reservas minerais de urânio, possuindo em 1982 uma estimativa de 301.490 toneladas métricas de  $U_3O_8$  [1].

Estão em operação no mundo usinas nucleares de potência com uma capacidade total de geração de aproximadamente 170 GWe. A quantidade de urânio natural requerida durante a vida útil dessas usinas é da ordem de 8 milhões de toneladas, isto é, de 20 a 30 por cento do urânio natural estimado disponível economicamente, já está comprometido. Com reciclagem nos reatores térmicos, o potencial de energia utilizável pode ser aumentado de 2 a 3 vezes. Ainda assim, a capacidade de geração declinará devido à falta de combustível físsil e, eventualmente, a opção por energia de fissão deixaria de existir. A busca de outras opções nucleares passa então a ser imperiosa. Destacam-se o desenvolvimento dos reatores regeneradores rápidos, que poderiam aumentar 50 a 60 vezes o potencial de energia utilizável do urânio.

nio, e de reatores que utilizem o tório como elemento fértil , como forma de economizar urânio [2]. A demora da entrada no mercado dos reatores regeneradores rápidos, somada ao preço crescente do urânio no mercado internacional e à oposição pública mundial à reciclagem do plutônio, tem resultado em grande interesse na utilização do tório em reatores nucleares [3,4,5].

Em termos mundiais, as reservas de urânio conhecidas são nitidamente maiores que as de tório. Mas, segundo Merz [5], os depósitos de tório devem ser duas a três vezes maiores que os de urânio. A razão dessa desproporção decorreria dos esforços bem menores de pesquisa e prospecção de tório.

A aplicabilidade do tório como combustível para reatores está diretamente relacionada com as propriedades neutrônicas vantajosas do urânio-233 no espectro de energia térmica, em relação aos outros isótopos físséis (urânio-235, plutônio-239). Tais vantagens podem ser assim resumidas:

- o número médio de nêutrons emitidos por nêutron absorvido,  $\eta$ , é maior para o urânio-233 do que para o urânio-235 em todo o espectro de energia; abaixo de 40 keV o valor de  $\eta$  para o urânio-233 é maior do que para o plutônio-239;
- a produção de nêutrons provenientes do urânio-233 é relativamente insensível à mudança de temperatura, sendo que para urânio-235 e plutônio-239 o  $\eta$  decresce com o aumento dela;
- em virtude do maior  $\eta$  para o urânio-233 em sistemas térmicos, pode-se obter uma razão de conversão maior com a utilização de tório, em comparação com a utilização de urânio.

A utilização do tório em reatores nucleares não pres

cinde do urânio-235, único material físsil existente na natureza em quantidades significativas, utilizando-o altamente enriquecido, no reator representado por  $U-235(Th-232)U-233$ . O urânio-233 produzido pode ser consumido em um reator regenerador como material alimentado físsil ( $U-233(Th-232)U-233$  ou  $U-233/U-235(Th-232)U-233$ ). Pode-se também utilizar o plutônio produzido no ciclo do urânio como elemento físsil num reator conversor  $Pu-239(Th-232)U-233$ . O urânio-233 assim obtido é altamente puro e quimicamente separável do plutônio e do tório.

Demonstra-se que a utilização do tório em PWRs sem reciclagem ("once-through") exige maior quantidade tanto de urânio natural quanto de trabalho separativo por GWe.a, quando comparado com o ciclo do urânio em idênticas condições, isto é, sem reciclagem.

O ciclo do tório com reciclagem, quando comparado ao ciclo do urânio com reciclagem do urânio e do plutônio, apresenta a vantagem de necessitar de menor quantidade de urânio natural, embora exija maior consumo de trabalho separativo [6]. Parece claro, então, que a recuperação dos materiais físsis e férteis existentes no combustível irradiado e sua consequente reciclagem, deve ser considerada nos projetos de utilização do tório em reatores de potência.

Uma comparação de custos com o ciclo do urânio mostra que o ciclo do tório é entre 10 e 20% mais dispendioso. Isso se deve principalmente aos altos enriquecimentos requeridos. No entanto, os custos no ciclo do combustível têm-se modificado muito rapidamente. Como as reservas de urânio são limitadas, espera-se que os preços do minério aumentem em relação aos custos

de enriquecimento, reprocessamento e refabricação. O ciclo do tório seria, então, competitivo [7].

As experiências de operação do PWR de Indian Point (265 MWe) e do BWR de Elk River (22 MWe) demonstraram a viabilidade técnica da utilização de tório em LWRs, assim como a possibilidade de conversão de um ciclo para outro (ciclo do tório para o de urânio). Esses reatores utilizaram tório com urânio altamente enriquecido em seus núcleos iniciais, passando posteriormente a utilizar o ciclo do urânio, devido ao seu menor custo na época (~1963). Outros reatores experimentais a tório são os reatores experimentais a alta temperatura de Peach Botton (40 MWe), AVR (15 MWe) e Dragon (70 MWe) [8,9]. Nas últimas décadas, os interesses se voltaram particularmente para os reatores a alta temperatura resfriados a gás (HTGR), cujo desenvolvimento atingiu a escala comercial.

Para o Brasil particularmente, que possui grandes reservas de tório, seria interessante a sua utilização nos reatores PWR, pelos quais optou. Além do volume das reservas, a concentração de tório nos minérios onde é encontrado é cerca de 10 vezes maior que a concentração do urânio nos seus minérios [9].

Com o objetivo de analisar e provar a utilização do tório em reatores a água pressurizada, está sendo implementado um programa de cooperação em pesquisa e desenvolvimento entre o Brasil (através do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, da NUCLEBRÁS) e a República Federal da Alemanha (com participação do Kernforschungsanlage GmbH-KFA, da Kraftwerk Union A.G. - KWU e da NUKEM). São ainda objetivos deste programa testar e qualificar elementos combustíveis de tório/urânio e

tório/plutônio sob condições de operação, bem como estudar o fechamento do ciclo do tório pelo reprocessamento de elementos combustíveis irradiados de PWR. Utiliza-se tanto quanto possível a tecnologia existente e a experiência já disponível para fabricação do elemento combustível e reprocessamento [10].

## 1.2 A Dissolução no Reprocessamento de Combustíveis

O reprocessamento é a etapa do ciclo do combustível nuclear que cuida da separação e purificação do material irradiado, livrando-o dos indesejáveis produtos de fissão e possibilitando sua reutilização em reatores.

Mesmo após usado em reator, o combustível nuclear ainda contém grandes quantidades de materiais físséis e férteis, com um valor econômico significativo. As principais razões que levam à retirada do combustível do reator, contendo ainda grandes quantidades de material aproveitável são: a necessidade de reabastecimento em material físsil, a corrosão excessiva das partes metálicas expostas ao fluido refrigerante e os danos causados pela radiação, bem como a remoção dos produtos de fissão absorvedores de nêutrons.

Uma decisão sobre a estratégia a ser considerada é se o combustível irradiado será reprocessado ou não. Se o valor desse material for menor que o custo de sua reutilização, ele pode ser estocado indefinidamente e não reaproveitado.

Um dos fatores determinantes do custo da energia nuclear é o ciclo do combustível, do qual o reprocessamento é um

importante componente. Uma redução nos custos dessa energia re quer uma abordagem de todos os aspectos do seu ciclo, particu larmente daqueles relacionados com a refabricação do elemento combustível e com o reprocessamento. Alguns aspectos do ciclo que podem afetar a economia global do reprocessamento são: o projeto do elemento combustível, a taxa de queima, o tempo de decaimento antes do transporte e processamento, o tratamento de rejeitos, o fator de descontaminação desejado no reprocessamen to e a localização, tamanho e complexidade das instalações de refabricação e reprocessamento.

O reprocessamento é realizado em várias etapas sub seqüentes: resfriamento, tratamentos preliminares, dissolução, separação e purificação dos materiais do combustível e tratamen to dos rejeitos radioativos.

Os combustíveis irradiados, logo após retirados do reator, apresentam níveis de atividade muito elevados, incompa tíveis com o manuseio no transporte e com o tratamento na usi na de reprocessamento. São então armazenados em tanques pró prios, geralmente próximos ao local do reator, até que o decai mento dos radioisótopos de meia-vida curta reduza os níveis de atividade, na etapa de resfriamento. Isso contribui para simpli ficar as operações de transporte, pela redução das blindagens necessárias, e diminui a decomposição radiolítica dos reagentes químicos empregados nas etapas posteriores do reprocessamento.

Os elementos combustíveis são estocados inteiros, ou seja, com todo o material estrutural, ou pelo menos com sua maior parte. Os tanques de estocagem são construídos em aço ou concreto blindado, sendo a água o meio mais empregado para remo

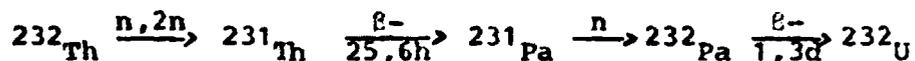
ção do calor gerado pelo decaimento radioativo.

Segundo Slansky (apud Lopes [11]) o tempo usualmente adotado para o resfriamento dos combustíveis de urânio altamente enriquecido é de 110 a 120 dias (baseado nas meias-vidas do netúnio-239 e do urânio-237). O isótopo urânio-237, de meia-vida 6,75 dias, é formado por duas reações  $(n,\gamma)$  com urânio-235 ou por reação  $(n,2n)$  com urânio-238. Como os isótopos de um mesmo elemento comportam-se identicamente nas operações de reprocessamento, o urânio-237 altamente radioativo estará presente no urânio recuperado. Durante o período de resfriamento, praticamente todo o urânio-237 decai para netúnio-237, que pode então ser separado por processos químicos. Simultaneamente, o netúnio-239, de meia-vida 2,33 dias, decai para plutônio-239, possibilitando maior recuperação desse último.

Já para combustíveis de urânio natural ou levemente enriquecido, o tempo exigido é bem menor, dependendo do teor de urânio-235, do fluxo e do nível de irradiação do reator.

Se o tório-232 for o material fértil empregado, o tempo necessário para o resfriamento será maior que para os combustíveis de urânio, para permitir o decaimento do protactínio-233, de meia-vida 27,4 dias, para urânio-233 físsil. No entanto, o decaimento simultâneo do urânio-232, produzindo tório-228, de meia-vida 1,9 anos, mantém alto o nível de atividade.

O urânio-232 se forma durante a irradiação do tório-232, em reações paralelas às da cadeia principal de formação de urânio-233. A principal seqüência de formação do urânio-232 (aproximadamente 95% desse isótopo) é a seguinte:



O urânio-232 decai por emissão alfa, dando origem a nuclídeos de meias-vidas curtas, emissores gama, como o bismuto-212 e o tálio-208, conforme pode ser visto na Figura 1.1.

O urânio e o tório produzidos no reprocessamento estão inevitavelmente contaminados pela presença de urânio-232 e de tório-228. Como consequência, poucas semanas após realizada a sua purificação pelo tratamento químico no processo Thorex, os níveis de atividade nos produtos atingem valores significativos, elevados pelos produtos de decaimento, impedindo o seu manuseio direto.

Se se desejar reduzir os contaminantes urânio-232 e tório-228 nos produtos finais, deve-se optar pelo reprocessamento do combustível após um curto período de resfriamento. Evidentemente, nesse caso, os níveis de atividade durante o processamento serão muito elevados e fases adicionais serão necessárias para a recuperação total do urânio-233.

Se o objetivo for a recuperação do urânio-233, deve-se reprocessar o combustível após períodos de resfriamento maiores.

Terminado o tempo de resfriamento previsto, os conjuntos combustíveis devem ser preparados para o ataque químico, sendo removidas todas as partes estruturais que não precisarem ser atacadas, tais como pontas, aletas e suportes. O desmonte e a separação desses materiais é desejável, para reduzir as dimensões da unidade de alimentação do dissolvedor e para remover as

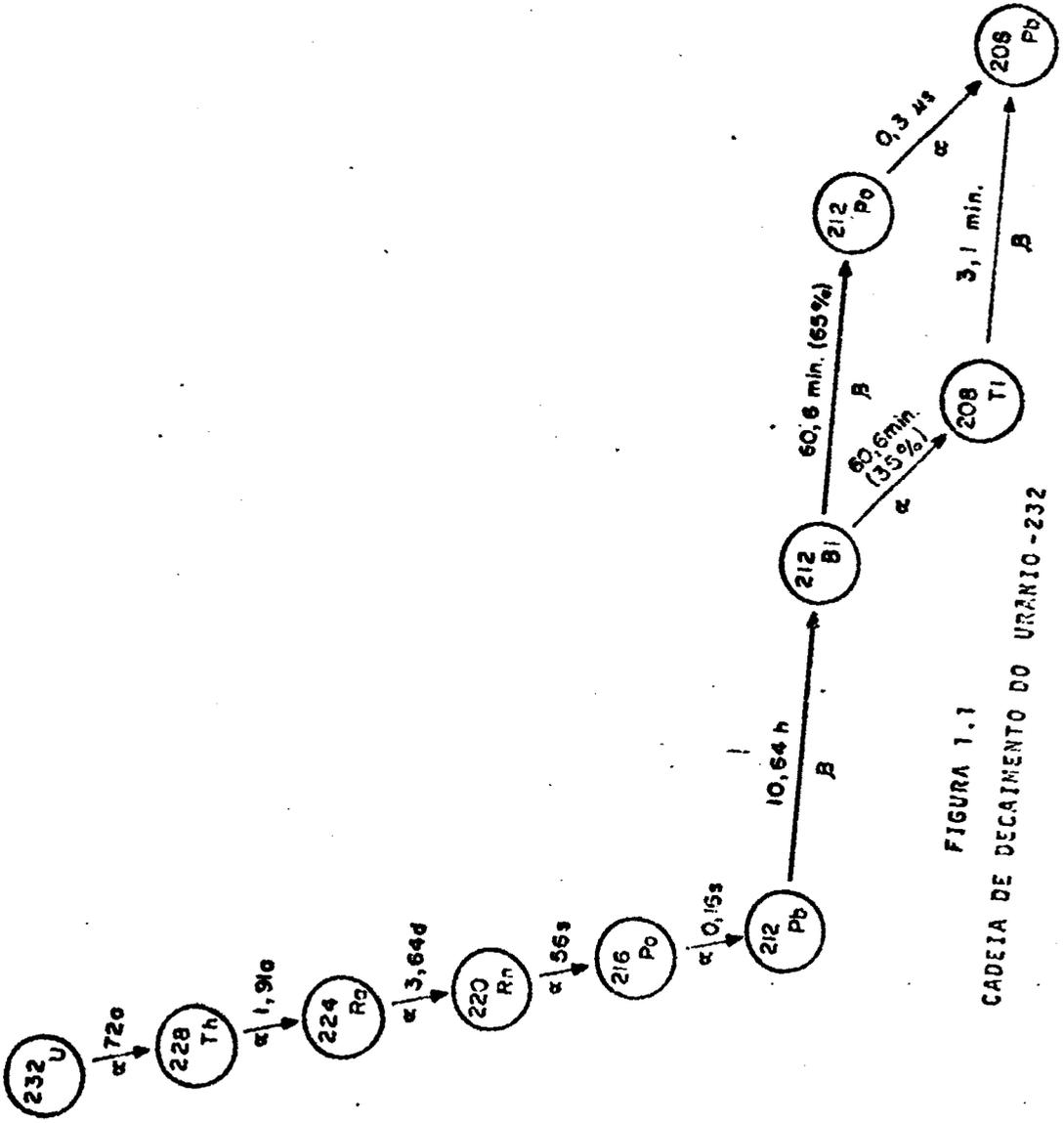


FIGURA 1.1  
CADEIA DE DECAIMENTO DO URANIO-232

partes que possam complicar a operação do dissolvedor [12].

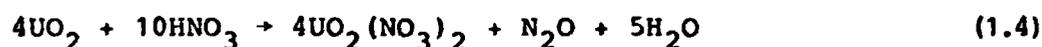
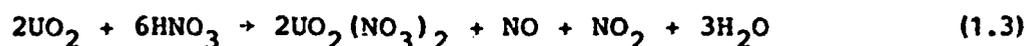
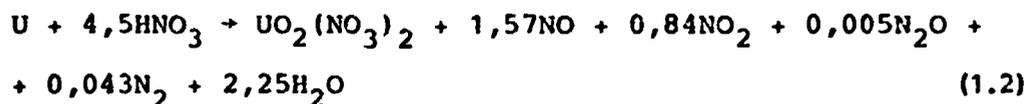
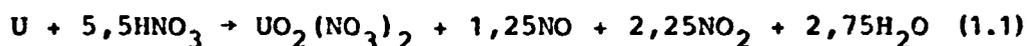
Para reter os produtos de fissão e evitar contaminação do fluido refrigerante, todos os combustíveis nucleares são providos de um revestimento, que é geralmente de alumínio, aço inoxidável ou Zircaloy, para os reatores resfriados a água. Em princípio, esse revestimento deve ser separado do material combustível a ser tratado, de modo a não dificultar as operações de separação e purificação desse material. O desencapamento dos combustíveis nucleares, como etapa anterior à dissolução química, pode ser feito por um dos seguintes métodos: remoção mecânica do revestimento por serragem, cisalhamento, moagem ou quebra (p.ex.: processos "shear-leach" e "grind-leach"); remoção química do revestimento (p.ex.: processo DAREX). Pode ser feita também uma dissolução conjunta revestimento-combustível (processos ZIRFLEX e SULFEX). Os processos de separação prévia do revestimento, mecânicos ou químicos, foram largamente utilizados nas primeiras usinas de reprocessamento. Os processos mecânicos exigem equipamentos sofisticados e os processos químicos proporcionaram resultados satisfatórios apenas em alguns casos, devido à perda de material combustível durante o desencapamento e à grande quantidade de rejeitos líquidos gerados, que precisavam ser corretamente acondicionados.

O procedimento de "corte-lixiviação", onde se dissolve seletivamente o material nuclear, mantendo intacta a parte externa, é muito utilizado atualmente, quando o revestimento é insolúvel no agente de dissolução do combustível. Neste caso, após a retirada das extremidades, as varetas do elemento combustível são cortadas em pedaços em torno de 5 cm, procedendo-se em

seguida à lixiviação do material nuclear. Elimina-se assim a etapa de desencapamento, simplificando o manuseio e reduzindo a quantidade de rejeitos líquidos.

Uma vez liberado do revestimento, ou simplesmente cortado em pequenos pedaços, o combustível é encaminhado para a dissolução. Essa etapa consiste basicamente em solubilizar o material combustível em um dissolvente adequado, catalisado ou não, preparando-o para alimentar as etapas posteriores de separação e purificação dos materiais desejados. O agente de dissolução normalmente empregado é o ácido nítrico em concentrações altas. As soluções nítricas resultantes podem alimentar diretamente a extração por solvente, após um ajuste do estado de oxidação, da concentração e da acidez, já que os nitratos de urânio, plutônio e tório são solúveis em fosfato de tributila (TEP), solvente orgânico largamente utilizado no reprocessamento de combustíveis irradiados. Se outro agente dissolvente for usado no lugar do ácido nítrico, a solução-produto deverá depois ser convertida para uma solução nítrica, complicando o processamento. Além disso, o tratamento e a disposição de rejeitos na forma de nitratos são bem mais simples que para sulfatos e halogênios.

Os combustíveis de urânio são dissolvidos em ácido nítrico em ebulição, com concentração variando de 8 a 13M. A velocidade de reação aumenta com a concentração inicial do ácido [13,14]. Algumas reações de dissolução do urânio metálico e do óxido de urânio em ácido nítrico são:

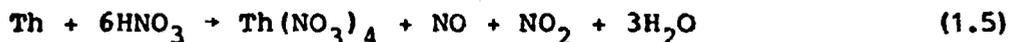


Uma economia de ácido nítrico pode ser conseguida pela oxidação dos óxidos de nitrogênio, pela injeção de oxigênio ou ar, seguida de absorção em água, para formar o ácido a ser reutilizado.

A dissolução do urânio em ácido nítrico é fortemente exotérmica, o que contribui para o curso da reação. Os dissolventes são geralmente providos de serpentinas ou camisas de resfriamento, para balancear o calor próprio da reação com a temperatura adequada para o processo.

Também os combustíveis de tório são dissolvidos em ácido nítrico. No entanto, as taxas de dissolução são bastante baixas, mesmo para altas concentrações e à temperatura de ebulição. Assim, a taxa de dissolução de tório metálico em ácido nítrico 12M é cerca de 1000 vezes menor do que para o urânio, nas mesmas condições. A adição de pequenas quantidades de ácido fluorídrico eleva essa taxa em até 10 mil vezes [15]. O fluoreto atua como catalisador de reação, produzindo taxas de dissolução adequadas aos procedimentos industriais.

Para tório metálico e óxido de tório, a estequiometria das reações é dada pelas equações:



A solução dissolvente é adicionado ainda o nitrato de alumínio, com a função de complexar o excesso de íons fluoreto disponível no início da reação, reduzindo assim a corrosão causada por estes nos equipamentos, normalmente construídos em aço inoxidável.

Uma vez completada a dissolução, a solução resultante é destinada à etapa de separação e purificação dos elementos de interesse, normalmente feita por extração por solvente, utilizando-se como agente extrator uma solução de fosfato de tributíla em um diluente orgânico alifático (mais comumente dodecano, querosene ou Varsol). Antes porém, a solução proveniente da dissolução deve passar por uma etapa de ajuste às condições requeridas pelo processo de extração por solvente a ser utilizado, segundo as características do combustível a ser reprocessado. São aí ajustadas as concentrações dos metais pesados, o seu estado de oxidação e a acidez da solução. No caso de reprocessamento de combustíveis de urânio, o plutônio é todo oxidado para a forma  $\text{Pu}^{4+}$ , que é extraível pelo fosfato de tributíla; o urânio deve permanecer no estado  $\text{U}^{6+}$ .

Para combustíveis a base de tório, a alimentação da extração por solvente pode exigir uma solução ácida ou deficien

te em ácido. Denomina-se deficiência de acidez à situação em que não apenas o excesso de ácido nítrico presente após a dissolução é retirado, mas também parte do ácido produzido pela hidrólise dos sais de metais pesados, resultando em  $\text{Th}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{4-x}$ , onde  $x$  é o número de moles de  $\text{NO}_3^-$  subtraídos por mol de nitrato de tório. As técnicas mais utilizadas para se conseguir este objetivo são: evaporação a  $165^\circ\text{C}$  [16]; evaporação a  $135^\circ\text{C}$ , seguida de remoção do ácido residual com auxílio de arraste por vapor [17].

Durante a evaporação, ou em uma etapa seguinte de digestão por algumas horas, parte do complexo rutênio-nitrosila é destruído, sendo o rutênio liberado na forma de  $\text{RuO}_4$  volátil. O rutênio pode ser removido também pela adição de um oxidante forte, tais como o ozônio e o permanganato de sódio. O dióxido de manganês resultante da decomposição do  $\text{MnO}_4^-$  tem uma grande afinidade pelo nióbio e pelo zircônio, que são então adsorvidos e carregados [12]. Sartori e colaboradores [18] relatam testes de laboratório, utilizando soluções simuladas da dissolução de combustíveis de tório, em que conseguiram uma descontaminação de 97% do zircônio e 98% do nióbio, além de 93% do rutênio e 17% do cério. A opção pela realização de uma pré-descontaminação, durante o ajuste da alimentação, tem no entanto o inconveniente de exigir uma etapa de separação sólido-líquido, o que envolveria perda de metais pesados e dispêndio de tempo.

Segundo Kúchler e outros [19] pode também ocorrer precipitação de zircônio durante a preparação da solução deficiente em ácido, que não seria observada na preparação da solução de alimentação ácida. Contraditoriamente, Schröder [20] relata pre

cipitação de zircônio durante o ajuste de uma solução ácida ( $\text{HNO}_3$  1M).

Os processos mais importantes para o reprocessamento de combustíveis de urânio e de tório são o PUREX e o THOREX. O primeiro se destina à recuperação e purificação do urânio e do plutônio presentes em combustíveis irradiados de urânio metálico, óxido de urânio e ligas de urânio. O segundo se presta à recuperação e purificação do tório e do urânio existentes em combustíveis de tório e óxido de tório. Ambos têm como característica básica a extração dos materiais combustíveis pelo fosfato de tributila (TBP), a partir de uma solução aquosa de nitratos, em uma primeira etapa, permanecendo os produtos de fissão na fase aquosa. O TBP apresenta todos os requisitos indispensáveis a um bom agente de extração, quais sejam a estabilidade química, a seletividade para actinídeos, a boa resistência à radiação e o baixo custo. Seguem-se à primeira etapa de extração as re-extrações consecutivas do plutônio e do urânio, ou do tório e do urânio, e as etapas auxiliares de purificação (coluna de sílica-gel, coluna de troca iônica, etc.), que constituem o chamado "tail-end".

O processo THOREX foi desenvolvido nos Estados Unidos no início dos anos 50, tendo sido descrito por Gresky e outros [21]. Utiliza para alimentação da etapa de descontaminação uma solução deficiente em ácido, já que nessa condição fica reduzida a extração dos produtos de fissão hidrolisados zircônio, níbio, protactínio e rutênio [22]. O processo original empregava como agente salino o nitrato de alumínio, o que resultava numa grande quantidade de rejeitos de alto nível de atividade, uma

vez que esse sal é eliminado juntamente com os produtos de fissão. Posteriormente, o nitrato de alumínio foi substituído pelo ácido nítrico no chamado THOREX ácido, reduzindo o volume do rejeito aquoso concentrado para cerca de apenas um décimo do anterior e obtendo uma descontaminação no mínimo tão alta quanto no processo original [17,22].

A Hoechst, em cooperação com o Kernforschungsanlage Jülich GmbH - KFA, otimizou o processo THOREX ácido, adequando-o ao reprocessamento de elementos combustíveis de HTGR fortemente irradiados, contendo teores de urânio de até 20%. Foi proposto um processo THOREX de dois ciclos: o primeiro ciclo utiliza uma solução de alimentação ácida ( $\text{HNO}_3$  1M), efetuando uma primeira descontaminação. Depois de separada a maior parte dos produtos de fissão nesse primeiro ciclo, uma alimentação deficiente em ácido é usada num segundo ciclo para alcançar os fatores de descontaminação necessários, sem que se formem durante a sua preparação os indesejáveis precipitados de sais de zircônio [23].

Os rejeitos radioativos gerados no reprocessamento de combustíveis nucleares são dirigidos à etapa de tratamento de rejeitos. Constituem-se basicamente de partes sólidas ativadas (material de revestimento, por exemplo), soluções resultantes dos tratamentos químicos (rejeitos líquidos de alta, média e baixa atividades), materiais impregnados com substâncias radioativas (equipamentos substituídos, luvas, etc.) e gases. Sempre que possível, os rejeitos devem ser transformados em sólidos, cujas características permitem um maior controle de atividade, maior facilidade de armazenagem e menor risco de contaminação ambiental, entre outras vantagens.

### 1.3 Objetivos e Apresentação do Trabalho

A inexistência de instalações de reprocessamento de tório em grande escala tem sido uma grande barreira para o pleno desenvolvimento do ciclo do tório [6,8]. Muito trabalho já foi realizado e a literatura é vasta no que diz respeito ao desenvolvimento de processos de recuperação de tório e urânio, a partir de combustíveis irradiados. Destaca-se o processo THOREX de extração por solvente, que apresenta uma seqüência semelhante à do processo PUREX, largamente utilizado nas usinas de reprocessamento de urânio e plutônio. Esse processo apareceu em escala de laboratório nos primeiros anos da década de 50, nas instituições americanas Oak Ridge National Laboratory (ORNL) e Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL). Já em 1955 estava montada a usina piloto THOREX do ORNL, para demonstrar a recuperação do tório e do urânio-233 [24]. Em 1966, as usinas Savannah River Plant e Hanford, nos Estados Unidos, também realizaram campanhas para recuperar urânio-233 de combustíveis irradiados de tório. Nesses casos, instalações já existentes, originalmente projetadas para recuperação de plutônio de combustíveis de urânio pelo processo PUREX, foram adaptadas para o processo THOREX, com pleno sucesso [25].

Também a Itália desenvolveu esforços destinados a demonstrar a tecnologia de reprocessamento de combustíveis nucleares contendo tório. Construiu a usina ITREC, em Rotondella, que começou a operar em 1971, com uma capacidade de 15 kg/dia de óxido misto de tório e urânio [26]. Já a República Federal da Alemanha construiu a usina piloto JUPITER (JUelich PIlot Plant for

Thorium Element Reprocessing), com o objetivo de desenvolver a tecnologia básica de recuperação de urânio e tório de combustíveis HTGR e demonstrar a exeqüibilidade técnica desses combustíveis.

Os elementos combustíveis constituídos de óxidos revestidos com Zircaloy-4 são hoje largamente empregados em reatores a água pressurizada e pretende-se que o combustível de tório a ser utilizado em PWRs seja do mesmo tipo. Embora a recuperação dos materiais de valor em combustíveis contendo tório seja bastante promissora, resta ainda comprovar inequivocamente essa viabilidade para combustíveis de óxidos mistos de tório e urânio, revestidos com Zircaloy-4. As principais dúvidas a serem esclarecidas estão ligadas às dificuldades trazidas pela presença do Zircaloy-4, tanto no processo de dissolução, quanto no de extração por solvente. Um problema próprio do reprocessamento desse combustível é a dissolução parcial do revestimento, quando se utiliza a alternativa de corte-lixiviação no "head-end". O zircônio presente na dissolução diminui a velocidade da reação e na extração por solvente participa de complexos com os produtos de degradação hidrolítica e/ou radiolítica do fosfato de tributílica. Esses complexos se acumulam nas tubulações e nos equipamentos, em formações lodosas comumente chamadas de "cruds", prejudicando o desempenho.

Também não está completamente desenvolvido um processo para recuperação do plutônio, quando presente em combustíveis irradiados a base de tório, embora um processo denominado PLUTHO (PLutonium-Uranium-THorium) já tenha sido citado por Kaiser e

Wolf [27], e McLean [28] tenha descrito um processo para combustíveis irradiados de reatores do tipo CANDU.

Esforços vem sendo desenvolvidos para dominar o processo para recuperar tório e urânio de combustível de tório e responder às questões acerca do reprocessamento de óxido de tório e urânio revestido com Zircaloy-4. Estuda-se aqui especificamente a etapa de dissolução química desse material, isto é, a sua solubilização, colocando-o numa forma própria para as etapas posteriores de separação e purificação dos elementos de interesse. O trabalho realizado é de caráter básico e visa conhecer o comportamento do sistema químico envolvido e determinar os parâmetros mais importantes do processo.

O trabalho experimental realizado é apresentado no Capítulo 4 e foi dividido em duas partes, conforme o material utilizado: óxido de tório pulverizado ou pastilhas de  $(Th, 5\%U)O_2$ . O objetivo fundamental da primeira parte foi conhecer a influência das concentrações dos componentes da solução dissolvente (ácido nítrico, ácido fluorídrico e nitrato de alumínio) na velocidade da reação. O material empregado nos testes foi o óxido de tório pulverizado, puro, oriundo da decomposição térmica do oxalato. A razão dessa escolha é que este era o único material disponível na época do início dos trabalhos. Considerou-se que a utilização deste material, apesar de ser bem diferente do combustível irradiado, possibilitaria a consecução dos objetivos. Segundo Hutton [29], justifica-se a concentração de esforços no estudo da reação de dissolução do óxido de tório, uma vez que esta é a etapa lenta da dissolução de óxido misto de tório e urânio em ácido nítrico-ácido fluorídrico. A maior difi

culdade estaria, como se verificou, na comparação dos dados obtidos com os disponíveis na literatura.

A segunda parte teve por objetivos principais verificar o comportamento da dissolução de pastilhas sinterizadas de óxido misto de tório e urânio, comparar os resultados para diferentes pastilhas entre si e com dados encontrados na literatura. Foram dissolvidas pastilhas com diferentes densidades e microestruturas, fabricadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - NUCLEBRÁS, em seu programa de pesquisa para fabricação de pastilhas de  $(Th,5\%U)O_2$  e controle de qualidade.

Apresenta-se nos Capítulos 2 e 3 uma ampla compilação bibliográfica, onde se reuniram as informações mais importantes para a dissolução do óxido misto de urânio e tório. Observa-se que os dados apresentados por diversos pesquisadores são, muitas vezes, discrepantes entre si, significando que uma fase de experimentação em laboratório ainda se faz essencial para o bom conhecimento do sistema químico envolvido e o estabelecimento de condições adequadas para a reação.

## 2. ASPECTOS DE FÍSICO-QUÍMICA DO SISTEMA $\text{ThO}_2/\text{HNO}_3\text{-HF}$

### 2.1 O Sistema Químico Envolvido

A reação de dissolução do óxido de tório em ácido nítrico ocorre, teoricamente, segundo a estequiometria



Na ausência de ácido fluorídrico, ou de outra fonte de íons fluoreto, a reação é extremamente lenta, de tal modo que não se presta à utilização industrial no reprocessamento de combustíveis nucleares a base de tório. A presença de pequena quantidade de íons fluoreto provoca um aumento muito significativo na velocidade da reação, elevando-a em até 10 mil vezes em relação à taxa inicial de reação na ausência de fluoreto [15]. A Tabela 2.1 mostra que o emprego de outras soluções dissolventes, a não ser a solução THOREX (ácido nítrico, ácido fluorídrico e nitrato de alumínio), não resulta em velocidades de dissolução adequadas.

O sistema químico  $\text{ThO}_2/\text{HNO}_3\text{-HF}$ , aparentemente simples, se revela na verdade bastante complexo. Uma compreensão mais precisa do seu comportamento macroscópico requer uma análise do que se passa microscopicamente. Sem se ater a detalhes da físico-química do sistema envolvido, procura-se condensar neste item informações importantes à interpretação de observações experimentais.

Tabela 2.1 - Taxas de Dissolução de Pastilhas Sinterizadas de  $\text{ThO}_2$  96% -  $\text{UO}_2$  4%, para Vários Dissolventes [35]

DISSOLVENTE	TEMPERATURA ( $^{\circ}\text{C}$ )	TEMPO (min)	TAXA* ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 4M	Ebulição	2	0,034
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 6M		2	0,040
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 6M		180	0,026
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 6M - NaF 0,04M		180	0,041
$\text{HNO}_3$ 3M		2	0,17
$\text{HNO}_3$ 10M		2	0,14
$\text{HNO}_3$ 13M		2	0,09
$\text{HNO}_3$ 15,8M		2	0,20
HF 2M	90 - 95	2	0,60
HF 5M		2	0,23
HF 9M		2	0,24
HF 12M		2	0,18
HCl 2M - $\text{HNO}_3$ 5M	Ebulição	2	0,060
HCl 2M - $\text{HNO}_3$ 5M		180	0,060
HCl 9M - $\text{HNO}_3$ 4M		180	0,014
HCl 4M - $\text{HNO}_3$ 12M		180	0,031
$\text{HNO}_3$ 13M - NaF 0,04M	90 - 95	2	1,62
$\text{HNO}_3$ 13M - NaF 0,04M		180	3,9
$\text{HNO}_3$ 13M - NaF 0,04M	Ebulição	180	5,7

\* - A área superficial muda com o tempo, de forma que as taxas somente são comparáveis para o mesmo tempo.

### 2.1.1 Espécies Químicas em Solução

Embora o ácido nítrico seja um eletrólito forte, sua dissociação é incompleta em soluções concentradas ou moderadamente concentradas, como as normalmente usadas na dissolução de dióxido de tório. As espécies predominantes para soluções até ~18M são  $H^+$ ,  $NO_3^-$  e  $HNO_3$  monomérico não-dissociado. Já para concentrações maiores, a solução contém poucos prótons hidratados e misturas de monômeros não-dissociados, dímeros e, possivelmente, polímeros maiores [30]. O grau de dissociação calculado por Hood e Reilly [30] decresce de  $\alpha = 0,958$  para  $HNO_3$  2M, até  $\alpha = 0,151$  para  $HNO_3$  16M, sempre a  $25^\circ C$ . Ainda segundo estes mesmos autores, Krawetz mostrou que o grau de dissociação para  $HNO_3$  22-23M é de apenas 0,01, crescendo ligeiramente para concentrações maiores.

O aumento da temperatura provoca uma diminuição do grau de dissociação [30,31], que passa de  $\alpha = 0,445$  a  $0^\circ C$  para  $\alpha = 0,318$  a  $70^\circ C$ , para  $HNO_3$  12 M.

Há uma concordância geral de que soluções aquosas de ácido fluorídrico podem conter as seguintes espécies químicas:  $HF$ ,  $H^+$ ,  $F^-$  e  $HF_2^-$ . Pourbaix (apud Takeuchi e outros [32]) afirma que no sistema ácido fluorídrico-água altamente ácido, isto é,  $pH \leq 0,5$ , a solução contém aproximadamente 90% de ácido fluorídrico não-dissociado, sendo o restante predominantemente  $HF_2^-$ .

Segundo Broene e De Vries [33], a constante de ionização do ácido fluorídrico a  $35^\circ C$ , conforme a reação



é  $K_1 = 5,64 \times 10^{-4}$ , diminuindo com o aumento da temperatura. Já para a reação



a constante é  $K_2 = 4,32$ , também a  $35^\circ\text{C}$ , sendo mais ou menos constante no intervalo de 15 a  $35^\circ\text{C}$ . A primeira constante indica que as concentrações de  $\text{F}^-$  e de  $\text{H}^+$ , oriundas da dissociação do ácido fluorídrico, são muito pequenas. A dissociação é ainda grandemente desfavorecida pela concentração hidrogeniônica na solução THOREX, proveniente da ionização do ácido nítrico. A segunda constante indica que os íons fluoreto tendem a reagir com o ácido fluorídrico não ionizado, formando  $\text{HF}_2^-$ . Assim, a concentração de  $\text{F}^-$  em soluções de ácido nítrico-ácido fluorídrico é muito pequena.

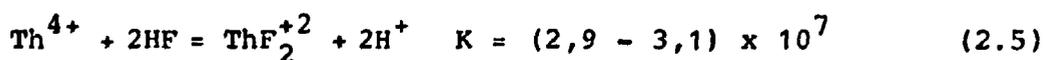
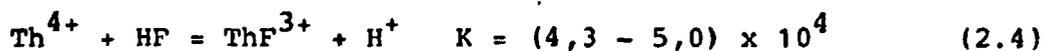
O fato de sais serem utilizados como fonte de fluoreto não significa que este existirá na solução em forma iônica. A alta concentração hidrogeniônica fará a reação (2.2) tender no sentido da formação de ácido fluorídrico, consumindo o  $\text{F}^-$  proveniente do sal adicionado.

Os coeficientes de atividade do ácido fluorídrico em solução decrescem com o aumento da sua concentração total e com o aumento da temperatura [33]. Em trabalho apresentado por Vdovenko e outros [34], é digno de nota o repentino aumento do coeficiente de atividade do ácido fluorídrico, devido ao aumento da concentração de ácido nítrico. Esse efeito seria causado apenas pelo aumento da solubilidade do ácido fluorídrico e está em concordância com a intensificação da reatividade de soluções ácido nítrico-ácido fluorídrico, manifestada na dissolução de metais.

### 2.1.2 Complexação do Íon Fluoreto pelo $\text{Th}^{4+}$

Com o avanço da reação de dissolução, aumenta a concentração do íon tório na solução. Muitos autores [35-39] afirmaram que esse íon complexa o íon fluoreto, reduzindo a quantidade deste disponível para a reação. Essa seria, aliás, uma das razões da diminuição acentuada da taxa de reação com o decorrer da dissolução.

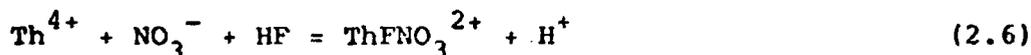
As constantes de equilíbrio para as reações de complexação do fluoreto pelo tório, determinadas por diferentes autores, são as seguintes:



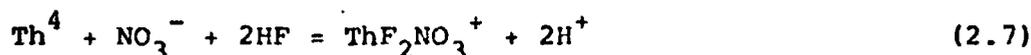
Os valores das constantes acima indicam que a reação é favorecida no sentido da formação dos produtos. Ainda, o aumento da concentração de nitrato de tório e a redução da concentração hidrogeniônica fazem a reação tender para a formação dos complexos, consumindo ácido fluorídrico.

Em contrário a todas as observações anteriores, Shying e colaboradores [40] concluíram em seus trabalhos que não ocorre complexação do fluoreto pelo tório em extensão significativa. No entanto, no mesmo trabalho, os autores se contradizem ao afirmar que a redução da taxa de dissolução com o correr do processo seria uma consequência da complexação do fluoreto pelo tório e do decréscimo da adsorção do fluoreto na superfície do óxido de tório.

Segundo Day e Stoughton [41], há evidências da formação de complexos mistos tório-fluoreto-nitrato:



com  $K = 2 \times 10^4$ , e



com  $K = 8 \times 10^4$ .

Assim, parece não haver dúvida de que o íon tório complexa o íon fluoreto, mesmo em meio altamente ácido, reduzindo a concentração do catalisador disponível para a reação.

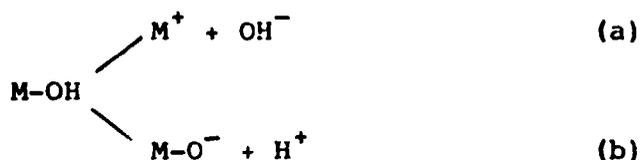
### 2.1.3 Adsorção de Íons na Superfície do Óxido de Tório

Na superfície do sólido ocorrem reações heterogêneas sólido-líquido implicando necessariamente na existência de uma etapa de adsorção de espécies reagentes presentes no meio fluido e de uma etapa de dessorção dos produtos.

O óxido de tório, tal qual óxidos de outros metais te trivalentes, apresenta características anfóteras, podendo atuar como trocador aniônico ou catiônico, dependendo do pH do meio circundante [42].

A presença de grupos hidroxila na superfície do óxido de tório, resultante da adsorção de água, é bem conhecida e já foi comprovada por diferentes métodos [40,43,44]. Considerando esses grupos hidroxila ligados a um átomo metálico com propriedades anfóteras, então é claro que podem ocorrer ionizações

por um dos dois caminhos seguintes:



O caso (a), que seria favorecido por um pH baixo, levaria à troca aniônica, enquanto que em um pH alto ocorreria o caso (b), levando à troca catiônica.

Assim, na reação em solução ácida

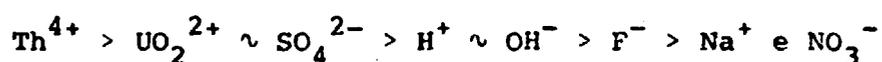


se a afinidade do íon metálico pelo  $\text{X}^-$  for consideravelmente maior que pelo  $\text{OH}^-$ , isto é, se  $K_2$  for grande, então a quase completa remoção de  $\text{M}^+$  poderá bastar para superar o normalmente baixo grau de ionização do M-OH. Amphlett e outros [43] mostraram que quanto menor o pH, maior será a quantidade de ânions trocados pela superfície.

Envolvida em solução de ácido nítrico 13M - ácido fluorídrico 0,05M, a superfície do óxido de tório adsorve rapidamente o íon fluoreto, supostamente pelo mecanismo acima descrito. O fato de o fluoreto não ser adsorvido pelo óxido de tório quando em solução alcalina parece apoiar a hipótese desse mecanismo. As análises feitas por Shying e colaboradores [40] sugerem que a quantidade de fluoreto adsorvido da solução circundante é proporcional ao tamanho da amostra sólida. Conseqüentemente, a sua concentração na superfície é aproximadamente a mesma para amostras de diferentes tamanhos. No mesmo trabalho, aqueles

autores mostraram também que a curva de adsorção do fluoreto na superfície é independente da sua concentração na solução.

Interessante é observar que o ânion nitrato ou não é adsorvido pelo óxido de tório, como constataram Sowden e Francis [45], ou é pouco adsorvido, como encontraram Douglas e Burden [46]. Esses últimos autores estabeleceram que a adsorção de íons se dá conforme a seguinte ordem de preferência:



Isto é, o íon nitrato é menos adsorvido que os íons fluoreto e sulfato. O sulfato, por sua vez, é mais fortemente adsorvido que o fluoreto, catalisador da reação de dissolução de óxido de tório em ácido nítrico. Esses autores determinaram também que o  $\text{H}^+$  é preferencialmente adsorvido pelo óxido de tório em soluções nítricas.

Diferentes trabalhos já realizados sobre a adsorção de íons na superfície do óxido de tório apresentam diferentes conclusões na interpretação dos resultados. Alguns entendem que as curvas de adsorção de íons se comportam conforme isotermas de adsorção de Langmuir [46,47]; outros indicam desvios significativos da lei de Langmuir, sendo que tais desvios são mais marcantes para concentrações mais altas [45]. A teoria de Langmuir é uma das primeiras e mais simples para interpretação de dados de adsorção de espécies químicas em superfícies. Esta teoria impõe as seguintes condições ideais: superfícies completamente lisas e com capacidade de adsorção uniforme e formação de uma camada adsorvida de espessura monomolecular.

## 2.2 Mecanismos Propostos para a Reação

O manuseio e o tratamento de combustíveis nucleares pressupõem, em geral, uma segurança acurada, a fim de evitar exposição de pessoal e do meio ambiente às radiações, e mesmo para prevenção de acidentes por criticalidade.

A etapa de dissolução obedece aos mesmos princípios : os equipamentos devem ser blindados e controlados a distância ; os gases liberados, contendo iodo, criptônio e xenônio radioativos, devem receber tratamento especial; o acúmulo de material no dissolvedor deve ser evitado; um controle preciso da temperatura deve ser estabelecido. Isso implica na exigência de um conhecimento adequado do que se passa no dissolvedor, isto é, da cinética e do mecanismo da reação de dissolução.

Estudos criteriosos de cinética química são em geral bastante trabalhosos e demorados. Além da obtenção de dados experimentais, deve-se também escolher um modelo teórico adequado para a interpretação do fenômeno em estudo. No caso de reações complexas em sistemas heterogêneos, os modelos existentes nem sempre são satisfatórios, trazendo dificuldades na compreensão dos fenômenos e, portanto, na proposição de mecanismos para a reação química.

Existem poucos estudos que procuram apresentar de forma mais completa o mecanismo da reação de dissolução do óxido de tório em ácido nítrico, catalisada pelo íon fluoreto. A dificuldade de interpretação dos dados experimentais, causada pela presença de múltiplos fatores em interação, levou vários pesquisadores a apresentar aproximações numéricas para as curvas

de dissolução, de modo a obter uma idéia do comportamento do sistema frente às diversas variáveis [15,37,48,49]. Tais aproximações muitas vezes reproduzem razoavelmente bem os dados experimentais, nos intervalos de concentração e temperatura para os quais foram deduzidas. Não permitem, no entanto, extrapolação e não fornecem quaisquer informações adicionais para uma compreensão mais profunda do mecanismo da reação. E, de um modo geral, quanto mais se souber sobre como ocorre uma reação química, maior segurança haverá no projeto de reatores químicos e no controle de processos.

O mecanismo de dissolução do óxido de tório tem características do mecanismo das reações catalíticas em superfícies. A adsorção dos reagentes, a reação química na superfície e a desorção dos produtos, além dos processos de difusão associados, são comuns a ambos. Entretanto, a dissolução é consideravelmente mais complexa: a própria superfície vai sendo decomposta com o decorrer da reação, o produto desorvido é um complexo de tório e a superfície recém-liberada reage de forma a dar continuidade ao processo. E ainda, a dissolução do óxido de tório é uma reação heterogênea catalisada por um íon presente na solução. Não se coloca, portanto, nem entre as reações catalisadas por superfícies, nem entre as reações de catálise ácido-base, exclusivamente estudadas para sistemas homogêneos, para as quais já existem modelos teóricos desenvolvidos.

Takeuchi e colaboradores [32] e Shying e colaboradores [50] desenvolveram estudos visando apresentar mecanismos para a reação de dissolução do óxido de tório em ácido nítrico-ácido fluorídrico. Esses pesquisadores propõem mecanismos com base em

dados experimentais e equações empíricas de velocidade por eles mesmos obtidas. Foram considerados os efeitos da temperatura e das concentrações de ácido nítrico e de ácido fluorídrico. Outros fatores, como as concentrações de nitratos de alumínio e de tório na solução, não foram considerados.

A seguir se apresenta, de forma sintética, os mecanismos propostos por esses autores. Alguns esclarecimentos, em particular sobre aspectos básicos da teoria de cinética das reações químicas, foram acrescentados para maior facilidade de compreensão dos argumentos por eles utilizados.

### 2.2.1 Mecanismo Proposto por Takeuchi e Colaboradores [32]

Esses autores encontraram a seguinte equação empírica para a taxa de reação de dissolução do óxido de tório em concentrações de ácido nítrico menores que 6,0N e de ácido fluorídrico menores que 0,035N, em temperaturas de 50 a 70°C:

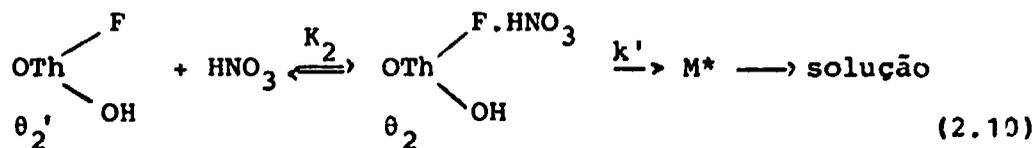
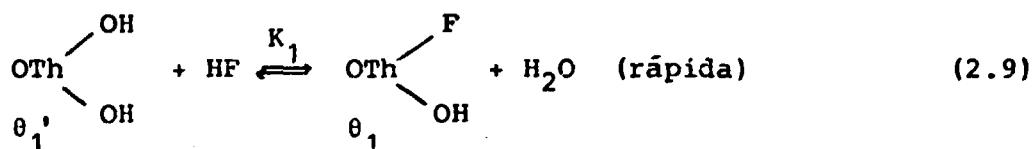
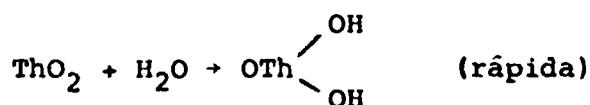
$$r = k \cdot \frac{K_1 [\text{HF}]_{\text{tot}}}{1 + K_1 [\text{HF}]_{\text{tot}}} \cdot \frac{K_2 [\text{HNO}_3]}{1 + K_2 [\text{HNO}_3]} \quad (2.8)$$

onde:  $[\text{HF}]_{\text{tot}}$  é a concentração total de ácido fluorídrico,  
 $[\text{HNO}_3]$  é a concentração de ácido nítrico não-dissociado,  
 $K_1$  e  $K_2$  são constantes empíricas independentes das concentrações,  
 $k$  é uma constante dependente apenas da temperatura.

Foi considerado que a maior parte do ácido fluorídri

co presente na solução está sob a forma não-dissociada, como discutido no item 2.1.1, e a sua concentração total foi usada na expressão da velocidade da reação. Foi também utilizada a concentração de ácido nítrico não dissociado, uma vez que os dados experimentais não podem ser interpretados com o auxílio das concentrações de  $H^+$  ou de  $NO_3^-$ .

Um mecanismo consistente com a expressão (2.8) é:



onde  $\theta_1$  é a fração da superfície coberta pelo íon fluoreto,

$\theta_1'$  é a fração da superfície não coberta pelo íon fluoreto,

$\theta_2$  é a fração da superfície fluoretada coberta por  $HNO_3$  molecular,

$\theta_2'$  é a fração da superfície fluoretada não coberta por  $HNO_3$ , e

$M^*$  é o complexo ativado.

Desse modo  $\theta_1 + \theta_1' = 1$  e  $\theta_2 + \theta_2' = \theta_1$ . A constante de equilí

Equilíbrio  $K_1$  da equação (2.9) é:

$$K_1 = \frac{\theta_1}{\theta_1' [\text{HF}]_{\text{tot}}}$$

Substituindo  $\theta_1'$  e rearranjando:

$$\theta_1 = \frac{K_1 [\text{HF}]_{\text{tot}}}{1 + K_1 [\text{HF}]_{\text{tot}}}$$

A constante de equilíbrio  $K_2$  da equação (2.10) é:

$$K_2 = \frac{\theta_2}{\theta_2' [\text{HNO}_3]}$$

Substituindo  $\theta_2'$  e rearranjando:

$$\theta_2 = \theta_1 \cdot \frac{K_2 [\text{HNO}_3]}{1 + K_2 [\text{HNO}_3]}$$

E, portanto,

$$\theta_2 = \frac{K_1 [\text{HF}]_{\text{tot}}}{1 + K_1 [\text{HF}]_{\text{tot}}} \cdot \frac{K_2 [\text{HNO}_3]}{1 + K_2 [\text{HNO}_3]} \quad (2.11)$$

De acordo com a teoria do estado de transição, a velocidade de formação do composto intermediário  $M^*$  é suficientemente grande para que, a cada instante, ele esteja presente na concentração de equilíbrio, não interessando a sua origem. Ou seja: a etapa de sua decomposição é a determinante da velocidade global da reação. Assim, a velocidade da reação é diretamente pro

porcional à concentração do complexo ativado:

$$r = k_0 [M^*]$$

A concentração do complexo ativado, por sua vez, é proporcional à superfície coberta simultaneamente pelo íon fluoreto e pelo ácido nítrico,  $\theta_2$ . Assim,

$$r = k_0 \cdot k' \theta_2$$

Substituindo  $\theta_2$  pela expressão (2.11), chega-se a:

$$r = k_0 k' \frac{K_1 [\text{HF}]_{\text{tot}}}{1 + K_1 [\text{HF}]_{\text{tot}}} \cdot \frac{K_2 [\text{HNO}_3]}{1 + K_2 [\text{HNO}_3]} \quad (2.12)$$

onde  $k_0$  é uma constante que inclui fatores de conversão, área superficial, rugosidade e constante da lei de Henry;

$k'$  é a constante de velocidade para a reação na superfície, conforme (2.10).

Comparando as equações (2.8) e (2.12), vê-se que elas são exatamente iguais. Se a equação empírica encontrada para a velocidade da reação estiver correta, então o mecanismo proposto será possivelmente o mecanismo da dissolução do óxido de tório. Esse mecanismo só é consistente, no entanto, se a ligação ácido nítrico-ácido fluorídrico for relativamente fraca. Ligações fortes levariam à formação de um complexo estável, perturbando o equilíbrio da equação (2.9). Isso significa que a constante de equilíbrio  $K_2$  deve ser bem menor que  $K_1$ . A experiência confirma a validade do mecanismo proposto, apresentando valores médios de  $K_1$  e  $K_2$  iguais a 176 e 4,51, respectivamente.

Segundo a teoria do estado de transição, a constante de velocidade de uma reação química pode ser expressa como uma função da constante de equilíbrio do complexo ativado,  $K^*$ :

$$k' = \frac{kT}{h} \cdot K^*$$

onde  $k'$  é a constante de velocidade da reação de formação do complexo ativado  $M^*$ ,

$k$  é a constante de Boltzmann, e

$h$  é a constante de Planck.

Exprimindo  $K^*$  em termos da energia livre de Gibbs:

$$k' = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta G^*/RT} = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta H^*/RT + \Delta S^*/R} \quad (2.13)$$

onde  $\Delta H^*$  é a entalpia de ativação, e

$\Delta S^*$  é a entropia de ativação.

Sendo  $k'$  função apenas da temperatura e sabendo-se que  $e^{-\Delta S^*/R}$  é pouco sensível a variações de temperatura, a equação (2.13) pode ser expressa como:

$$k' = K' \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta H^*/RT}$$

Multiplicando esta última expressão por  $k_0$  e tomando o logaritmo decimal, tem-se que:

$$\log \frac{k_0 k'}{T} = - \frac{\Delta H^*}{RT} \cdot \log e + \text{constante}$$

Uma vez que os valores de  $k_0 k'$  podem ser obtidos pela substituição de dados experimentais na expressão (2.12), pode-se obter também o valor de  $\Delta H^*$ , após traçar o gráfico  $\log \frac{k_0 k'}{T}$  versus  $\frac{1}{T}$ .

Observe-se que não existe grande diferença entre os valores da entalpia de ativação  $\Delta H^*$  e da energia de ativação de Arrhenius [51].

O valor encontrado por Takeuchi e colaboradores é  $\Delta H^* = 44$  Joules/mol.

A expressão final apresentada por Takeuchi e colaboradores para a velocidade da reação é:

$$r = 16600 \cdot e^{-10500/RT} \cdot \frac{176[\text{HF}]_{\text{tot}}}{1+176[\text{HF}]_{\text{tot}}} \cdot \frac{4,51[\text{HNO}_3]}{1+4,51[\text{HNO}_3]}$$

sendo  $r$  dado em mg de  $\text{ThO}_2/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ . Essa expressão não significa que  $K_1$  e  $K_2$  sejam independentes da temperatura, mas essa dependência é muito pequena quando comparada com a dependência de  $k_0 k'$ , no intervalo de temperatura considerado.

### 2.2.2 Mecanismo Proposto por Shying e Colaboradores [50]

Shying e colaboradores estudaram a reação de dissolução de óxido de tório em solução de ácido nítrico-ácido fluorídrico nas seguintes condições:

- concentração de ácido nítrico: 2 a 6,5M
- concentração de ácido fluorídrico:  $9,5 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-3}$ M
- temperatura: 25 a 50°C

Encontraram a seguinte equação empírica para descrever o sistema reagente:

$$r = k \cdot a_F \cdot a_H^2 \cdot [\text{F}^-]_S \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2.14)$$

onde  $a_F$  é a atividade do íon fluoreto em solução,  
 $a_H$  é a atividade protônica na solução,  
 $[F^-]_S$  é a concentração do íon fluoreto adsorvido na superfície do óxido de tório, e  
 $E_a$  é a energia de ativação aparente.

A relação entre a atividade protônica e a taxa de dissolução foi encontrada pela inclinação da reta no gráfico de  $\log r$  versus  $\log a_H$ , após corrigido o efeito da atividade do íon fluoreto. Determinou-se o valor 2 para a ordem de reação em relação à atividade protônica.

Tanto o flúor adsorvido na superfície, quanto aquele ainda existente na solução, estão envolvidos no mecanismo da reação, de forma que a variação da concentração de cada uma dessas parcelas atua decisivamente sobre a taxa de dissolução. Dois experimentos sustentam essa afirmação:

- o óxido de tório calcinado adsorve uma quantidade bem menor de flúor que o não calcinado. Isso pode ser verificado na Figura 2.1. A redução do flúor adsorvido é acompanhada por uma redução drástica na taxa de dissolução, indicando que a reação ocorre onde há adsorção de  $F^-$ ;
- o aumento da razão óxido/solvente implica na adsorção de uma quantidade maior de flúor devido ao aumento da área superficial. A redução da taxa de dissolução que acompanha a consequente diminuição da concentração de íon fluoreto na solução, indica que a presença deste é importante no mecanismo da reação.

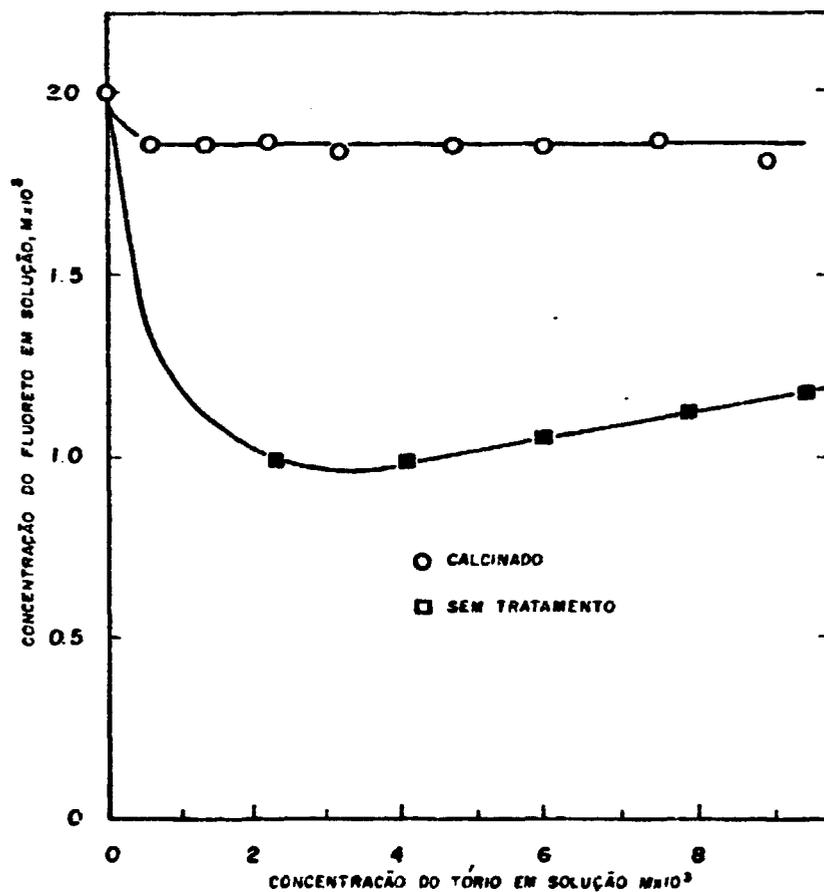


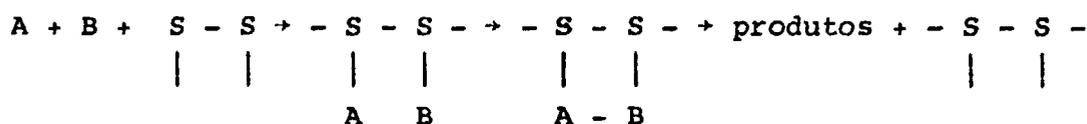
FIGURA 2.1

EFEITO DA CALCINAÇÃO NA ADSORÇÃO DO ÍON FLUORETO [40]  
CONDIÇÕES DE DISSOLUÇÃO:  $\text{HNO}_3$  6,5 M ; HF 0,002 M ;  $t = 25^\circ\text{C}$  ;  
RAZÃO ÓXIDO/SOLVENTE = 10 mg/ml

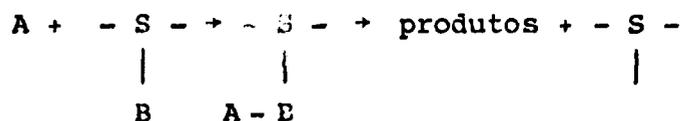
Foi arbitrado o valor 1 para a ordem da reação com respeito à atividade do íon fluoreto, pois este é o único valor consistente com os dados experimentais.

O fato de a reação ser de primeira ordem em relação à atividade do íon fluoreto indica a presença de um mecanismo ou do tipo "Langmuir-Hinshelwood", ou tipo "Rideal".

A teoria de Langmuir, cujas condições-limite foram citadas no item 2.1.3, quando aplicada a reações químicas, recebe o nome de mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Para uma reação entre duas moléculas A e B, catalisada pela superfície, esse mecanismo pode ser representado da seguinte forma:

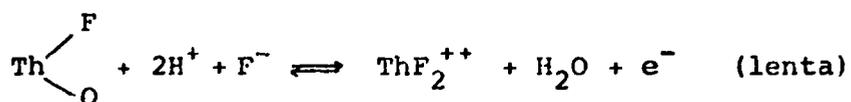
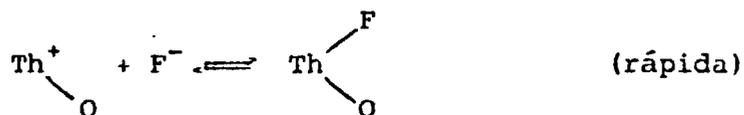
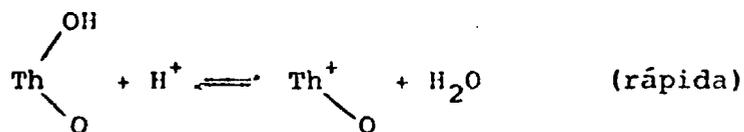


A característica essencial desse processo é que as etapas de adsorção e de reação são bem distintas. Há, entretanto, reações que não se dão segundo esse mecanismo, nas quais um reagente não adsorvido reage com uma outra molécula já adsorvida:

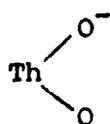


Esse tipo de mecanismo é conhecido como mecanismo de Langmuir-Rideal, sendo menos comum que o anterior.

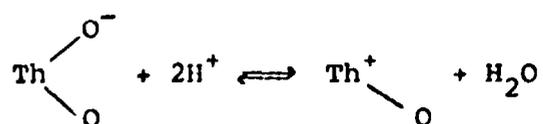
O mecanismo proposto por Shying e outros para a dissolução do óxido de tório, é:



A última etapa proposta acima inclui a dessorção do complexo de fluoreto de tório da superfície. Os dados existentes não permitem a separação desse passo em suas etapas constituintes, pois não se sabe se a reação envolvendo os prótons ocorre na superfície ou na solução. A carga negativa produzida nessa etapa se associa a um oxigênio da superfície produzindo



que reage em solução ácida formando



A nova carga positiva da superfície dá continuidade à reação.

A liberação dos íons fluoreto do complexo com o tório

ocorre segundo a reação:



O fluoreto pode também ser deslocado pelo nitrato.

A energia de ativação aparente, calculada com o auxílio da equação de Arrhenius, é de 75 Joules/mol. Essa ordem de grandeza confirma que a etapa determinante da velocidade de dissolução é a etapa de reação na superfície.

### 2.2.3 Comentários

O conhecimento do mecanismo de uma reação auxilia o contorno de dificuldades práticas e possibilita um projeto mais racional do reator químico e dos equipamentos de controle. Na pesquisa desse mecanismo, chega-se muitas vezes a várias opções, sendo que a decisão por uma ou outra é às vezes impossível. Assim, pode-se ter mais de um mecanismo que se adapte adequadamente aos dados experimentais, sem que se possa dizer qual o verdadeiro. É possível mesmo que nenhum deles o seja, mas o fato de se considerar um ou outro não trará erros apreciáveis. Prefere-se, nesses casos, o mecanismo mais simples.

Os mecanismos propostos por Shying e colaboradores [50] e por Takeuchi e colaboradores [32], apresentados nos itens anteriores, partem de um mesmo ponto: a existência de uma carga positiva na superfície do óxido de tório mergulhado em uma solução ácida, o que possibilita a adsorção de ânions, em particular do

fluoreto. Diferem bastante na última etapa proposta para a dissolução, exatamente a etapa determinante da velocidade da reação. A proposta de Shying e outros, que envolve uma reação com quatro íons na superfície, parece menos provável. É sabido da mecânica estatística que a probabilidade de 4 ou mais moléculas se chocarem ao mesmo tempo, para produzir uma reação, é desprezível. Necessariamente, portanto, essa etapa deve ser subdividida em etapas de menor molecularidade, o que os autores não se dispuseram a fazer, por falta de dados mais específicos.

O mecanismo proposto por Shying e outros não esclarece porque o óxido de tório só se dissolve com velocidades adequadas em soluções de ácido nítrico, conforme constatado por Bond [35], já que apenas os íons  $H^+$  participariam da reação. Uma possível explicação é o fato de os íons nitrato não serem adsorvidos pelo  $ThO_2$ , ou serem muito pouco adsorvidos, contrariamente a outros ânions, como por exemplo o sulfato. Esse ânion, como visto no item 2.1.3, é adsorvido preferencialmente ao fluoreto, o que provocaria uma passivação da superfície, inibindo a reação.

A liberação do fluoreto segundo a reação proposta (2.15) não parece provável. Conforme considerações incluídas no item 2.1.2, espera-se que ocorra exatamente o contrário, ou seja, a complexação do fluoreto pelo tório dissolvido, diminuindo a quantidade do catalisador disponível para a reação.

O intervalo de concentração de ácido nítrico estudado por Takeuchi e outros, até 6M, está bem abaixo dos aproximadamente 18M para os quais Hood e Reilly [30] afirmaram que esse ácido é pouco dissociado. No trabalho desses últimos autores

consta que, para  $\text{HNO}_3$  6M a  $70^\circ\text{C}$ , o grau de dissociação é  $\alpha = 0,68$ . Sendo  $\text{H}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  as espécies predominantes na solução, nas condições estudadas por Takeuchi e colaboradores, é pouco provável que o ácido nítrico não-dissociado seja a espécie química envolvida na reação.

O decréscimo das taxas de reação para valores de concentração de ácido nítrico muito maiores que 13M (ver item 3.2.4.1) se explicaria pela redução acentuada da concentração hidrogeniônica na solução, devido ao baixo grau de dissociação do ácido, como visto no item 2.1.1. Esse íon é importante para a formação da carga positiva na superfície do óxido de tório, primeira etapa de reação em ambos os mecanismos propostos.

A reação, como proposta na equação (2.10), tem um mecanismo do tipo Langmuir-Rideal. No entanto, os dados se ajustam também a um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood para duas substâncias, cada uma adsorvida em centros ativos específicos de uma mesma superfície. Nesse caso, um reagente não interfere na adsorção do outro, de tal modo que a fração da superfície ocupada por cada substância terá a forma

$$\theta = \frac{kC}{1+kC}$$

onde  $k$  é a constante, e

$C$  é a concentração do reagente.

A equação final seria, nesse caso, idêntica à equação (2.8).

Assim, ambos os trabalhos apresentados nos itens 2.2.1 e 2.2.2 concordam que o mecanismo da dissolução do óxido de tório em ácido nítrico-ácido fluorídrico pode ser de qualquer dos dois tipos (Langmuir-Hinshelwood ou Langmuir-Rideal). Não

apresentam argumentos que levem a uma maior definição. Uma justificativa para a opção pelo segundo tipo, feita por Takeuchi e outros, é a já citada rápida adsorção do fluoreto na superfície do óxido de tório e a pouca afinidade desse óxido pelo ânion nitrato, o que dificultaria a ocorrência de um mecanismo do primeiro tipo.

O valor 1 arbitrado por Shying e outros para a ordem da reação em relação à atividade do fluoreto não foi suficientemente justificado. Aliás, na curva  $\log r$  versus  $\log$  (atividade do fluoreto) por eles apresentada, a inclinação decresce de 1 para aproximadamente 0,6, quando a concentração de ácido fluorídrico cresce de  $0,2 \times 10^{-3} M$  para  $4 \times 10^{-3} M$ . Seguindo essa tendência, o valor seria ainda menor para uma concentração em torno de  $5 \times 10^{-2} M$ , que é a utilizada na solução THOREX.

Não foi possível dizer qual dos mecanismos propostos se aproxima mais da realidade, existindo aspectos obscuros tanto em um como em outro. Uma opção demandaria um esforço de trabalho experimental especialmente dirigido.

### 2.3 Modelo Proposto por Sckuhr [52] e Hutton [29]

A previsão de resultados é o principal objetivo do desenvolvimento de modelos matemáticos, embora para as reações químicas, as diferenças entre o modelo e a realidade sejam, em geral, muito maiores que as verificadas em outras áreas da engenharia. Isso decorre basicamente do pouco conhecimento dos fenômenos envolvidos, ou de sua complexidade. Mas mesmo com esses

obstáculos, o emprego de modelos é indispensável para a orientação do trabalho experimental e para o projeto de instalações-piloto [53].

Devido à grande dificuldade para o desenvolvimento de modelos teóricos para o mecanismo da dissolução de combustíveis de tório em ácido nítrico catalisada pelo íon fluoreto, alguns pesquisadores responderam à necessidade de dispor de meios para previsão do comportamento do sistema envolvido propondo equações empíricas ou semi-empíricas [15,29,37,48,52]. Entre os trabalhos destaca-se o modelo desenvolvido por Sckuhr e aperfeiçoado por Hutton, para dissolução de óxido de tório constituído de partículas esféricas, fabricadas pelo processo sol-gel.

As informações contidas no item 3.2.5 sobre o efeito da temperatura na taxa de reação, levam à conclusão de que a etapa controladora da velocidade de dissolução de óxido de tório em solução ácido nítrico-ácido fluorídrico é a etapa de reação química na superfície. Nesse caso, a equação cinética será expressa da seguinte forma, conforme a "lei de ação das massas".

$$\frac{dM_H}{dt} = -kS(C_H)^n \quad (2.16)$$

onde  $M_H$  é a quantidade de ácido nítrico, em moles,

$t$  é o tempo, em horas,

$k$  é a constante de velocidade da reação, em m/h,

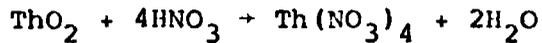
$S$  é a área superficial exposta à reação, em  $m^2$ ,

$C_H$  é a concentração molar de ácido nítrico e

$n$  é a ordem da reação.

Como se verificará no item 3.2.4.1, onde o tema será mais detalhado, a ordem da reação em relação ao ácido nítrico é  $n = 1$ , para concentrações entre 8 e 13M.

Supondo que a dissolução ocorra segundo a expressão



tem-se que:

$$\frac{dM_H}{dt} = -4 \frac{dM_{\text{Th}}}{dt} = -4 V \frac{dC_{\text{Th}}}{dt}$$

e

$$C_H = C_O - 4C_{\text{Th}}$$

onde  $M_{\text{Th}}$  é a massa de tório, em moles,

$C_O$  é a concentração inicial molar de ácido nítrico,

$C_{\text{Th}}$  é a concentração molar de nitrato de tório e

$V$  é o volume, em litros.

Substituindo essas expressões na equação (2.16) esta se transforma em:

$$\frac{dC_{\text{Th}}}{dt} = \frac{kS}{V} \left( \frac{C_O}{4} - C_{\text{Th}} \right) \quad (2.17)$$

A superfície exposta  $S$  é naturalmente uma função do tempo, diminuindo com a seqüência da reação.

Supõe-se que o óxido de tório seja constituído de partículas esféricas e adota-se a premissa do comportamento ideal de dissolução, segundo a qual as partículas se dissolvem unifor

memente, mantendo a sua forma geométrica. A relação entre a área superficial a qualquer instante  $S$  e a área superficial inicial  $S_0$  é:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{4\pi r^2}{4\pi r_0^2} \quad \therefore \left(\frac{S}{S_0}\right)^{1/2} = \frac{r}{r_0} \quad (2.18)$$

A relação entre a massa de óxido de tório num instante qualquer  $M_{Th}$  e a sua massa inicial  $M_0$  é

$$\frac{M_{Th}}{M_0} = \frac{\rho \cdot 4/3 \cdot \pi r^3}{\rho_0 \cdot 4/3 \cdot \pi r_0^3} = \frac{Sr}{S_0 r_0} \quad (2.19)$$

considerando-se que a densidade é constante, ou ainda

$$\frac{M_{Th}}{M_0} = \frac{M_0 - VC_{Th}}{M_0} \quad (2.20)$$

Reunindo as relações (2.18), (2.19) e (2.20), chega-se à expressão

$$S = S_0 \left( \frac{M_0 - VC_{Th}}{M_0} \right)^{2/3} \quad (2.21)$$

Esta relação para a área superficial pode ser utilizada na equação (2.17), que se transforma em

$$\frac{dC_{Th}}{dt} = \frac{kS_0}{V} \left( \frac{M_0 - C_{Th}V}{M_0} \right)^{2/3} \cdot \left( \frac{C_0}{4} - C_{Th} \right) \quad (2.22)$$

Através de separação das variáveis e substituição de

$$Y = (M_0 - C_{Th}V)^{1/3} \quad \text{e} \quad a = \left( \frac{C_0 V}{4} - M_0 \right)$$

$$\text{obtém-se} \quad -3 \frac{dy}{(a+Y^3)} = \frac{k S_o}{v M_o^{2/3}} dt$$

A integração dessa equação resulta em

$$-3 \left( \frac{a^{1/3}}{3a} \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{(a^{1/3}+Y)^3}{a+Y^3} \right) + 3^{1/2} \tan^{-1} \left( \frac{2Y-a^{1/3}}{a^{1/3} \cdot 3^{1/2}} \right) \right] \right) + C_1 = \frac{k S_o t}{v M_o^{2/3}} \quad (2.23)$$

onde  $C_1$  é a constante de integração, que pode ser calculada em pregando-se a condição: para  $t = 0$ ,  $C_{Th} = 0$ .

Essa relação é, naturalmente, tão boa quanto as hipóteses feitas para seu desenvolvimento. O próprio Sckuhr [52] en controu que as partículas de óxido de tório não mantêm a sua forma original durante a dissolução. Portanto, para propósitos práticos, a relação (2.23) não representa realmente o processo de dissolução. Hutton [29] desenvolveu uma série de experimen tos em escala de laboratório, com o objetivo de aperfeiçoar a hipótese simplificadora de dissolução ideal. Obteve dados de va riação da área superficial pelo método BET, em função da concen tração de tório na solução e traçou um gráfico  $\log(\text{área superficial})$  versus  $\log\left(\frac{M_o - vC_{Th}}{M_o}\right)$ . A inclinação da reta obtida dá o ex poente da equação (2.21), em substituição ao expoente 2/3 en contrado teoricamente. O valor experimental encontrado por Hut ton foi 0,78 ( $\approx 3/4$ ). Substituindo este valor na equação (2.22) e integrando-a chega-se a:

$$\begin{aligned}
& -4\left\{\frac{k'}{2a} \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{Y^2 + 2k'Y + 2k'^2}{Y^2 - 2k'Y + 2k'^2} \right) + \tan^{-1} \left( \frac{2k'Y}{2k'^2 - Y^2} \right) \right] \right\} + \\
& + C_2 = \frac{kS_0 t}{V M_0^{3/4}} \qquad (2.24)
\end{aligned}$$

onde  $k' = (a/4)^{1/4}$  se  $a > 0$

$$a = C_0 V/4 - M_0$$

$$Y = (M_0 - C_{Th} V)^{1/4}$$

$C_2$  é a constante de integração.

A constante  $C_2$  pode ser calculada considerando-se a condição de contorno: para  $t = 0$ ,  $C_{Th} = 0$ .

Os dados experimentais obtidos por Hutton são mostrados na Figura 2.2. Nessa figura, vê-se que o tempo necessário para se conseguir uma concentração de tório de 0,5M é de 0,92 horas. Essa informação foi utilizada para calcular a constante de velocidade da reação, com o auxílio da equação (2.24). O valor calculado é  $k = 2,58 \times 10^{-2}$  m/h. A equação (2.24) foi então utilizada para calcular os valores esperados para a concentração, em função do tempo. Esses valores são também mostrados na Figura 2.2. Vê-se que há uma grande concordância entre os valores teóricos e experimentais. Conclui-se, assim, que as aproximações introduzidas para o estabelecimento de um modelo matemático para o processo de dissolução de partículas de óxido de tório sol-gel produziram informações úteis para projeto e estudos de otimização.

A relação final encontrada entre a concentração de tório em solução e o tempo de reação, tal como toda correlação

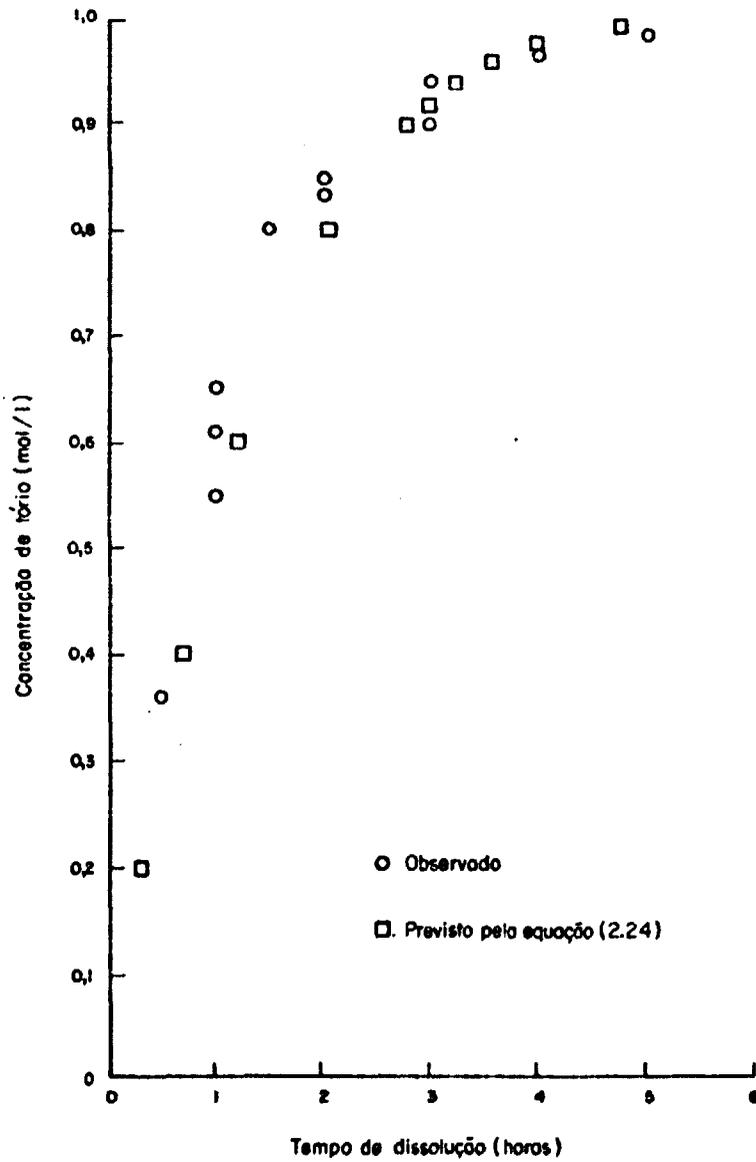


FIGURA 2.2

DISSOLUÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO SOL-GEL EM FUNÇÃO DO TEMPO [29]

matemática semi-empírica ou empírica, é específica para o material e para as condições experimentais dos testes para os quais foi ajustada. Antes de sua utilização para outro tipo de material, deve passar necessariamente por adaptações.

### 3. DISSOLUÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO

#### 3.1 Generalidades

Grande parte dos trabalhos desenvolvidos sobre o assunto empregaram óxidos mistos de tório e urânio, na forma de pastilhas ou de microesferas, como material para investigação. Alguns utilizaram óxido de tório. De qualquer forma, Ferris e Kibbey (apud Blanco e outros [37]) disseram que as taxas de dissolução para ambos os materiais são as mesmas, desde que o conteúdo de dióxido de urânio no óxido misto não ultrapasse 10% e que todas as demais condições, como por exemplo a densidade, sejam as mesmas.

Durante o corte ou trituração e a dissolução, são liberados diversos produtos de fissão para os efluentes gasosos. São considerados componentes importantes dos efluentes gasosos: aerossóis radioativos, iodo, rutênio, criptônio, xenônio e, eventualmente, radônio e trítio. Esses gases são conduzidos a um sistema de tratamento composto basicamente de: coluna de lavagem para recuperação de ácido nítrico, remoção de aerossóis, do rutênio volátil, da água tritiada e do iodo; filtros, incluindo um filtro de iodo; separador criogênico de gases inertes. O criptônio e trítio podem ser liberados para o ambiente, desde que não sejam ultrapassados os valores máximos permissíveis para emissão.

Na dissolução de óxidos mistos de urânio e tório em ácido nítrico são formados também óxidos de nitrogênio, tais co

no óxido nitroso, óxido nítrico e dióxido de nitrogênio ( $N_2O$ ,  $NO$  e  $NO_2$ , respectivamente), devido à dissolução do dióxido de urânio, e, secundariamente, à desproporcionamento do ácido nítrico. Assim, o consumo de ácido é sempre um pouco maior que o previsto na equação (2.1). Bond [35] registrou um consumo médio aproximado de 4,3 moles de ácido nítrico por mol de óxido de tório dissolvido, na dissolução de  $ThO_2$  96% -  $UO_2$  4%, significando um consumo extra em torno de 4,5% em relação ao teórico (considerando que a dissolução do dióxido de urânio se faz segundo a reação (1.3)).

O número de fatores que afetam o sistema óxido de tório/ácido nítrico-ácido fluorídrico é grande, como acontece em geral para as reações heterogêneas sólido-líquido. Os mais importantes são: as características do próprio material a ser dissolvido, determinadas pelo seu histórico metalúrgico; a distribuição de tamanho das partículas sólidas; a temperatura de operação do dissolvedor; o grau de agitação do meio reagente; a composição da solução dissolvente; a relação entre a massa do sólido e o volume da solução. Além dessas variáveis, é interessante notar também que o grau de irradiação do combustível durante a sua utilização em um reator de potência afeta o processo de dissolução. Goode e Flanary [54] apresentam dados que mostram que materiais irradiados se dissolvem mais rapidamente que os não irradiados, indicando que a irradiação pode alterar a estrutura do combustível, pela formação de produtos de fissão.

Mesmo em solução THOREX a ebulição, a dissolução de óxido de tório se faz com alguma dificuldade em escalas maiores. Embora a taxa de reação obtida seja utilizável, taxas mais ele

vadas são desejáveis. Essa consideração levou alguns pesquisadores, como Russell e colaboradores [55], a investigarem o aumento da velocidade de dissolução pela incorporação de óxidos de metais solúveis na matriz de óxido de tório. Concluíram que a adição de 1% em peso de óxido de magnésio aumenta a velocidade da reação de três a seis vezes, sem prejudicar a utilização do combustível resultante em reatores.

### 3.2 Variáveis Importantes no Processo de Dissolução

#### 3.2.1 Características do Material

As propriedades de dissolução do óxido de tório são fortemente determinadas pela história metalúrgica do material considerado, até o início do processo. Este, aliás, é um fenômeno comum à dissolução de óxidos [29].

Sabe-se que certos locais de uma superfície apresentam uma maior facilidade para adsorção de espécies químicas reagentes, de tal forma que as reações químicas sólido-líquido ou catalisadas por sólidos ocorrem predominantemente nesses locais, denominados por Taylor (apud Laidler [57]) de "centros ativos". Na verdade, os átomos da superfície de qualquer corpo real não são equivalentes, do ponto de vista energético. Alguns são constituintes normais da rede cristalina e estão completamente saturados. Outros permanecem ligados à rede cristalina apenas por uma valência e apresentam várias insaturações. Entre esses dois tipos-limite

de átomos da superfície, há outros cujo grau de saturação é de terminado pela posição que ocupam na rede cristalina, seja nas bordas formadas pelos ângulos do cristal, ou em defeitos diversos de sua superfície.

Baixas temperaturas de preparação resultam em grandes deformações na rede cristalina, que será constituída de cristais pequenos e imperfeitos. Com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização, esses cristais evoluem pouco a pouco para um estado estável constituído por uma cristalização bem feita. Foex [56] mostrou que o óxido de tório com uma cristalização mais uniforme, livre de quebras e fissuras, se dissolve mais lentamente, correspondendo a uma diminuição da superfície exposta à ação do ácido dissolvente. Acrescente-se que há também uma redução acentuada na presença de centros ativos [57].

Farrell [58] mostrou que mesmo a temperatura de calcinação para obtenção do óxido de tório, etapa anterior à sinterização, tem uma influência marcante nas características do produto final. Assim, o material calcinado a temperaturas mais baixas é mais reativo à sinterização e resulta num óxido de tório mais denso e de dissolução mais difícil.

As variações das propriedades não se encerram nas diferenças existentes entre os diversos processos de produção do óxido de tório, podendo ser constatadas variações entre materiais obtidos por um mesmo processo [29]. No caso de óxido misto de tório e urânio preparado pelo processo de gelatinização externa, ou precipitação-gel, devem ser observadas ainda as etapas de precipitação, lavagem e envelhecimento das microesferas, bem como de compactação para produção das pastilhas.

A dependência entre a velocidade de dissolução e as propriedades físicas das partículas sólidas torna difícil estimar, mesmo aproximadamente, o tempo necessário para que a dissolução de um material particular se complete, sem que se façam testes reais, seja em laboratório seja em escala piloto. Pela mesma razão é praticamente impossível proceder a uma comparação exaustiva entre os muitos dados disponíveis na literatura para a dissolução de óxidos de tório e misto de urânio e tório em ácido nítrico-ácido fluorídrico. Dados numéricos e modelos matemáticos devem ser encarados com restrições, sendo utilizados apenas para estabelecer tendências qualitativas.

### 3.2.2 Distribuição de Tamanho

Como pode ser esperado em toda reação envolvendo sólidos, a taxa de dissolução do óxido de tório é fortemente dependente do tamanho das partículas a serem dissolvidas. Quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área superficial exposta e maior é a quantidade de massa dissolvida por unidade de tempo. Naturalmente, a taxa de dissolução por unidade de área não se alterará.

A Figura 3.1 ilustra a influência da variação da área superficial na dissolução de pastilhas de óxido misto de tório e urânio. Utilizando uma relação de 300 mg de  $(ThU)O_2$  por mililitro de ácido, Dyck e outros [59] encontraram que cerca de 45 minutos são suficientes para dissolver completamente 5 g de óxido constituído por partículas menores que 38  $\mu m$ , enquanto que

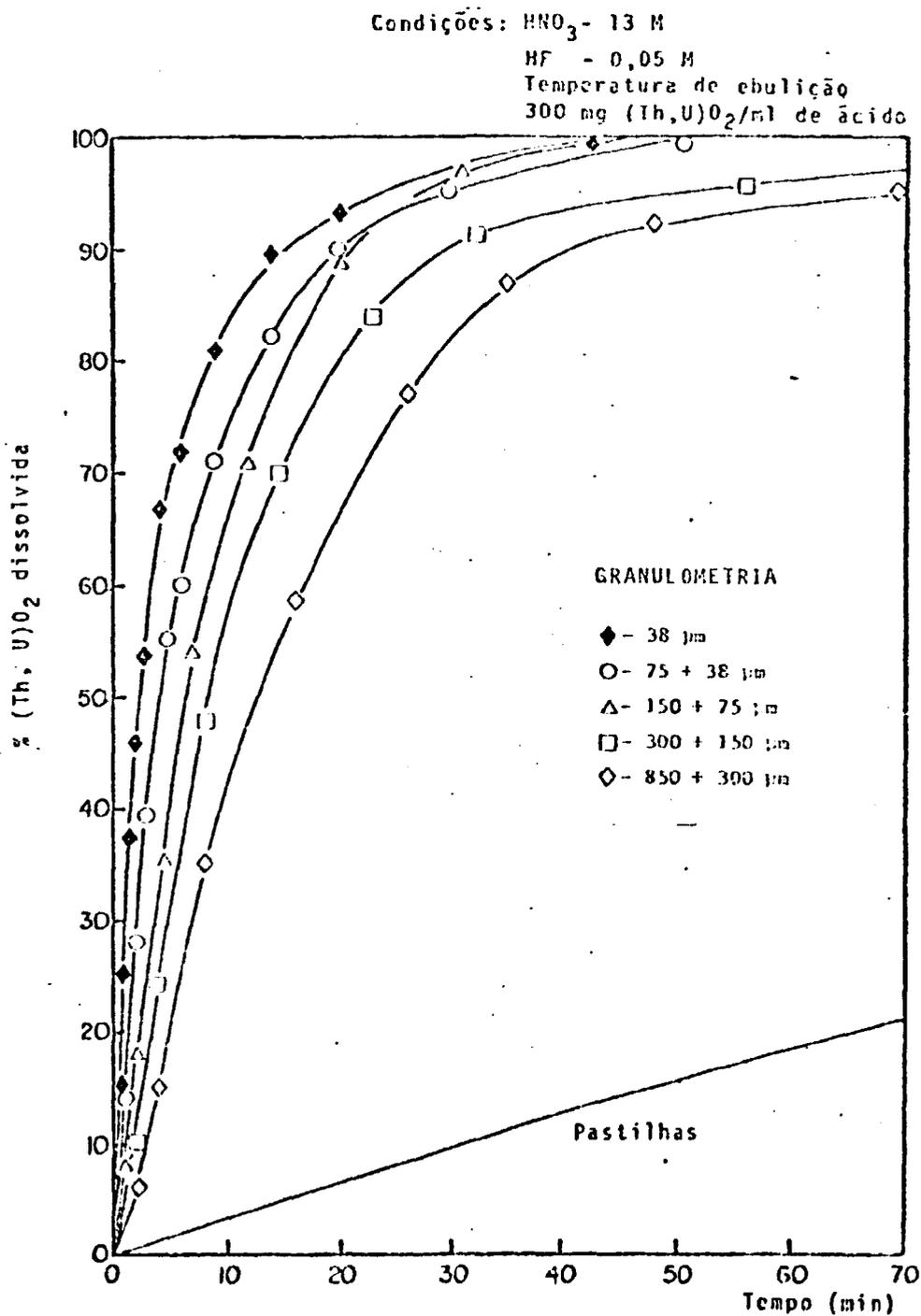


FIGURA 3.1

EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS NA DISSOLUÇÃO DE  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  [59]

30 a 40 horas são necessárias para a dissolução de pastilhas inteiras. Wojtech [60] encontrou em seus trabalhos que um aumento de 50% na superfície específica de óxido misto de tório e urânio obtido pelo processo sol-gel (de 0,31 m<sup>2</sup>/g para 0,46 m<sup>2</sup>/g), resulta em um aumento de 10 vezes na taxa inicial de dissolução. Outros autores mostram resultados semelhantes, deixando claras as vantagens da redução de tamanho do material a ser dissolvido [35,61,62].

Os resultados citados deixam transparecer que, se para um dado material a taxa de dissolução é baixa demais, bastaria fragmentá-lo, aumentando a área superficial exposta. Dyck e outros [59] chegam mesmo a afirmar que não há limite para o aumento da taxa de reação pela diminuição do tamanho das partículas. Deve-se atentar, porém, para o fato de que todos os dados citados se referem a experimentos em escala de laboratório. Industrialmente, o limite inferior de tamanho é imposto por consideração de manuseio do combustível irradiado e por problemas operacionais do dissolvedor [62,63,64]. Esses problemas serão discutidos no item seguinte.

### 3.2.3 Efeito da Agitação

Vários autores já constataram que a etapa determinante da velocidade de dissolução do óxido de tório em ácido nítrico-ácido fluorídrico é a etapa de reação química na superfície do sólido, e não uma das etapas de difusão das espécies reagentes ou produtos [32,40]. Isso significa que um incremento na

agitação do meio, além do estritamente necessário para colocar toda a superfície em contato com a solução dissolvente, não produz qualquer variação na taxa de reação. Deste modo, em escala de laboratório, a própria ebulição da solução dissolvente possibilita as condições ideais para a reação.

No entanto, dificuldades na obtenção de um bom contato líquido-sólido podem ocorrer em equipamentos industriais ou piloto, diminuindo muito ou mesmo anulando as vantagens do aumento da área superficial do material a ser dissolvido. O óxido de tório pulverizado se deposita completamente no fundo do dissolvedor, de forma que apenas uma área limitada da superfície (apenas o topo do leito compacto) é exposta à ação do ácido, mesmo em ebulição [63,64]. A dissolução se processa, então, de forma relativamente vagarosa. Como exemplo, durante uma campanha de reprocessamento de combustíveis de tório nas instalações PURREX do laboratório de Hanford, em 1970, o óxido de tório finalmente dividido se assentava rapidamente no fundo do dissolvedor. A maneira encontrada para solucionar o problema foi compactar previamente o pó em cilindros de 7,1 cm de comprimento x 3,8 cm de diâmetro. Reduzia-se a área superficial total, mas facilitava-se a circulação do agente dissolvente no leito sólido e aumentava-se a área exposta ao ácido, conseguindo-se assim duplicar a taxa de dissolução [64].

Segundo Hyder [62], a ebulição normal induzida pelo aquecimento no fundo do dissolvedor não provoca, por si própria, grandes distúrbios no leito de óxido de tório; as taxas de dissolução, relativamente mais altas para a solução em ebulição, são devidas à eficiente circulação do dissolvente através do só

lido, mais que pela suspensão do óxido de tório no líquido. No entanto, se o aquecimento é feito lateralmente, como acontece quando são utilizadas serpentinas junto às paredes do dissolvente, a necessidade de uma agitação adicional não pode ser desprezada. Nesse caso, a circulação do ácido através do óxido de tório não é eficiente como no caso do aquecimento pelo fundo. Em condições de aquecimento lateral, uma pequena agitação adicional produz um considerável aumento na taxa de reação [63].

Conclui-se que a possibilidade da ocorrência de problemas para obtenção de um contato sólido-líquido adequado sempre existe, quando se tenta extrapolar resultados obtidos em laboratório para escalas piloto e/ou industrial.

#### 3.2.4 Composição da Solução Dissolvente

O sistema químico em estudo é, sem dúvida, bastante complexo, devido à atuação de diversos fatores antagônicos, cuja resultante na variação da velocidade da reação dependerá da importância relativa de cada um. Além do mais, ao se analisar a influência de cada um dos componentes da solução dissolvente sobre o comportamento global desse sistema, deve-se ter sempre claro a existência de uma forte interação entre os diversos componentes, como afirmaram Phillips e Huber [48]. Portanto, estudos da influência de cada reagente isoladamente se prestam apenas a uma idéia geral do papel de cada um, sujeitos no entanto a desvios.

Apresenta-se nos itens que se seguem uma síntese da

bibliografia quanto ao comportamento da reação química, frente a variações nas concentrações de ácido nítrico, ácido fluorídrico, nitrato de alumínio e nitrato de tório.

#### 3.2.4.1 Concentração de Ácido Nítrico

A taxa da reação é fortemente dependente da concentração de ácido nítrico. Diversos trabalhos mostraram que a taxa de reação aumenta com a concentração desse ácido, atingindo um máximo de 13M [35,48,59,61]. O trabalho desenvolvido por Ferris e outros [61] utilizou materiais compostos de 96% ThO<sub>2</sub> - 4% UO<sub>2</sub> preparados por dois processos diferentes: sol-gel e "arc-fused". Em testes efetuados para avaliar o efeito da concentração de ácido nítrico, no intervalo 0 a 21M, encontrou que a taxa máxima de reação é obtida com HNO<sub>3</sub> 13M. Dyck e outros [59] encontraram que a taxa é máxima entre 14 e 15M; no entanto, verificaram que as curvas de dissolução em HNO<sub>3</sub> 13M e 14M apresentam apenas uma pequena diferença. Assim, uma concentração de 13M parece ótima e está em concordância com os demais autores.

Tanto Bodewig e Kaiser [49] quanto Bond [35] afirmaram que a taxa de dissolução cai acentuadamente para concentrações de ácido nítrico menores que 8M. A fim de que a taxa de reação seja mantida alta até o final da dissolução, deve ser usado um excesso estequiométrico de solução dissolvente, de modo que a concentração final do ácido não seja menor do que aquele valor. E ainda, segundo Phillips e Huber [48], é vantajoso manter a concentração de ácido nítrico tão alta quanto possível

(abaixo de 13M), já que para  $\text{HNO}_3$  11M ou maior, o aumento da concentração de tório na solução tem pequeno efeito adverso sobre a dissolução.

Algumas experiências realizadas indicaram que o crescimento da velocidade de dissolução é praticamente linear no intervalo 8 a 13M de  $\text{HNO}_3$ , ou seja, que a reação é de primeira ordem em relação ao ácido nítrico, nesse intervalo de concentração [35,48]. Para concentrações mais baixas, não existe um consenso geral acerca do comportamento do sistema reagente. Bond [35] encontrou que a taxa de reação varia com a terceira potência da concentração de ácido nítrico, na ausência de tório dissolvido e com a quarta potência para soluções contendo de 0,3 a 0,9M de nitrato de tório. Já Takeuchi e colaboradores [32] mostraram que a relação entre a concentração de ácido nítrico e a taxa de dissolução é bem mais complicada, apresentado picos na região 6,5 a 8M.

#### 3.2.4.2 Concentração de Ácido Fluorídrico

A velocidade da reação de dissolução do óxido de tório em ácido nítrico é extremamente baixa na ausência de fluoreto em solução. Uma adição de apenas 0,001M de íons fluoreto aumenta em cerca de 100 vezes essa velocidade; aumentos posteriores da concentração inicial desse íon resultam em aumentos da taxa de reação, mas de modo menos marcante [50]. Os trabalhos realizados por Schuler e outros (apud Hutton [29]), a partir de 1945, já haviam estabelecido que a dissolução de óxido de tório em ácido nítrico é fortemente catalisada por pequenas concentra

ções de ion fluoreto. Essa constatação foi utilizada em todas as investigações posteriores sobre o assunto.

São conhecidos trabalhos em que se utilizou ácido fluorídrico, fluoreto de sódio, fluoreto de potássio ou silício fluoreto de amônio  $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$  como fonte de fluoreto.

Farrell [58], em seus estudos de dissolução de óxido de tório em  $\text{HNO}_3$  11,5M a  $95^\circ\text{C}$ , observou que a taxa de reação é máxima para uma concentração de ions fluoreto igual a 0,05M. No entanto, observou também que concentrações iguais a 0,03M e 0,01M produzem resultados não muito diferentes. Já Moore e outros [15] encontraram que uma concentração de fluoreto de 0,01M produz a máxima taxa de dissolução de óxido de tório em ácido nítrico 13M. Bond [35] afirma que a velocidade da reação independe da concentração do ion fluoreto no intervalo 0,01M a 0,05M, em  $\text{HNO}_3$  13M a ebulição.

Constata-se portanto, em alguma extensão, uma não concordância entre os diversos trabalhos experimentais já realizados, no que diz respeito à melhor concentração de ácido fluorídrico para a dissolução do óxido de tório. Essa discordância aumenta ao se confrontar os valores determinados por diversos autores para a ordem da reação em relação ao ácido fluorídrico. Dyck e outros [59] dizem que esse valor é aproximadamente 0,5 entre 0,001M e 0,01M de HF, caindo para zero de 0,02M a 0,2M. Shying e colaboradores [40] encontraram que a ordem decresce de aproximadamente 1, a níveis bem baixos de HF ( $\sim 2 \times 10^{-4}\text{M}$ ), para aproximadamente 0,6 em HF 0,006M. Farrell e Isaacs [36] observaram que a taxa da reação cresce de 10 para 47  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , quando a concentração de ácido fluorídrico passa de 0,001M para

0,05M, equivalendo a uma ordem de cerca de 0,5.

Essa diversidade de opiniões é uma das razões da necessidade de se realizar novos testes de laboratório, a despeito do grande número de trabalhos já existentes sobre o assunto. Em uma análise global de toda a bibliografia citada, pode-se concluir que uma concentração de ácido fluorídrico em torno de 0,05M produz uma taxa de reação satisfatória, podendo servir como valor de referência para novos trabalhos experimentais.

A formação de fluoreto de tório para concentrações de flúor maiores que 0,10M foi observada já nos primeiros trabalhos de dissolução de óxido de tório em solução THOREX [15,35, 38,61]. Esse composto se depositaria na superfície do sólido a ser dissolvido, reduzindo a área exposta à ação do dissolvente e causando uma "passivação" da reação. Em trabalho recente , Tallent e outros [65] também encontraram evidências de precipitação de fluoreto de tório, para concentrações de HF > 0,04M , na ausência de nitrato de alumínio. Já em testes feitos em presença deste composto, essa precipitação não foi observada. Esse fato é devido, segundo os autores, à grande constante de estabilidade do  $AlF^{2+}$ , que é seis ordens de grandeza maior que a constante de estabilidade do fluoreto de tório. Bodewig e Kaiser [49], por sua vez, somente notaram a formação de  $ThF_4$  quando a relação concentração de fluoreto/concentração de tório era maior que 1,4. Nesse caso, seria possível elevar gradualmente a concentração de  $F^-$  a valores maiores que 0,1M, durante o processo de dissolução, sem causar precipitação de fluoreto de tório.

### 3.2.4.3 Concentração de Nitrato de Alumínio

O íon alumínio é normalmente acrescentado à solução THOREX com a função de complexar o excesso de íons fluoreto existente na solução dissolvente no início da reação, de forma a limitar a corrosão por eles causada nos equipamentos. A bibliografia, de um modo geral, assegura que a adição de alumínio à solução dissolvente reduz a taxa inicial da reação devido à redução da quantidade de íons fluoreto realmente disponível para a reação. Uma exceção é quando Hyder [62] relata que não observou qualquer efeito do íon alumínio para  $\text{HNO}_3$  13M e HF 0,025M.

Wojtech [60] propôs que o nitrato de alumínio fosse substituído pelo nitrato de tório no reagente THOREX. Isso proporcionaria não só uma diminuição substancial nos rejeitos do reprocessamento, mas também uma redução de aproximadamente 15% no tempo de dissolução total. Propôs também que, para combustíveis de tório irradiados, produtos de fissão tais como metais alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras, zircônio e nióbio deveriam ser levados em conta como complexantes do fluoreto, nos estudos de dissolução e de corrosão dos equipamentos. Em iguais concentrações, o tório é muito menos efetivo e o zircônio muito mais efetivo do que o alumínio na complexação do fluoreto [65]. A maior proteção à corrosão proporcionada pelo zircônio é coerente com a constante de estabilidade do seu complexo com íons fluoreto, que é mais de três ordens de grandeza maior que a constante para complexos alumínio-fluoreto. Por outro lado, baseado na estabilidade do complexo, conclui-se que o tório deveria ser

mais efetivo que o alumínio; o fato de não o ser, provavelmente é reflexo de interações introduzidas pela alta concentração de nitrato.

#### 3.2.4.4 Concentração de Nitrato de Tório

Bond [35] afirma que a solução  $\text{HNO}_3$  13M - NaF 0,04M é um dissolvente adequado para combustíveis de óxido de tório e urânio, desde que não seja necessário prosseguir a dissolução além de uma concentração 1M em nitrato de tório e que a concentração de ácido nítrico não caia para valores menores que 8-9M. Atribuí, portanto, grande importância à influência da concentração de tório na taxa de dissolução. A redução da taxa de reação com o aumento dessa concentração seria devida à interação entre os íons tório e fluoreto, formando complexos moderadamente fortes ( $\text{ThF}^{3+}$  e  $\text{ThF}_2^{2+}$ ).

Phillips e Huber [48], em conclusão semelhante, indicam um decréscimo linear na taxa de reação, com o aumento da concentração de nitrato de tório. No entanto, Bodewig e Kaiser [49] apresentam conclusão diferente. Afirmam que, ao se dissolver 1 mol de  $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$  em 1 litro de dissolvente THOREX, a redução observada na velocidade de reação quando a dissolução está perto de se completar, não é devida ao acréscimo da concentração de tório na solução. A causa dessa redução seria o decréscimo simultâneo da concentração de ácido nítrico para 8,6M. Essa observação é, no entanto, desconsiderada no mesmo relatório citado, quando os autores apresentam uma relação matemática na qual a concentração de  $\text{Th}^{4+}$  aparece como uma variável muito im

portante no processo de dissolução.

Os resultados obtidos por Tallent e outros [65] indicam que uma concentração de tório na solução inferior a 0,15M não afeta a taxa da reação. Acima desse valor, a taxa varia inversamente com a concentração de tório. A ausência de efeito para concentrações menores que 0,15M não é claramente compreendida, mas está em concordância com outras evidências, que mostram que acréscimos na concentração de ácido fluorídrico a partir de um certo valor mínimo têm pequeno efeito na taxa de dissolução do óxido de tório. Isso porque, para pequenas concentrações de nitrato de tório, a redução da concentração do íon fluoreto disponível para a reação, causada pela formação de complexos tório-fluoreto, seria pequena e não afetaria a taxa da reação. Maiores concentrações de tório na solução provocariam reduções mais significativas da concentração do fluoreto, reduzindo a taxa da dissolução. Tal comportamento é compatível com um modelo de reação no qual a saturação da superfície é atingida em um determinado nível de concentração em fluoreto, de modo que aumentos além dessa concentração não produzem mais efeitos na velocidade da reação.

### 3.2.5 Temperatura de Dissolução

A Figura 3.2, extraída do trabalho de Dyck e colaboradores [59], ilustra o efeito da temperatura sobre dissolução de óxido misto de tório e urânio por solução  $\text{HNO}_3$  13M - HF 0,05M. Se a reação é efetiva na temperatura de ebulição, ela ocorre

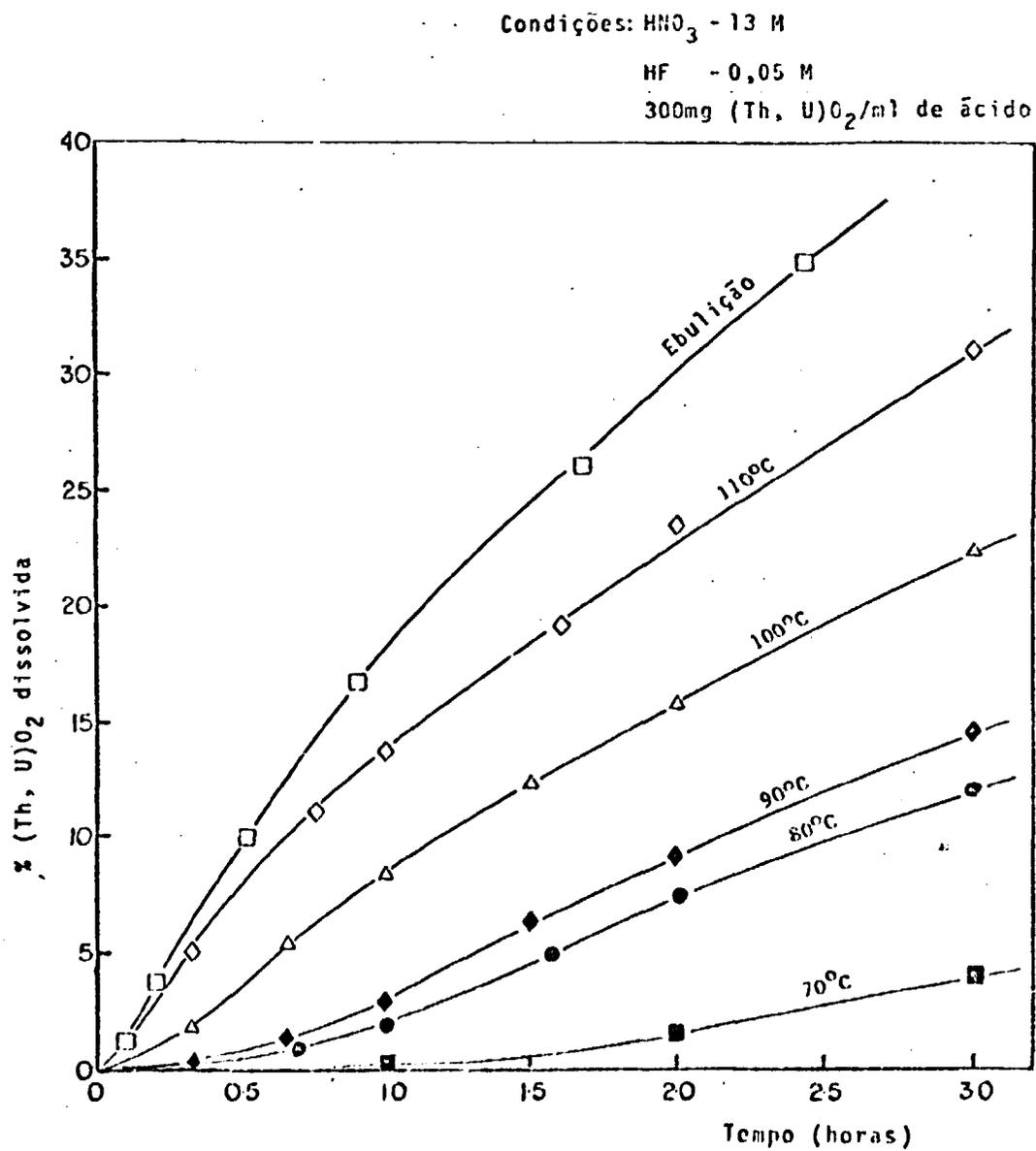


FIGURA 3.2

EFEITO DA TEMPERATURA NA DISSOLUÇÃO DE PASTILHAS DE (Th, U) $\text{O}_2$  [59]

com velocidades muito pequenas em temperaturas muito abaixo desta.

Shying e outros [40] fizeram testes de dissolução de óxido de tório pulverizado, em concentrações de  $\text{HNO}_3$  2 a 6M e temperaturas de 25 a 50°C. Farrell e Isaacs [36] trabalharam no intervalo de temperatura de 70 a 115°C, para ácido nítrico 13M - ácido fluorídrico 0,05M. A energia de ativação aparente encontrada por esses autores foi de 75 Joules/mol e 80 Joules/mol, respectivamente. Isso indica que, pelo menos em largo intervalo de condições, não há variação do mecanismo de reação. A ordem de grandeza dessa energia de ativação condiz com um mecanismo de dissolução em que a etapa controladora da velocidade da reação é a própria reação química na superfície do óxido de tório [57].

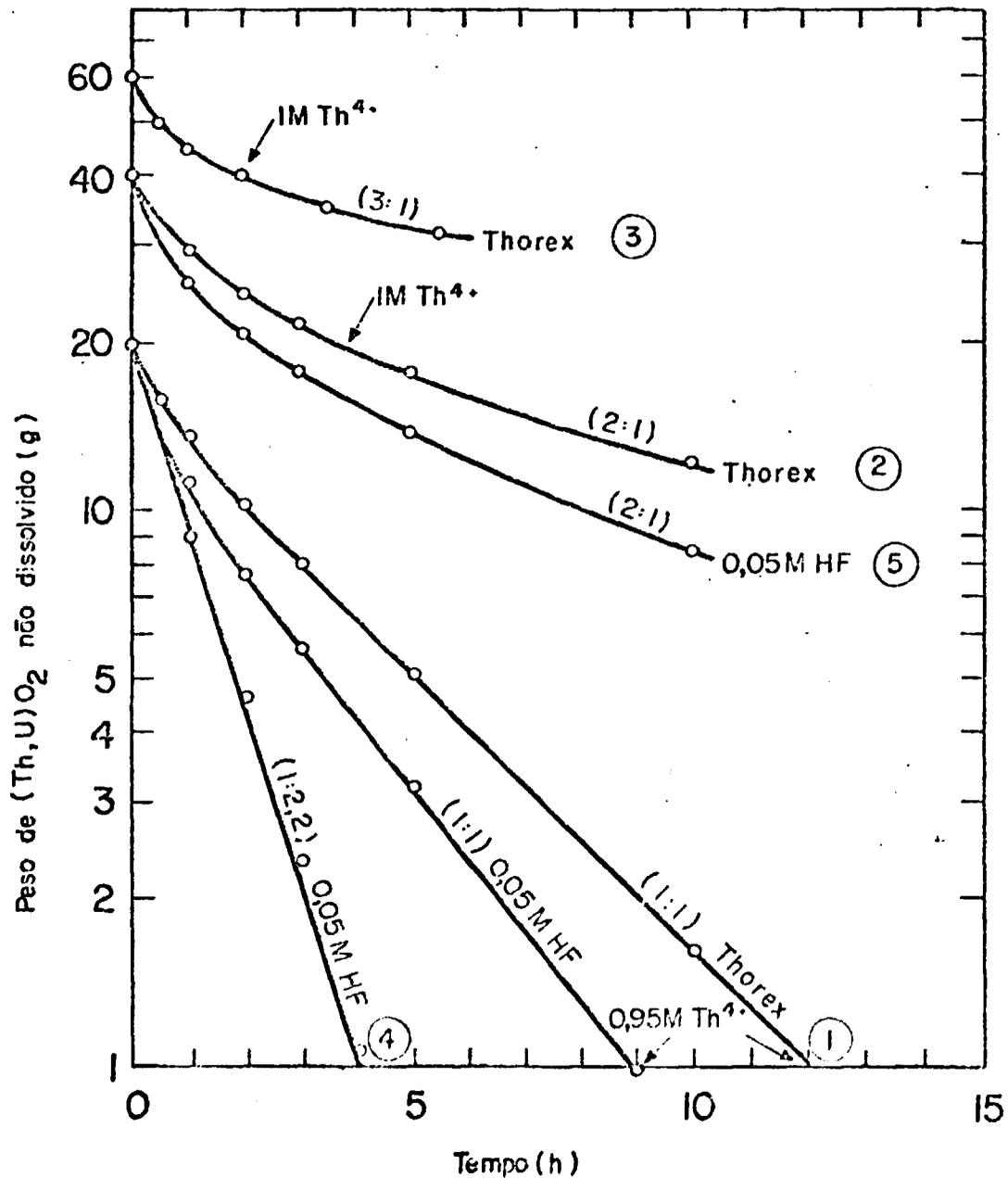
### 3.2.6 Relação Massa de Óxido/Volume de Dissolvente

Os dados disponíveis para a dissolução de óxido de tório mostram que o tempo médio de dissolução completa é inconvenientemente longo. Torna-se então necessário procurar procedimentos que permitam otimizar a operação de um dissolvente. Uma alternativa é variar a quantidade de material sólido colocado em contato com a solução THOREX, no início da reação, e observar o tempo necessário para que se obtenha uma certa concentração desejada ou, o que é equivalente nesse caso, o tempo necessário para que uma dada massa se dissolva. Estudos desse tipo foram feitos por Bond [35] para pastilhas sinterizadas de 96%  $\text{ThO}_2$ -4%  $\text{UO}_2$  e mais recentemente por Bodewig e Kaiser [49] para microesferas

de óxido misto de tório e urânio onde Th:U = 10:1 e por Yip e outros [66] para microesferas de óxido de tório, em escalas de laboratório e piloto. Os resultados obtidos, embora analisados pelos autores por métodos diferentes, apresentaram-se bastante semelhantes.

A Figura 3.3 mostra que um ótimo método para reduzir o tempo necessário para dissolver uma mesma quantidade de óxido é o aumento da razão massa de óxido/volume de dissolvente. O tempo necessário para se obter uma solução 1M em nitrato de tório pode ser reduzido em 80 a 90%, se a quantidade de óxido é aumentada de 1 para 2 ou 3 moles por litro de solução THOREX (curvas 1, 2 e 3). Dobrar o volume da solução dissolvente na ausência do íon alumínio conduziria a um resultado bastante semelhante (curva 4). Entretanto, esta opção implicaria em equipamentos de maior tamanho e na necessidade de maior redução do volume de ácido por evaporação, na fase de ajuste da solução de alimentação para a etapa de extração por solvente. Além disso, a corrosão dos equipamentos seria bem maior, devido à ausência do íon alumínio.

A combinação do método de aumento da razão massa/volume com a ausência do nitrato de alumínio apresenta pequena vantagem adicional (curva 5), em termos de tempo de dissolução, implicando também em maior corrosão do dissolvedor.



(Os números entre parêntesis são a relação moles de óxido/litros de dissolvente)

FIGURA 3.3

INFLUÊNCIA DO AUMENTO DA RAZÃO (MASSA DE ÓXIDO)/(VOLUME DE SOLVENTE) NA TAXA DE DISSOLUÇÃO DO  $ThO_2$  EM  $HNO_3/HF$  [49]

## 4. O TRABALHO EXPERIMENTAL

### 4.1 Dissolução de Óxido de Tório Pulverizado

#### 4.1.1 Características do Material Utilizado

O óxido de tório utilizado nos trabalhos iniciais de dissolução foi finamente pulverizado, 87% das partículas sendo menor que 400 mesh. Este material foi obtido através da decomposição térmica do oxalato de tório, pelo aquecimento a  $1000^{\circ}\text{C}$ , por 16 horas, em atmosfera redutora (96% argônio + 4% hidrogênio).

Para efeito de comparação, foram feitas também calcinações em atmosfera oxidante (ao ar) a  $650^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ , por 24 horas. Uma parcela deste último foi aquecida ao ar, a  $1500^{\circ}\text{C}$ , por 4 horas.

Foram feitas análises de superfície específica do óxido de tório calcinado a  $1000^{\circ}\text{C}$  em atmosfera redutora, realizadas segundo o método B.E.T. Encontrou-se um valor médio de  $3\text{ m}^2/\text{g}$ . No entanto, a dispersão dos resultados em medidas consectivas foi muito grande, provavelmente por dificuldade de operação inerente ao instrumento disponível.

#### 4.1.2 Montagem e Procedimento Experimental

Para estes testes de dissolução de óxido de tório pul

verizado, foi utilizada uma montagem simples de laboratório, apresentada na Figura 4.1. Consta de um balão de 3 bocas com fundo redondo (125 ml), aquecido pelo fundo, ao qual é acoplado um condensador de refluxo. São colocados no balão 50 ml da solução dissolvente, que é levada à temperatura de ebulição, quando então são adicionados 10 g de óxido de tório pulverizado.

A reação é, em geral, bastante vigorosa nos primeiros instantes. Decorridos alguns minutos do começo do teste, desaparece a grande efervescência inicial e a maior parte do óxido de tório restante se assenta no fundo do balão.

A reação é interrompida aos 30 minutos, desligando-se o aquecimento e injetando-se água gelada. A reação se interrompe por duas razões: queda da temperatura, pois a reação é bastante efetiva à ebulição, mas pouco significativa a temperaturas muito mais baixas, e também por diminuição acentuada das concentrações de ácido nítrico e de ácido fluorídrico. Em seguida, a solução resultante é filtrada e o resíduo não dissolvido é recuperado e calcinado.

O acompanhamento da reação é feito pela retirada de amostras de 1 ml em instantes pré-determinados, através de uma seringa hipodérmica. As amostras são imediatamente resfriadas em banho de gelo, a fim de se evitar a dissolução do pó em suspensão, centrifugadas e o sobrenadante separado. O sólido é recuperado por filtração e adicionado ao resíduo não dissolvido. As análises do teor de tório nas amostras são feitas pelo método de complexometria por EDTA ou de ativação neutrônica e a determinação de acidez livre por complexometria com oxalato de potássio. Todos apresentam um erro aproximadamente de 5%, nas faixas

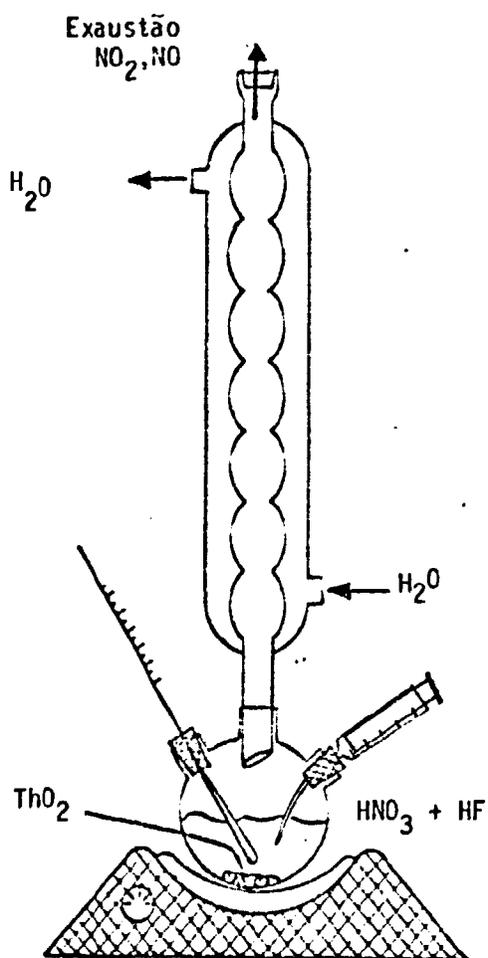


FIGURA 4.1

ESQUEMA DA MONTAGEM DE LABORATÓRIO PARA DISSOLUÇÃO DE  $\text{ThO}_2$

zas de concentrações trabalhadas.

Uma vez que o volume das amostras é bastante significativo em relação ao volume total do sistema reagente, cada amostragem implica na introdução de uma alteração nesse sistema. Assim, é necessária uma correção dos valores da concentração do íon tório obtidos pela análise química em cada amostra. A expressão que se segue faz essa correção, levando em consideração o volume de solução e o teor de tório retirado do balão em cada amostragem:

para  $i \geq 2$

$$C(\text{Th})_i = \frac{1}{V} [C_i (V - \sum_{j=1}^{i-1} v_j) + \sum_{j=1}^{i-1} (C_j \cdot v_j)] \quad (4.1)$$

onde  $C(\text{Th})_i$  é a concentração de tório corrigida para a amostra  $i$  (g/l)

$V$  é o volume inicial da solução (l)

$C_i$  é a concentração de tório medida na amostra (g/l)

$v_j$  é o volume das amostras anteriores à corrigida  $i$  (l)

$C_j$  é a concentração de tório medida nas amostras anteriores à corrigida  $i$  (g/l)

Esta expressão traz, implicitamente, duas imprecisões: o volume  $v_i$  retirado em cada amostra não é tomado com precisão, já que a solução reagente está em ebulição no momento da amostragem e contém muito sólido em suspensão. Além disso, faz-se apenas uma correção aritmética da concentração do tório. Como o volume total das amostras é muito grande em relação ao volume

inicial (de 15 a 20%, dependendo do número de amostras), é de se supor alguma alteração no comportamento do sistema reagente, após cada amostragem. Desprezou-se, no entanto, essa alteração, mesmo porque seria difícil expressá-la em uma relação matemática.

Com essa correção, os balanços de massa para o instante de interrupção da reação apresentaram um desvio em relação ao real (10 g de óxido de tório) sempre inferior a 5%.

Todos os reagentes utilizados na preparação das soluções dissolventes são de grau de pureza analítica.

#### 4.1.3 Planejamento Experimental

O objetivo desta parte do trabalho é conhecer o comportamento do sistema óxido de tório/ácido nítrico-ácido fluorídrico frente à variação das concentrações dos componentes da solução dissolvente. Todas as demais variáveis são mantidas constantes. Assim, são fixados o tipo de material a ser dissolvido (seu método de preparação, densidade, granulometria, etc.), a temperatura de dissolução, a agitação do meio e a relação (massa de óxido de tório/volume de solução).

O trabalho experimental foi planejado segundo o método fatorial incompleto, como descrito por Box e Behnken [67]. Para o estudo da influência das concentrações de ácido nítrico, ácido fluorídrico e nitrato de alumínio na taxa de dissolução, estabeleceu-se para cada uma dessas variáveis três valores no intervalo de concentração desejado (os dois extremos e o valor

intermediário), entre os quais se variou a composição inicial da solução dissolvente. Foram selecionados os seguintes valores:

- . concentração de  $\text{HNO}_3$  — 9, 11 e 13M
- . concentração de HF — 0,01, 0,03 e 0,05M
- . concentração de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  — 0, 0,05 e 0,10M

Segundo os autores citados, para este sistema de três variáveis independentes a três níveis, os testes devem obedecer à programação prevista nos números 1 a 13 da Tabela 4.1. Para a condição em que as três variáveis assumem simultaneamente seus níveis intermediários, é indicada a realização de três experimentos, totalizando 15 testes programados. Há assim, uma economia do número de testes, não sendo necessária a realização de todos os 27 experimentos previstos num planejamento fatorial completo. Isso sem que haja perda considerável para a análise dos dados e inferência de resultados.

No entanto, com os objetivos de se conhecer a curva de dissolução para condições não programadas e de facilitar a comparação com os dados disponíveis na literatura, foram realizados testes em condições não previstas inicialmente. Estes testes são os de número 14 a 18 na Tabela 4.1.

Para cada uma das condições iniciais listadas na Tabela 4.1 foram realizados pelo menos dois testes de dissolução, exceto para a condição número 13, para a qual foram realizados três testes. No caso de grande discrepância entre os resultados desses dois primeiros testes, nova solução foi preparada e dois novos testes realizados, abandonando-se aquele que apresentou resultados muito afastados dos demais.

Tabela 4.1 - Condições Iniciais de Reação Utilizadas nos Testes de Dissolução de Óxido de Tório Pulverizado\*

Nº DE ORDEM	CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES			PARÂMETROS DA CURVA DE DISSOLUÇÃO	
	HNO <sub>3</sub> (M)	HF (M)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (M)	a	b
1	13	0,05	0,05	100,9	0,3661
2	13	0,01	0,05	103,0	1,5708
3	9	0,05	0,05	104,7	0,4745
4	9	0,01	0,05	11,12	0,4240
5	13	0,03	0,10	107,2	0,6168
6	13	0,03	0	103,5	0,7852
7	9	0,03	0,10	104,2	1,2860
8	9	0,03	0	101,7	0,6613
9	11	0,05	0,10	102,0	0,4292
10	11	0,05	0	100,1	0,5214
11	11	0,01	0,10	100,2	3,9592
12	11	0,01	0	91,71	0,9986
13**	11	0,03	0,05	102,4	0,5656
14	13	0,05	0	97,5	0,2955
15	13	0,01	0	84,8	0,7889
16	13	0,005	0	24,7	0,0915
17	9	0,05	0	101,2	0,7331
18	7	0,05	0	100,1	0,8132

\* - As condições de 01 a 13 são as previstas pela programação fatorial incompleta.

\*\* - Para a condição 13 é indicada a realização de 3 experimentos.

Obteve-se uma curva de dissolução (porcentagem de material dissolvido versus tempo) para cada uma das condições iniciais programadas. Estas curvas foram agrupadas para facilitar a análise e são apresentadas nas Figuras 4.2 a 4.8.

#### 4.1.4 Tratamento Estatístico dos Dados

Observou-se que todas as curvas de dissolução (Figuras 4.2 a 4.8) têm, aproximadamente, uma forma exponencial simples, isto é:

$$\%Th = a \cdot e^{-b/t} \quad (4.2)$$

onde %Th é a porcentagem de óxido de tório dissolvida  
 t é o tempo (minutos)  
 a e b são parâmetros da equação

Procurou-se então obter, por métodos de análise de regressão, a curva que melhor se ajustasse a cada conjunto de pontos experimentais (%Th, t). Usou-se para isso o método dos mínimos quadrados, ponderado segundo o desvio padrão de cada ponto. Na Tabela 4.1 estão listados os valores dos parâmetros a e b encontrados para cada condição inicial de reação.

Conforme pode ser observado nas Figuras 4.2 a 4.8, os ajustes são, geralmente, bons. As exceções são justamente para aquelas condições em que se observou pouca reprodutibilidade dos experimentos, resultando em desvios padrões grandes. Nota-se, também, que as curvas são normalmente mais bem ajustadas

aos pontos mais próximos do final das dissoluções. Isso é inerente ao próprio procedimento experimental, que possibilita maiores desvios no início da reação que no final. Há, por isso, uma correção da curva de dissolução, em função dos pontos de menores desvios, suposto correto, é claro, o modelo matemático exponencial. Observe-se, aliás, que a exponencial se ajusta melhor às curvas que apresentam variações bruscas de inclinação logo nos primeiros instantes, tendendo a seguir, rapidamente, para uma constante.

Se se considerar o conjunto de pontos formado pelas concentrações de tório em solução para um mesmo instante, em todas as condições iniciais incluídas no planejamento fatorial incompleto, é possível ajustar a esses pontos, por mínimos quadrados, uma curva do tipo:

$$C_{Th} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i}^k b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad (4.3)$$

onde  $C_{Th}$  é a concentração de tório na solução, em um instante fixo,

$x_i$  são as variáveis independentes (concentrações de ácido nítrico, ácido fluorídrico e nitrato de alumínio),

$b_i$  são os coeficientes do polinômio, e

$k$  é o número de variáveis independentes (nesse caso  $k=3$ ).

Este polinômio é, segundo Box e Behnken [67], o de maior grau que pode ser ajustado a um experimento fatorial de três níveis, como é o caso em questão. Isso é uma limitação importante desse modelo matemático polinomial, pois restringe as

possibilidades de se obter uma boa aproximação do comportamento real do sistema, caso as leis que rejam o fenômeno não tenham a forma do polinômio ajustado.

A equação (4.3) foi ajustada aos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados, ponderado segundo o desvio padrão de cada ponto experimental. Os coeficientes encontrados são os listados na Tabela 4.2, juntamente com os valores das concentrações de tório previstas para o primeiro minuto de dissolução. Comparando-se os valores observados em laboratório com os estimados, verifica-se que há, de um modo geral, uma boa concordância entre eles. As exceções (testes números 4 e 8) se devem, provavelmente, aos grandes desvios padrões obtidos para os instantes iniciais de reação, nestas condições experimentais. Não pode ser descartada, entretanto, uma limitação real do modelo matemático escolhido.

A equação (4.3) permite prever as concentrações de tório dissolvido em um instante pré-fixado, para condições iniciais não testadas, dentro dos intervalos de concentração estudados. É, pois, muito útil na previsão das taxas iniciais de reação, evitando-se a necessidade do teste de laboratório. Um trabalho desse tipo foi desenvolvido por Phillips e Huber [48].

#### 4.1.5 Análise dos Resultados

No presente trabalho não se observou nenhuma diferença significativa entre os comportamentos dos óxidos de tório pulverizados, preparados sob diferentes condições. Para uma tempe

**Tabela 4.2 - Concentração de Tório em Solução, após o Primeiro Minuto de Dissolução de Óxido de Tório Pulverizado**

Nº DE ORDEM	CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES			CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO	
	HNO <sub>3</sub> (M)	HF (M)	Al <sup>3+</sup> (M)	OBSERVADA (g/l)	PREVISTA* (g/l)
1	13	0,05	0,05	125	128
2	13	0,01	0,05	66	67
3	9	0,05	0,05	114	114
4	9	0,01	0,05	13	62
5	13	0,03	0,10	107	104
6	13	0,03	0	99	97
7	9	0,03	0,10	51	43
8	9	0,03	0	108	62
9	11	0,05	0,10	121	136
10	11	0,05	0	114	115
11	11	0,01	0,10	28	31
12	11	0,01	0	66	63
13	11	0,03	0,05	90	89

\* - Esses valores foram calculados pela equação (4.3), cujos coeficientes são listados abaixo:

$$b_0 = 61,520$$

$$b_1 = 0,735$$

$$b_2 = 9,914$$

$$b_3 = 26,350$$

$$b_{11} = 0,056$$

$$b_{12} = 4,206$$

$$b_{13} = 65,590$$

$$b_{22} = -0,818$$

$$b_{23} = 112,600$$

$$b_{33} = -2,644$$

ratura de calcinação de 650, 1000 ou 1500°C, a curva de dissolução praticamente não se alterou. Parece que, se houve alguma alteração das propriedades do material utilizado, ela foi mascarada pela grande superfície específica do pó, que afeta determinantemente a velocidade da reação química.

Nas condições de reação aqui estudadas, a dissolução é, em geral, bastante intensa nos primeiros instantes. Para solução THOREX (HNO<sub>3</sub> 13M; HF 0,05M; Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,10M) a ebulição, cerca de 80% do óxido de tório pulverizado se dissolve no primeiro minuto de reação e o processo se completa em 25-30 minutos. A ebulição é normalmente vigorosa, devido ao calor liberado pela reação, mantendo todo o pó em suspensão. Logo a seguir, há uma queda acentuada da taxa de reação, representada pelas inclinações decrescentes das curvas de óxido de tório dissolvido versus tempo.

Em vista da grande dispersão dos resultados das medidas da superfície específica do material utilizado nos testes, preferiu-se apresentar as curvas de dissolução como porcentagens da massa inicial de óxido de tório dissolvidas em função do tempo de reação, ao invés do emprego das taxas de reação por unidade de área superficial ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ), o que facilitaria a comparação com dados disponíveis na literatura.

Os testes apresentaram, em geral, uma boa repetitividade. Para algumas condições de reação, entretanto, a dispersão dos dados experimentais foi grande, exigindo várias repetições, antes que se chegasse a uma conclusão sobre o comportamento médio do sistema.

Apresenta-se a seguir uma síntese do comportamento do

sistema químico frente à variação das concentrações de ácido nítrico, ácido fluorídrico e nitrato de alumínio. Procura-se dar uma idéia qualitativa da interdependência dessas variáveis.

A Figura 4.2 mostra que, para HF 0,05M e na ausência de nitrato de alumínio, a taxa inicial da reação cresce com a concentração de ácido nítrico, no intervalo 7 a 13M. A porcentagem da massa inicial dissolvida após um minuto de reação cresce de 40% a 72%, quando a concentração de ácido nítrico passa de 7 para 13M. O fato de a dissolução apresentar taxas satisfatoriamente altas em HNO<sub>3</sub> 7M, como se pode ver na Figura 4.2, mostra que o decréscimo da taxa de reação com o progresso da dissolução não é necessariamente devido à queda da concentração de ácido nítrico para valores inferiores a 8,6M, como afirmado por Bodewig e Kaiser[49] (ver item 3.2.4.1).

A Figura 4.3 apresenta o gráfico do logaritmo natural da velocidade inicial de reação, em função do logaritmo da concentração de ácido nítrico. Essa taxa inicial ( $dC_{Th}/dt$ ) foi calculada para o primeiro minuto como sendo uma aproximação de  $\Delta(\text{concentração de tório})/\Delta(\text{tempo})$ . A inclinação da melhor reta ajustada mostra que a ordem aparente da reação com relação ao ácido nítrico é 0,81.

Calculando-se pelo mesmo método a ordem da reação para os dados obtidos por Farrell e Isaacs [36] e por Bond [35], no intervalo 8 a 13M de HNO<sub>3</sub>, encontra-se 0,85 e 0,92, respectivamente. Dyck e outros [59] encontraram 1,2. Com base nesses dados e nos resultados aqui apresentados, pode-se afirmar que a ordem aparente da reação de dissolução de óxido de tório em ácido nítrico, com relação a esse ácido, é um valor próximo da

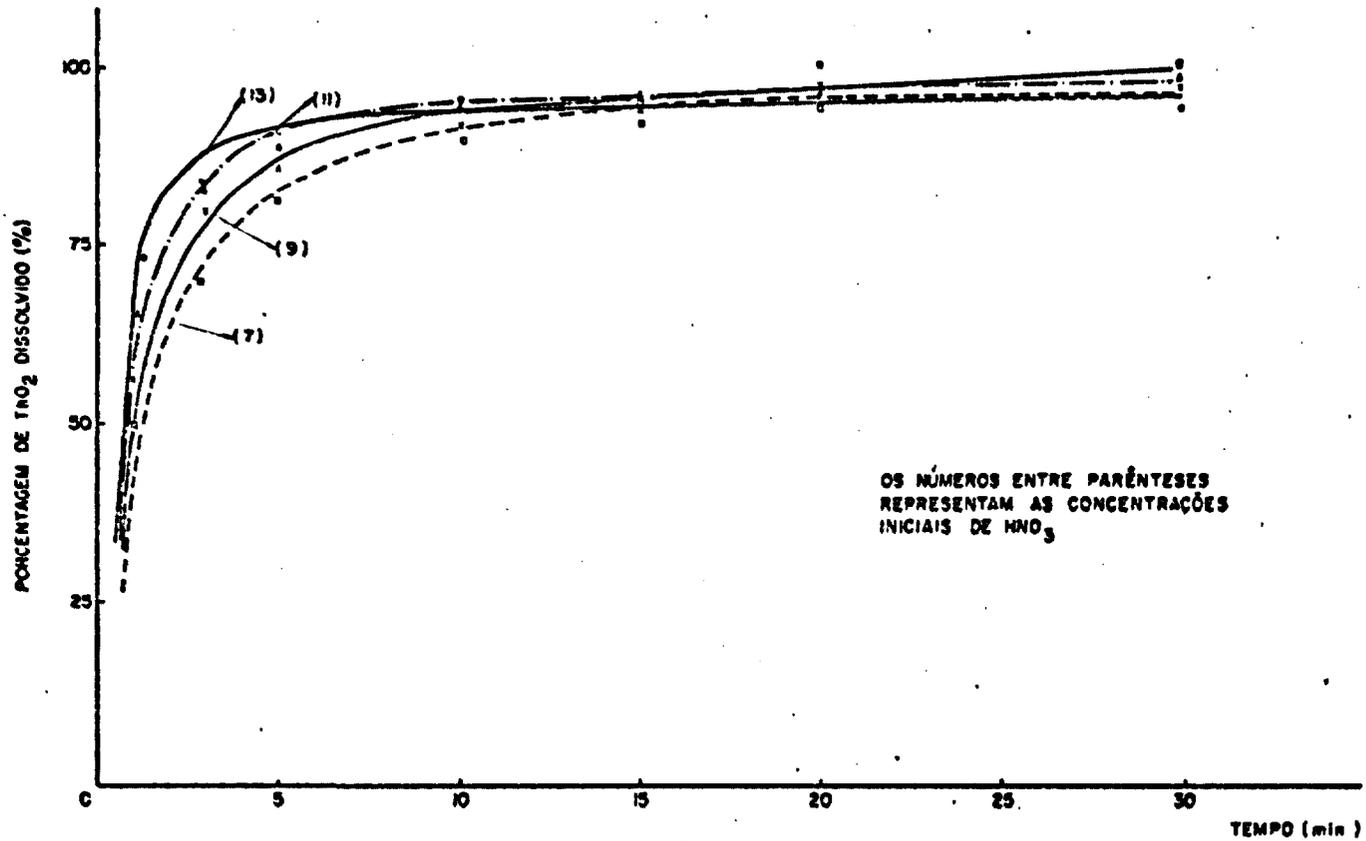


FIGURA 4.2  
 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE HNO<sub>3</sub> NA DISSOLUÇÃO DE ThO<sub>2</sub>  
 -HF: 0,05 M  
 -AL(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: ausente

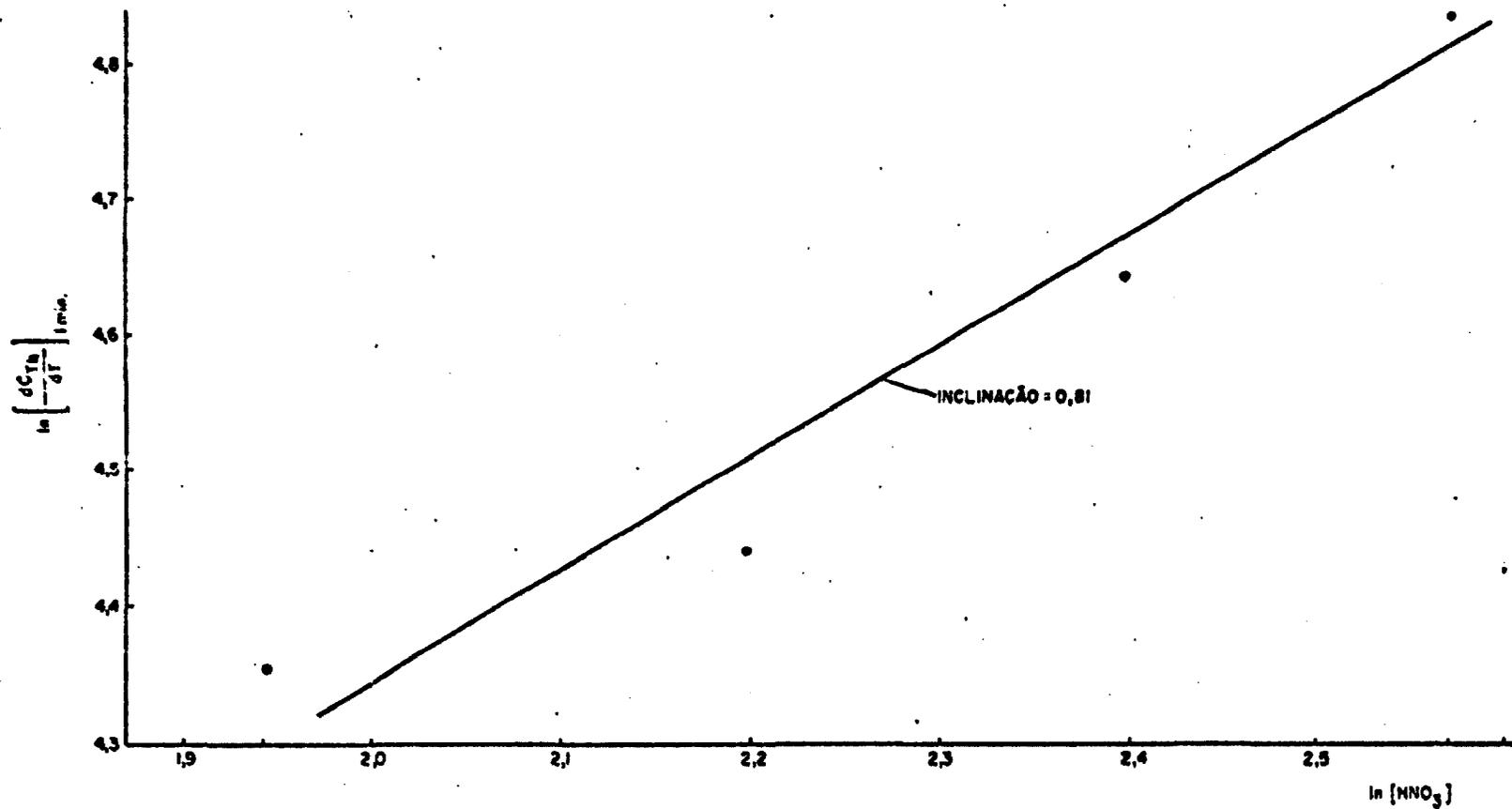


FIGURA 4.3  
 DETERMINAÇÃO DA ORDEM APARENTE DA REAÇÃO COM RESPEITO À CONCENTRAÇÃO DE HNO<sub>3</sub>  
 - HF: 0,05 M  
 - Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: ausente

unidade, no intervalo de 8 a 13 moles/l.

Quanto maior for a concentração de ácido fluorídrico, dentro do intervalo considerado nos testes, maior será a taxa de reação, como pode ser comprovado na Figura 4.4. A inclinação do gráfico  $\ln$  (concentração de ácido fluorídrico) versus  $\ln$  (taxa de reação), apresentado na Figura 4.5, fornece a ordem aparente da reação, com respeito ao ácido fluorídrico, para  $\text{HNO}_3$  13M à ebulição. O valor encontrado é próximo de 0,5.

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram que há forte interação entre os componentes da solução dissolvente. Na Figura 4.6 vê-se que quanto menor a concentração de ácido fluorídrico, maior será a variação da taxa de reação causada por variações na concentração inicial de ácido nítrico. Ou, por outro lado, quanto menor a concentração de ácido nítrico, maior a influência relativa do ácido fluorídrico na taxa de dissolução do óxido de tório.

A interação entre o ácido nítrico e o nitrato de alumínio pode ser vista na Figura 4.7: se na ausência deste nitrato, as curvas para concentrações de ácido nítrico 9M e 13M são praticamente as mesmas, já na presença de 0,10M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , a redução da concentração inicial de ácido nítrico reduz a taxa da reação. Nessa mesma Figura 4.7, observa-se que a adição de nitrato de alumínio a uma solução 13M em  $\text{HNO}_3$  aumenta ligeiramente a taxa inicial da reação, enquanto que a adição da mesma quantidade de nitrato a uma solução de  $\text{HNO}_3$  9M provoca uma pequena redução na velocidade de dissolução.

A Figura 4.8 mostra que quanto maior a concentração de nitrato de alumínio na solução dissolvente, maior é a influên

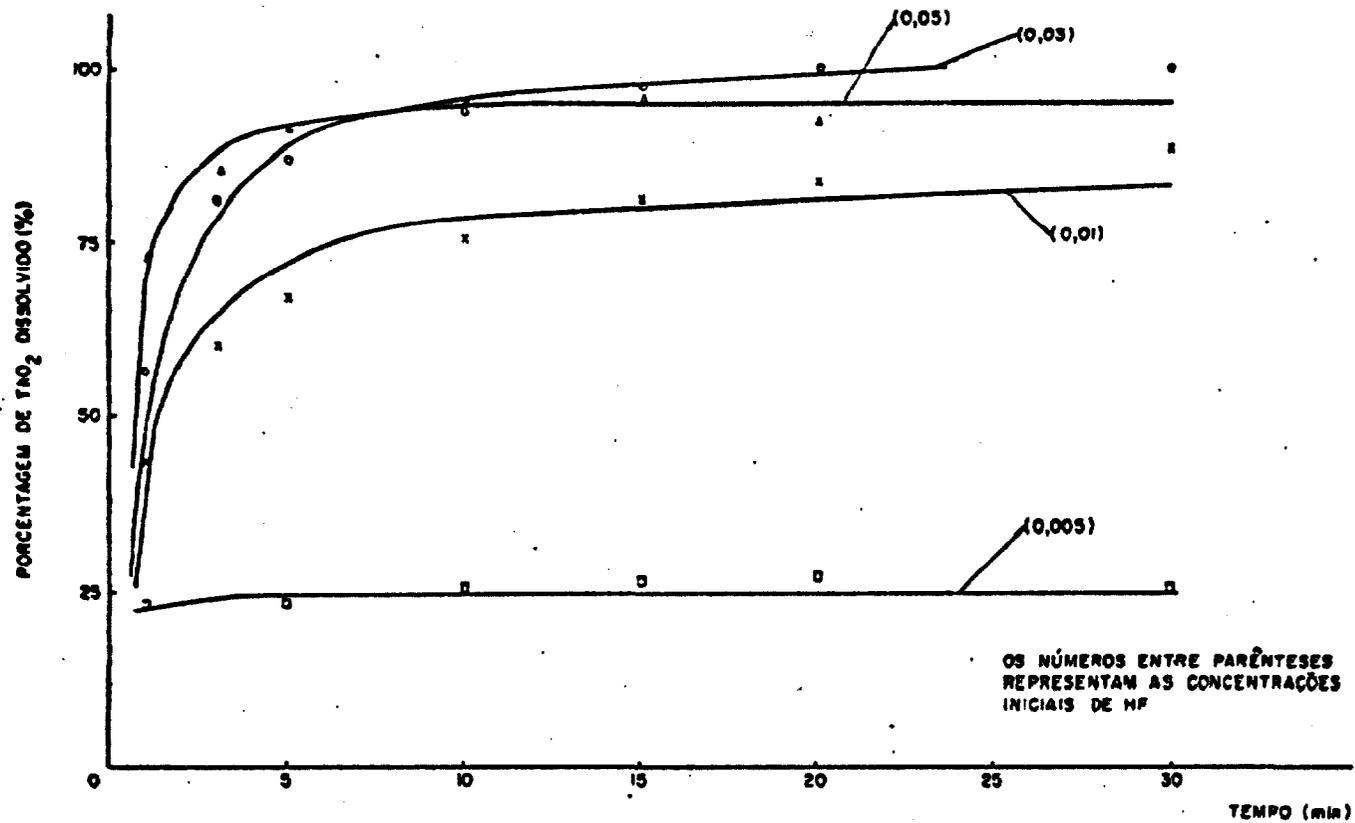


FIGURA 4.4  
 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE HF NA DISSOLUÇÃO DE  $\text{ThO}_2$   
 -  $\text{HNO}_3$ : 13 M  
 -  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ : ausente

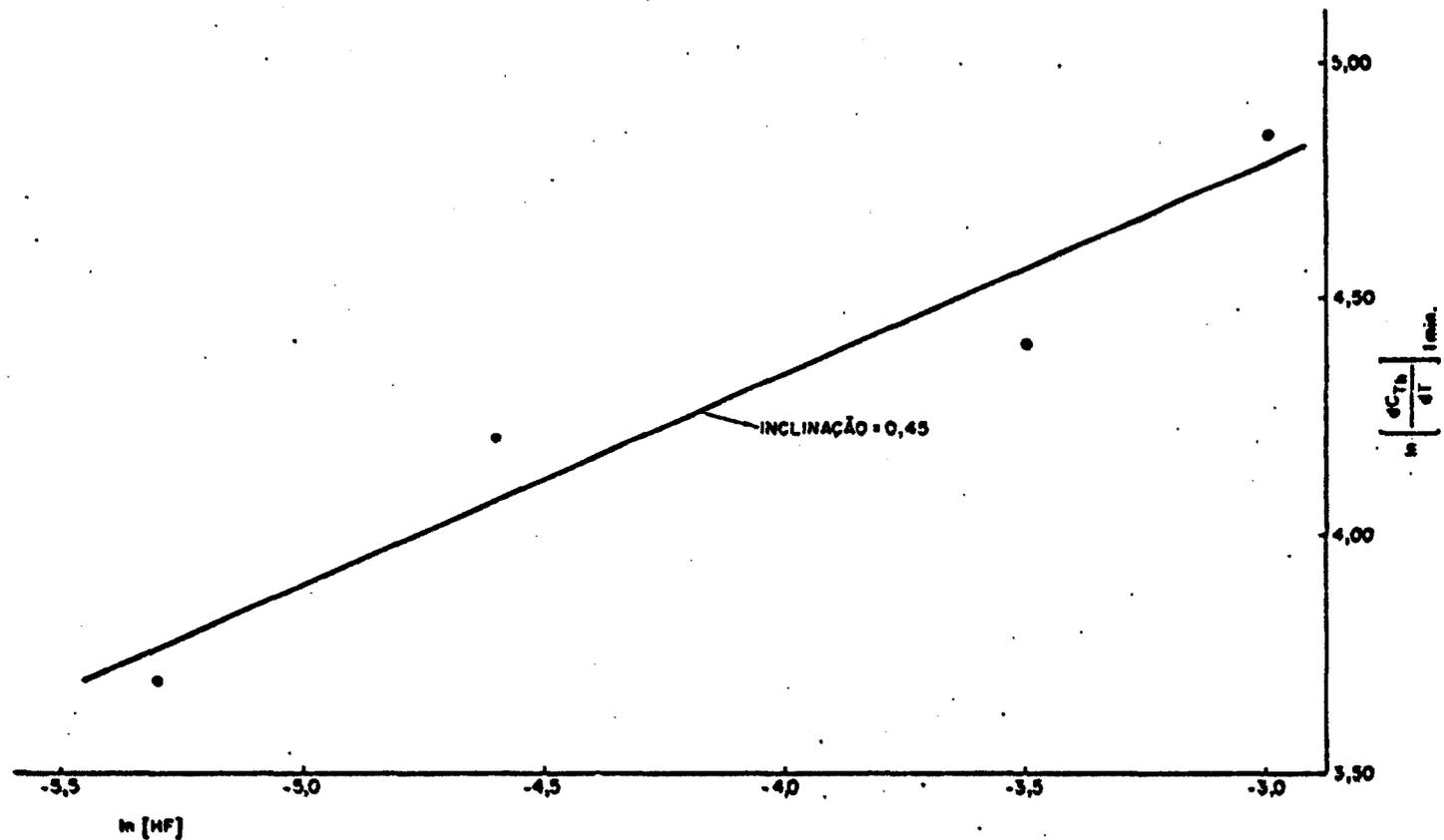


FIGURA 4.5  
 DETERMINAÇÃO DA ORDEM APARENTE DA REAÇÃO COM RESPEITO À CONCENTRAÇÃO DE HF.  
 -  $HNO_3$ : 13 M  
 -  $Al(NO_3)_3$ : ausente

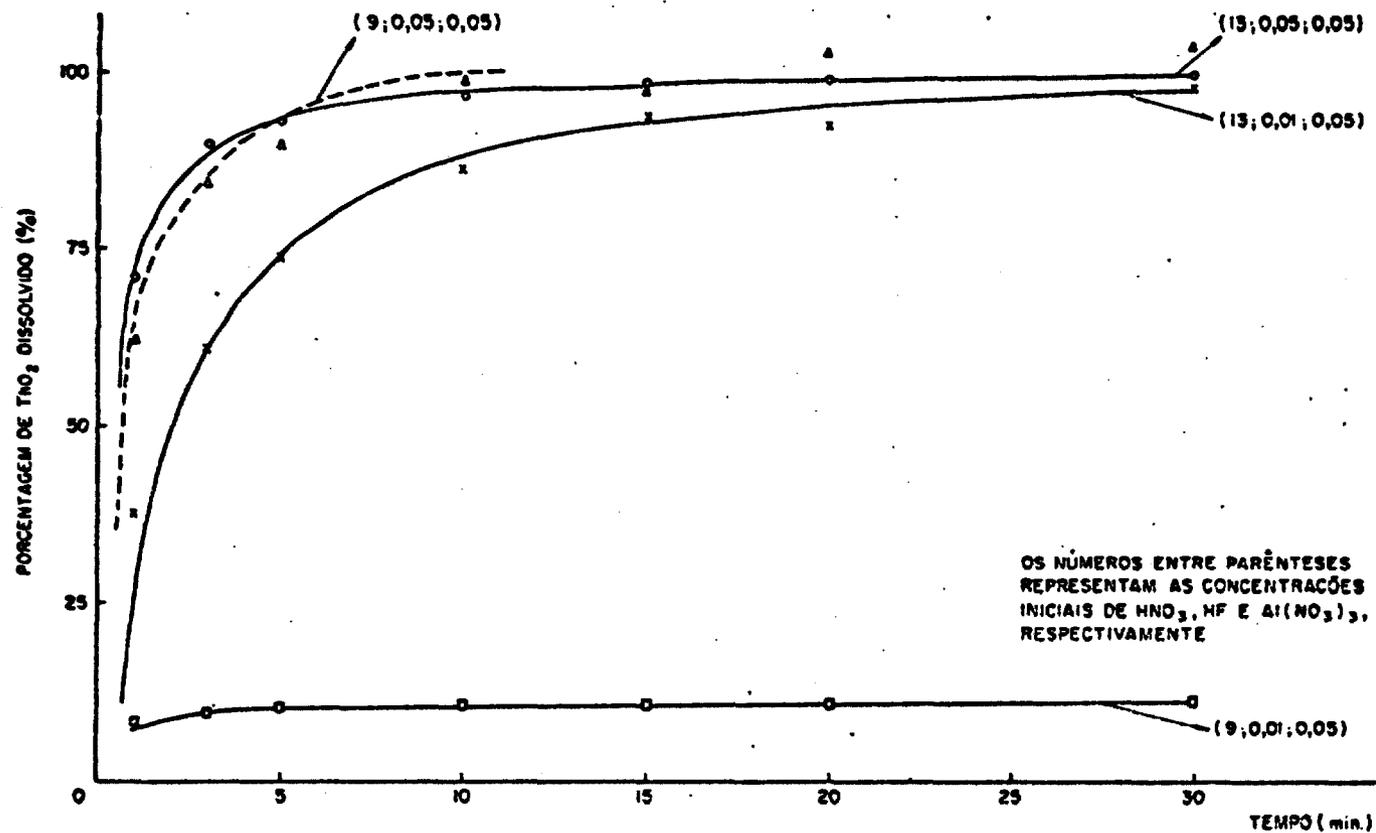


FIGURA 4.6  
EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE  $\text{HNO}_3$  E  $\text{HF}$  NA DISSOLUÇÃO DE  $\text{ThO}_2$

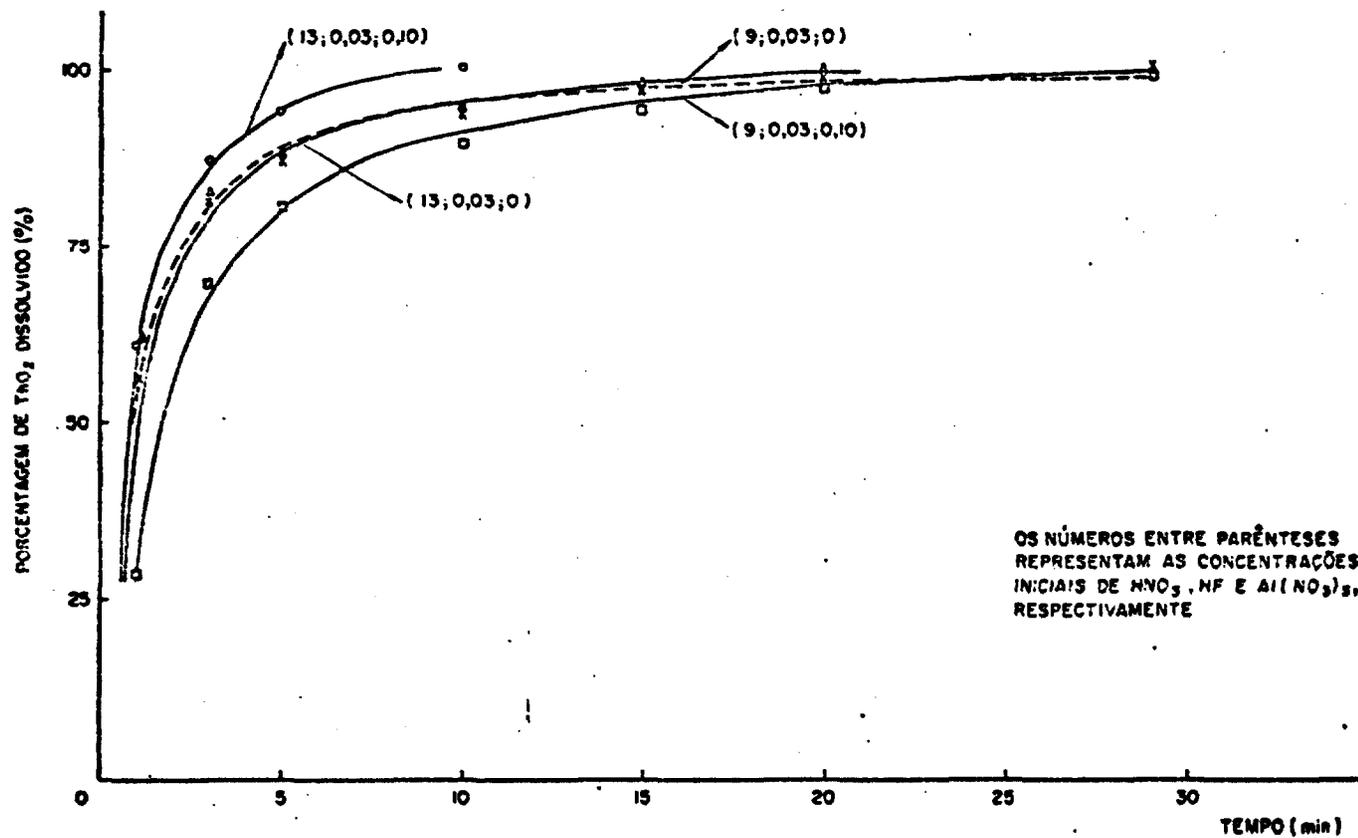


FIGURA 4.7  
EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE  $\text{HNO}_3$  E  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  NA DISSOLUÇÃO DE  $\text{ThO}_2$

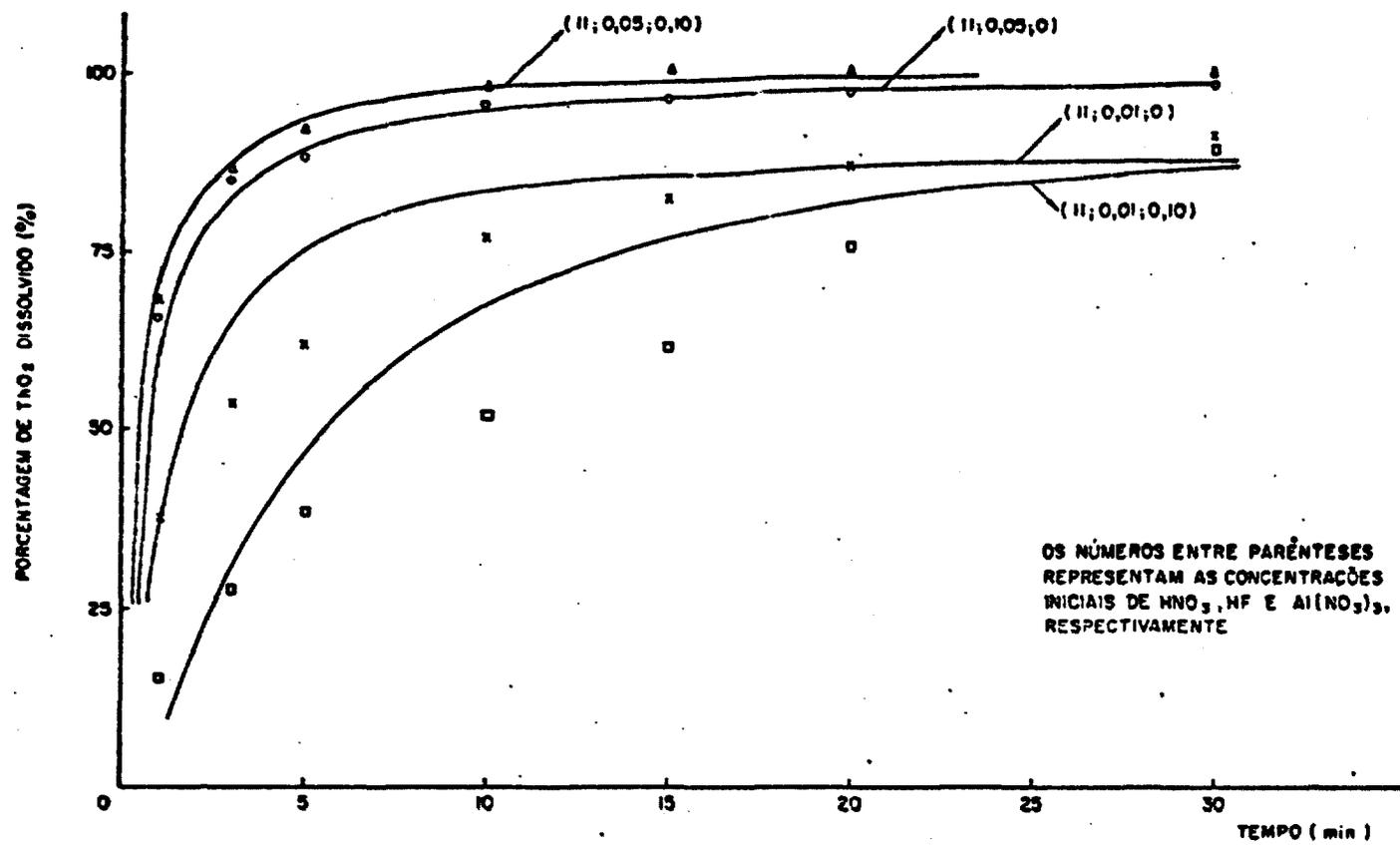


FIGURA 4.8  
EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE HF E Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> NA DISSOLUÇÃO DE ThO<sub>2</sub>

cia relativa do ácido fluorídrico na velocidade da reação . Fica claro também que para uma concentração de 0,05M de HF, a adição de nitrato de alumínio praticamente não altera a curva de dissolução. Já para HF 0,01M, a adição de nitrato de alumínio reduz significativamente a taxa inicial da reação.

#### 4.2 Dissolução de Pastilhas de $(Th, 5\%U)O_2$

##### 4.2.1 Características dos Materiais Utilizados

As pastilhas utilizadas nos trabalhos de dissolução foram fabricadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - NUCLEBRÁS, como parte de seu programa de qualificação do processo de produção de pastilhas, no âmbito do programa "Utilização de Tório em PWRs". As características apresentadas são, portanto, o resultado do estágio dos trabalhos na época de seu fornecimento.

As pastilhas de  $(Th, 5\%U)O_2$  são produzidas por prensagem direta e sinterização de microesferas fabricadas pelo método de gelatinização externa, ou precipitação-gel. Este é um processo químico via úmida, em que gotas de solução mista de nitratos de tório e urânio, na proporção desejada, são solidificadas por precipitação com amônia, em um valor de pH bem definido. As gotas são pré-endurecidas ao passar por um espaço cheio de amônia gasosa, continuando o endurecimento em contato com uma solução aquosa de amônia, onde permanecem por algum tempo. O

pré-endurecimento evita a deformação das gotas ao se chocarem com a superfície da solução amoniacal. As reações químicas que ocorrem são:



As gotas endurecidas são denominadas microesferas-gel e contêm ainda impurezas, como água, amônia e nitrato de amônio, que devem ser eliminadas nas etapas subsequentes de processamento. Seguem-se, então, etapas de lavagem com água e amônia, secagem e calcinação.

As experiências na fabricação das pastilhas mostram que quanto menos drástico for o tratamento térmico de calcinação, menor será o valor da resistência de fratura das microesferas e maior será o grau de esmagamento na prensagem, sendo pois, conseqüentemente, maior a densidade da pastilha resultante.

A prensabilidade das microesferas é um fator importante na fabricação de pastilhas a serem utilizadas como combustível nuclear, que devem obedecer a especificações rigorosas de dimensões e densidade, apresentando tamanho e distribuição adequados de poros, caracterizando uma boa microestrutura.

Após a prensagem, as pastilhas são sinterizadas sob atmosfera de 4% hidrogênio e argônio, em torno de 1600°C.

Com o objetivo de melhorar a microestrutura das pastilhas obtidas, um desenvolvimento foi a inclusão de fuligem (carvão vegetal pulverizado) à solução de alimentação para fabrica

ção de microesferas. O carbono é eliminado em tratamentos térmicos posteriores.

Nos testes de dissolução foram utilizados três tipos de pastilhas de  $(Th, 5\%U)O_2$ , cujas características são apresentadas na Tabela 4.3. As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram as fotografias que documentam a ceramografia feita em amostras das pastilhas usadas.

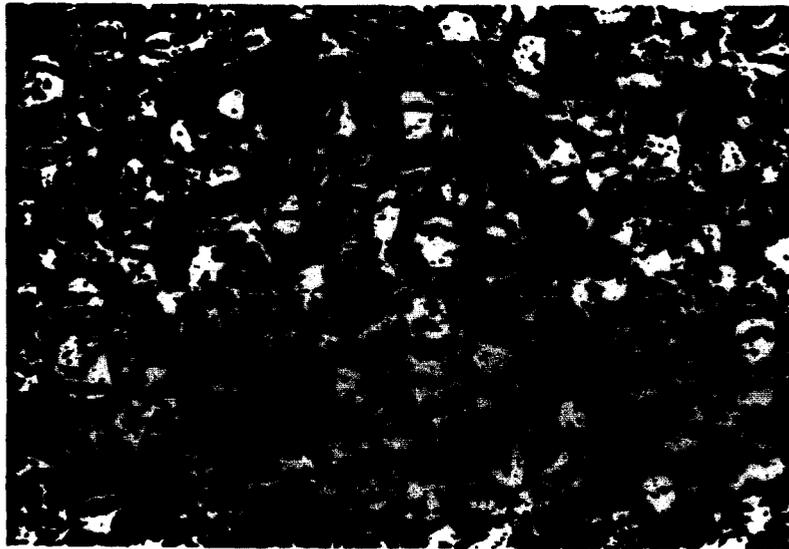
#### 4.2.2 Montagem e Procedimento Experimental

O objetivo geral dos testes de dissolução de pastilhas de  $(Th, 5\%U)O_2$  foi obter o tempo de sua dissolução total, verificando as variações de acordo com a história de fabricação do material. Com as pastilhas fabricadas com adição de fuligem foi também pesquisado o efeito da relação (massa de sólido/volume de solução), no tempo necessário para se obter uma solução com concentração 1 mol de tório por litro.

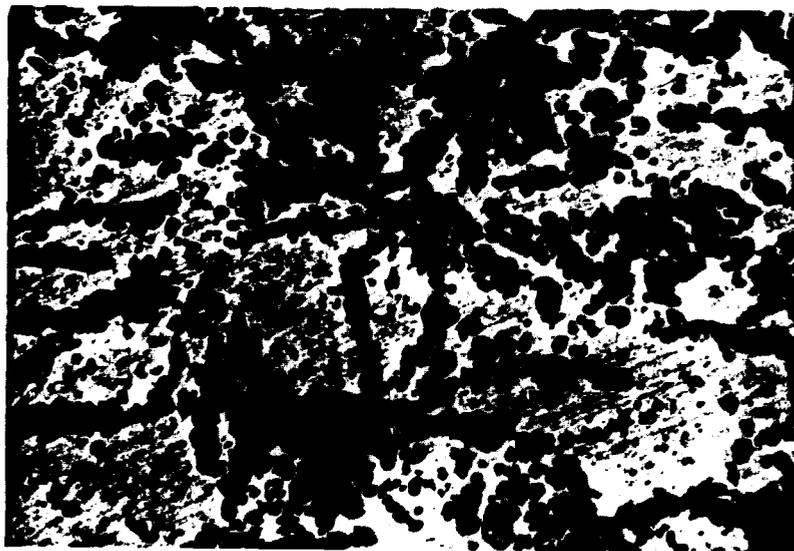
A montagem utilizada nos testes de dissolução de pastilhas de  $(Th, 5\%U)O_2$  pode ser vista nas Figuras 4.12 e 4.13. Consta de dois balões de três bocas de 125 ml, aquecidos pelo fundo, cada um ligado a um condensador de refluxo e ambos a um sistema de coleta dos gases nitrosos residuais formados. Nas aberturas restantes podem ser colocados um termômetro e um tubo para a injeção de nitrogênio. A montagem contém um sistema para medida e controle da vazão de nitrogênio. O objetivo de sua injeção no meio reagente é carrear os gases formados na reação e agitar adicionalmente a solução, mas seu uso foi restrito aos

Tabela 4.3 - Características das Pastilhas de  $(Th, 5\%U)O_2$  Utilizadas nos Testes de Dissolução

CARACTERÍSTICAS	TIPOS DE PASTILHAS		
	1	2	3
Pressão de compactação (kN/cm <sup>2</sup> )	59	78	49
Temperatura/tempo de sinterização	1600°C/3h	1700°C/2h	1700°C/0,5h
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) (% da densidade teórica)	~8,3 (83% DT)	~9,3 (93% DT)	~9,4 (94% DT)
Porosidade: total aberta	17% 95%	variável variável	6,5% 14-19%
Dimensões (altura x diâmetro) (mm)	(8,9 - 9,7) x 9,1	(9,6 - 10,2) x 9,6	11,0 x 9,11
Massa (g)	~5	~6,5	~6,5
Microestrutura	não homogênea, do tipo "brombeer", com poros muito grandes e interligados	não homogênea, com poros irregulares e disformes	homogênea, com distribuição de poros regular e praticamente sem poros grandes
Adição de fuligem	não	sim	sim



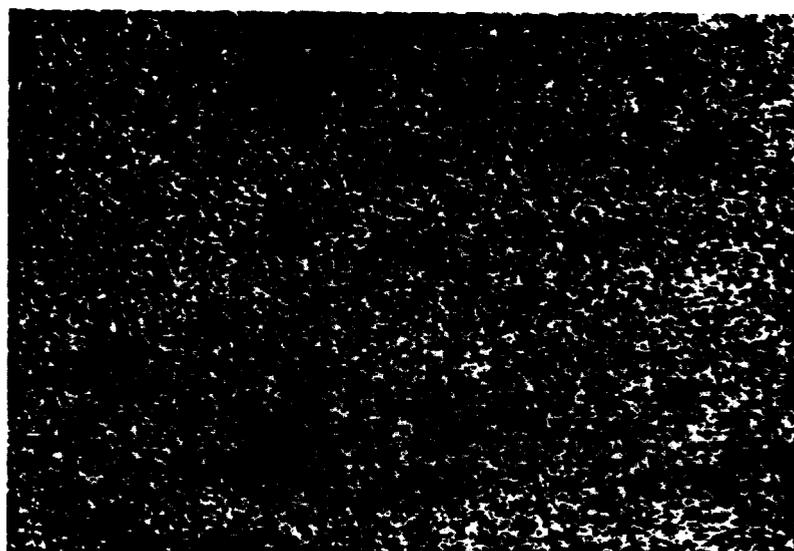
a) Ampliação: 50x



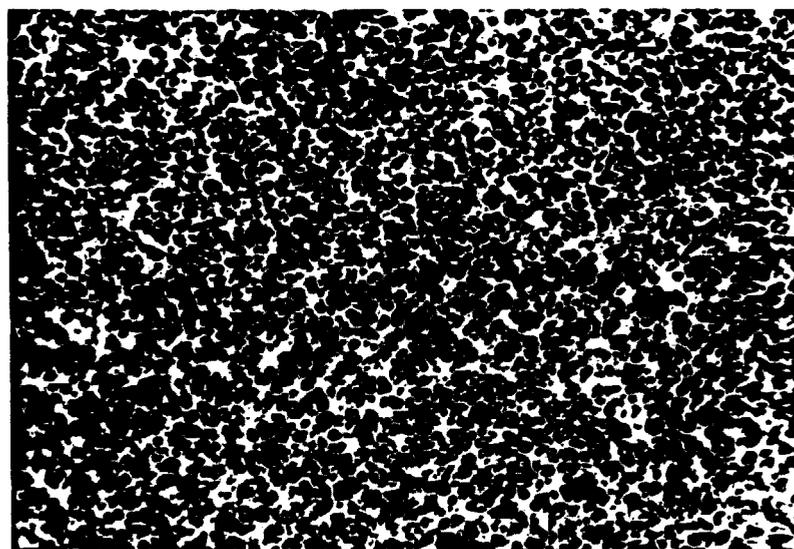
b) Ampliação: 250x

FIGURA 4.9

MICROFOTOGRAFIA DE PASTILHA  $(Th, 5\%U)O_2$  COM DENSIDADE  $\sim 8,3g/cm^3$ ,  
FABRICADA SEM ADIÇÃO DE FULIGEM

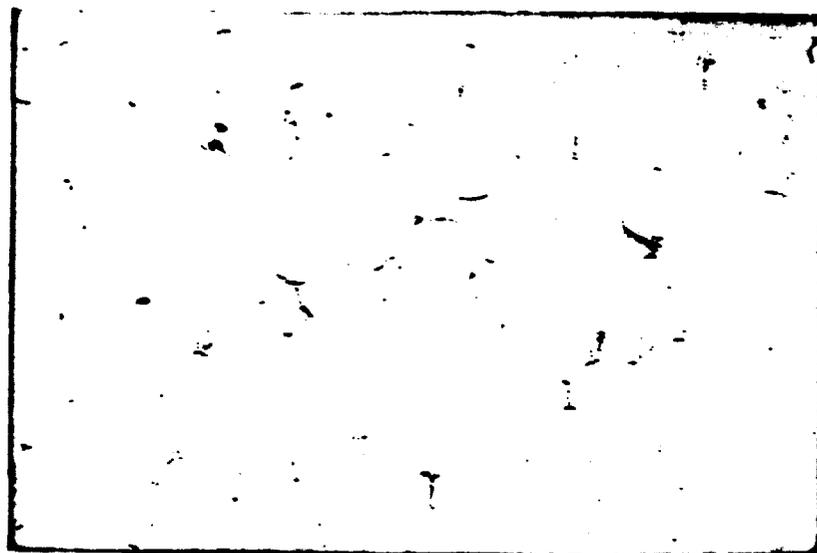


a) Ampliação: 50x

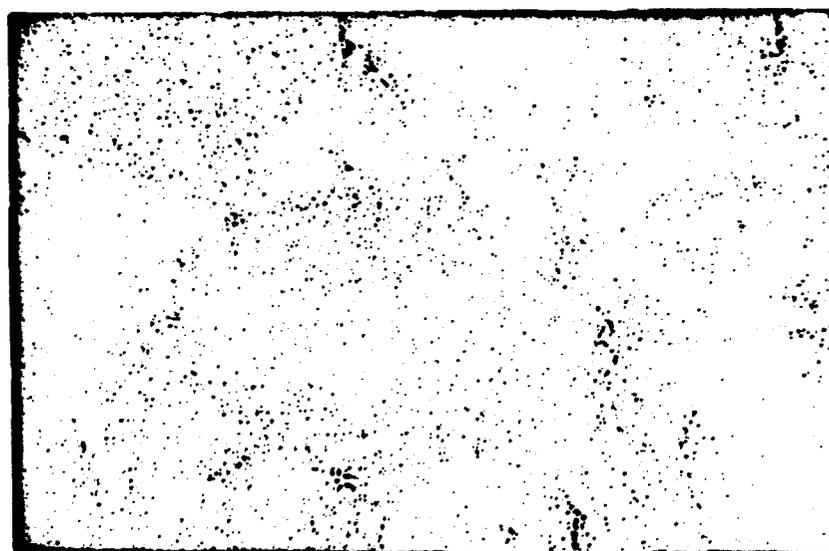


b) Ampliação: 250x

FIGURA 4.10  
MICROFOTOGRAFIA DE PASTILHA (Th, 5%)O<sub>2</sub> COM DENSIDADE  $\sim 9,3\text{g/cm}^3$ ,  
FABRICADA COM ADIÇÃO DE FULIGEM



a) Ampliação: 50x



b) Ampliação: 240x

FIGURA 4.11

MICROFOTOGRAFIA DE PASTILHA (Th, 5%U)O<sub>2</sub> COM DENSIDADE  $\sim 9,4 \text{ g/cm}^3$ ,  
FABRICADA COM ADIÇÃO DE FULIGEM

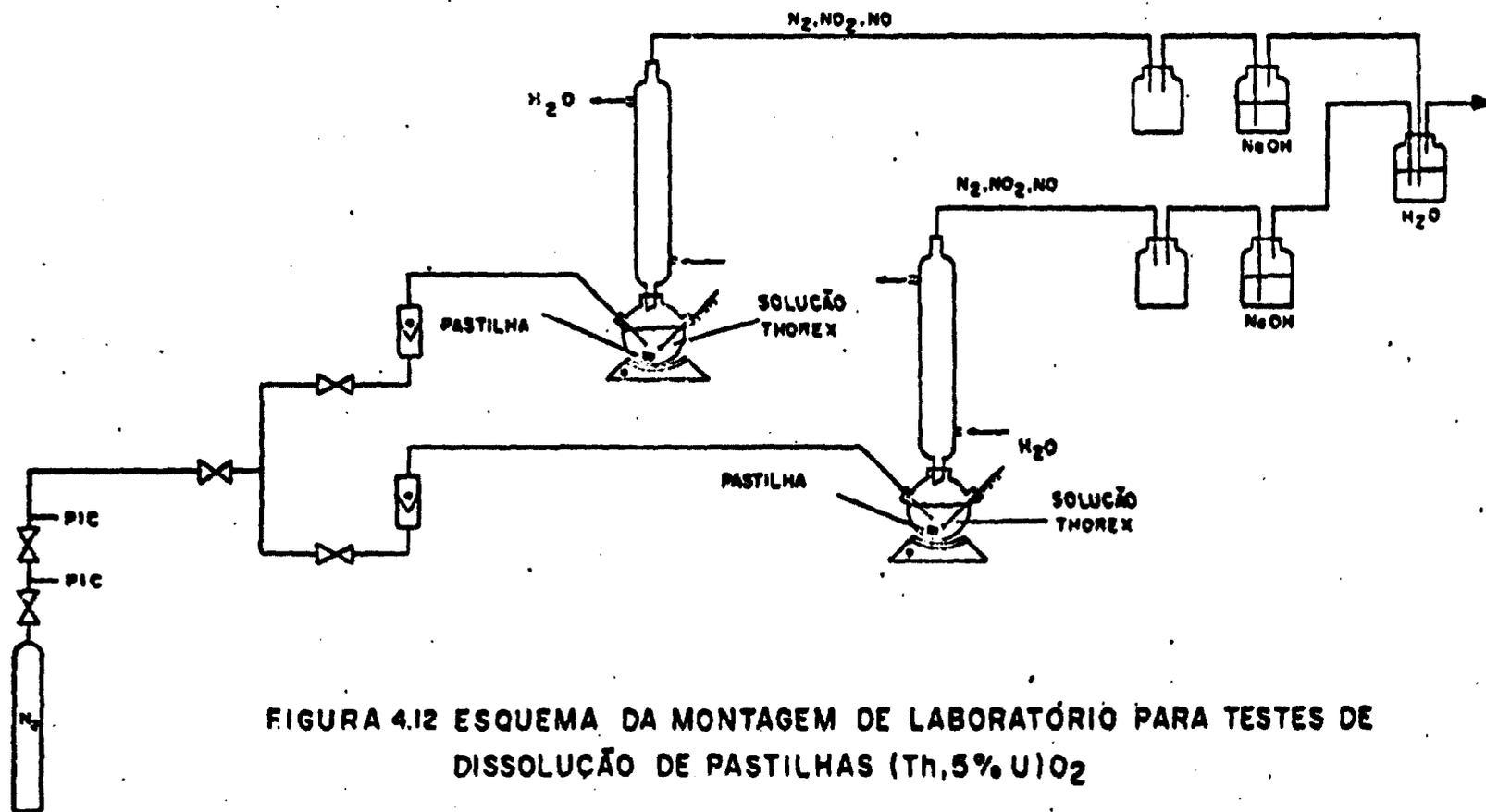


FIGURA 4.12 ESQUEMA DA MONTAGEM DE LABORATÓRIO PARA TESTES DE DISSOLUÇÃO DE PASTILHAS (Th, 5% U)O<sub>2</sub>



FIGURA 4.13

MONTAGEM DE LABORATÓRIO UTILIZADA PARA TESTES DE DISSOLUÇÃO  
DE PASTILHA DE  $(Th, 5\%O_2)$

primeiros testes de dissolução, com as pastilhas de menor densidade, pois chegou-se à conclusão de que era dispensável, pelo menos no âmbito deste trabalho. Com a montagem em paralelo de dois conjuntos para dissolução, podiam ser feitos testes simultâneos, agilizando a coleta de dados e facilitando a comparação de resultados.

Para a realização de um teste, uma pastilha era colocada em 25 ml de solução THOREX já em ebulição e, em princípio, dissolvida completamente. A solução resultante era então esfriada e filtrada, sendo o resíduo não dissolvido recuperado por calcinação. Esta é a descrição geral de um teste e se enquadra totalmente no trabalho com as pastilhas de menor densidade. Para facilitar a tomada de amostras para análise química de acompanhamento do processo, depois julgou-se melhor dobrar o volume da solução dissolvente, mantendo em princípio a mesma relação entre a massa de sólido e este volume. Assim, passou-se a utilizar duas pastilhas de  $(Th, 5\%U)O_2$  e 50 ml da solução THOREX.

Para a pesquisa do efeito da relação entre a massa de sólido e o volume da solução dissolvente sobre a velocidade de dissolução, foram tomadas 3 e 4 pastilhas e dissolvidas nos mesmos 50 ml de solução. Para os testes utilizando a técnica "heel", as pastilhas de  $(Th, 5\%U)O_2$  foram dissolvidas até que a solução-produto alcançasse 1M em tório. Neste ponto, a reação era paralisada e a massa de pastilhas re completada para a massa inicial, reiniciando-se a dissolução com solução THOREX nova, até que se obtivesse novamente 1M em tório.

Foram ainda realizados testes de dissolução de pastil

lhas (Th,  $5\%U$ )O<sub>2</sub> em temperaturas diferentes da de ebulição, com o objetivo de determinar a energia de ativação da reação, utilizando a mesma montagem já citada. Também foram feitas experiências para verificar o efeito da presença de nitrato de tório sobre a velocidade de dissolução das pastilhas, pela sua adição prévia à solução dissolvente, em uma concentração de 0,2M.

O acompanhamento do processo de dissolução de pastilhas foi feito de duas maneiras: pela análise química do tório e urânio presentes em amostras de 1 ml, tomadas em instantes pré-estabelecidos e/ou pela determinação da perda de peso do material sólido, após lavado em acetona e em água destilada, e secado. As determinações de urânio e tório foram feitas volumetricamente, o urânio por cerimetria e o tório por complexometria com EDTA.

Durante a realização dos testes apresentaram-se alguns problemas de caráter prático, dos quais alguns foram resolvidos com a substituição de equipamentos auxiliares, enquanto outros se mantiveram em todo o trabalho. O fato mais importante foi a constatação sistemática de perda de volume da solução devido à evaporação, principalmente quando era necessária a abertura do sistema para retirada das pastilhas e determinação de suas perdas de peso parciais. A medida do volume da solução ao final de cada teste revelou perdas de até 4 ml após 12 horas de reação. Para efeito de avaliação dos resultados considerou-se que essa perda se distribua uniformemente ao longo de todo o teste.

O sistema de lavagem dos gases produzidos na reação resulta numa certa pressão sobre o sistema reagente. Equipamentos piloto ou industriais devem ser operados a pressões infe-

riores à externa, a fim de evitar possíveis fugas de produtos de fissão gasosos para o meio ambiente.

#### 4.2.3 Análise dos Resultados

A Figura 4.14 mostra curvas de dissolução para os três diferentes tipos de pastilhas de  $(Th, 5\%U)O_2$  utilizados, em solução THOREX a ebulição. Numa análise geral, vê-se que a taxa inicial de dissolução decresce com o aumento da densidade da pastilha. As massas dissolvidas nas primeiras cinco horas de reação são 89%, 82% e 44%, respectivamente, para as pastilhas de densidade cerca de 8,3, 9,3 e 9,4 g/cm<sup>3</sup>, descritas na Tabela 4.3.

As pastilhas com densidade  $\sim 8,3$ g/cm<sup>3</sup>, fabricadas sem adição de fuligem, apresentaram uma certa dispersão nos dados de dissolução, de modo que a sua curva de dissolução apresentada na Figura 4.14, expressa um comportamento médio. Para algumas poucas pastilhas chegou-se a observar tempos de dissolução total de pouco mais de 7 horas e para outras, de cerca de 15 horas. Mas, de um modo geral, a dissolução total dessas pastilhas leva de 10 a 14 horas. Cerca de 80% do material se dissolve nas primeiras 3 horas e os 5% finais levam quase 7 horas para se dissolver.

A principal razão para a dispersão observada está nas próprias características das pastilhas utilizadas. As fotos da Figura 4.9 mostram claramente que sua microestrutura é bastante irregular, com poros muito grandes e interligados. A microestrutura é do tipo "brombeer" (estrutura de amora), isto é, as

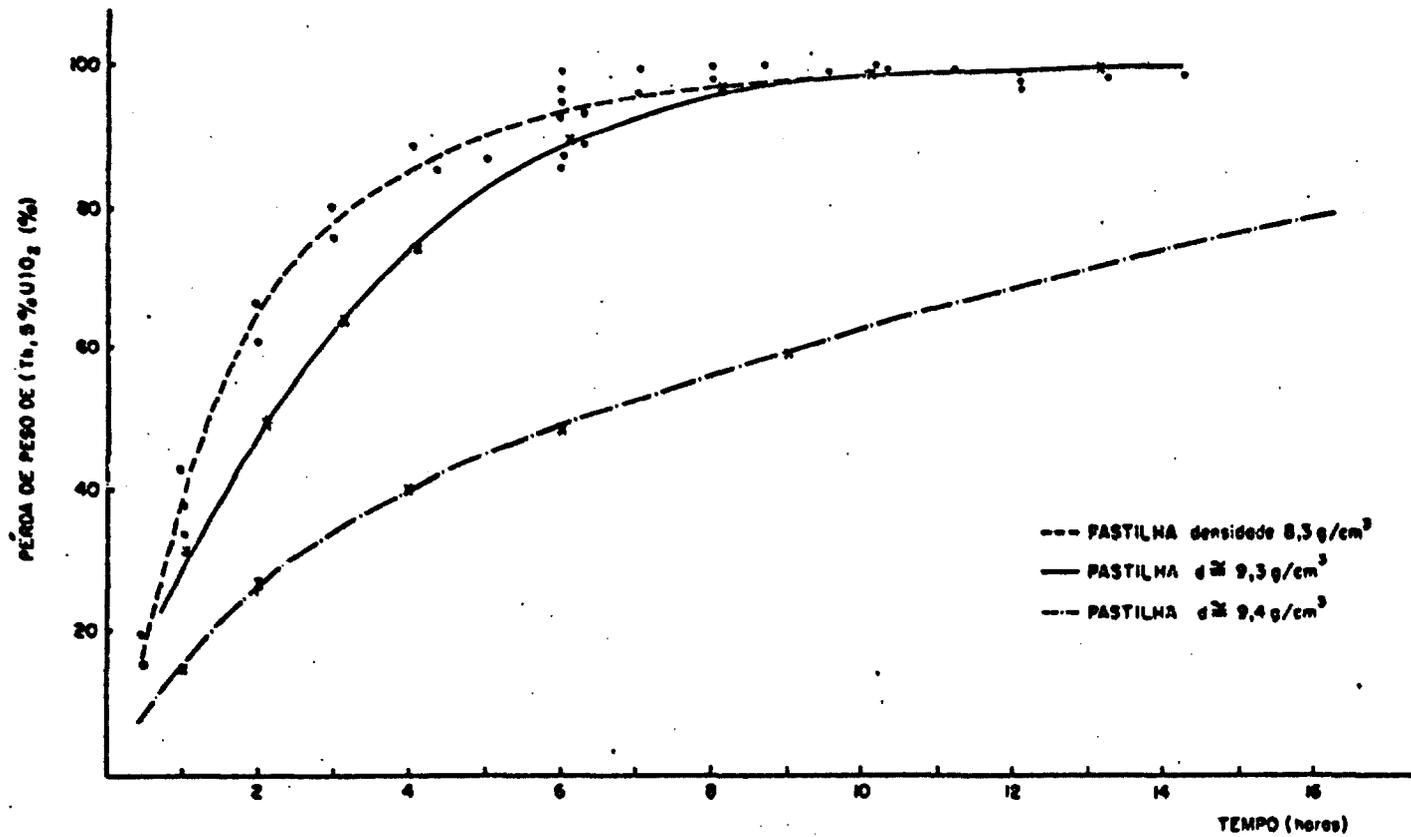


FIGURA 4.14  
DISSOLUÇÃO DE PASTILHAS DE (Th, 5% U)O<sub>2</sub> EM SOLUÇÃO THOREX

microesferas de óxido misto se encontram mecanicamente agrupadas após a prensagem e sinterização, porém não perderam sua configuração própria. Muitas microesferas se fragmentaram levemente, outras apresentaram trincas e fissuras, enquanto algumas sofreram o esmagamento desejado. Assim, é de se supor que existaram diferenças de microestrutura entre uma e outra pastilha do mesmo lote, o que resultaria em diferentes comportamentos de dissolução.

As pastilhas com densidade  $\sim 9,3\text{g/cm}^3$ , fabricadas com adição de fuligem, apresentam uma microestrutura um pouco mais homogênea, mas com poros grandes e disformes, como se vê na Figura 4.10. Apresentaram um comportamento bem mais uniforme na dissolução, dissolvendo-se totalmente em cerca de 15 horas; 80% da massa inicial dissolve-se em pouco menos de 5 horas e os 5% finais levam pouco mais de 7 horas para se dissolver. Como se vê, este é um comportamento bastante semelhante à média do apresentado pelas pastilhas de densidade  $\sim 8,3\text{g/cm}^3$ .

Já as pastilhas com densidade  $\sim 9,4\text{g/cm}^3$ , também fabricadas com adição de fuligem, levam mais de 50 horas para se dissolver completamente. Nas primeiras 16,5 horas de reação dissolvem-se 80% da massa de  $(\text{Th}, 5\% \text{U})\text{O}_2$  e as 22 horas finais são gastas para dissolver os últimos 5%. Isso se deve, sem dúvida, à sua microestrutura com uma distribuição de poros bastante homogênea, quase sem poros grandes, como pode ser visto na Figura 4.11. Essas pastilhas têm as características especificadas para as pastilhas a serem utilizadas nos testes de irradiação de combustível de  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ .

Uma vez que o tempo para dissolução total das pasti

lhas em solução THOREX é grande, torna-se necessário procurar procedimentos que permitam otimizar a operação do dissolvedor . Com essa finalidade estudou-se a influência da relação massa de  $(Th, 5U)O_2$ /volume da solução dissolvente no tempo necessário para se obter uma solução 1M em tório. A Figura 4.15, que sintetiza os testes realizados, mostra que um aumento de 50% nessa relação, de 2 para 3 pastilhas/50 ml, possibilita uma redução de  $\sim 70\%$  nesse tempo.

Com esse procedimento, dissolveu-se, a massa correspondente a 4 pastilhas de densidade  $\sim 9,3g/cm^3$  em apenas 10 horas de reação (ver Figura 4.16), enquanto que o tempo necessário para se dissolver essa mesma massa, segundo o procedimento de dissolução completa de duas pastilhas por vez em 50 ml de solução, é de aproximadamente 30 horas.

Para as pastilhas de densidade  $\sim 8,3g/cm^3$  foram feitos testes para se conhecer o efeito da variação de temperatura sobre a velocidade inicial da dissolução, tendo sido determinado o valor de 76 Joules/mol para a energia de ativação da reação em estudo. A Figura 4.17 mostra o gráfico  $\log(\text{velocidade de reação})$  versus  $\log(\text{temperatura}^{-1})$ , de onde foi obtido essa energia de ativação. Valores de 54 a 80 Joules/mol já foram relatados na literatura [36, 59].

As curvas obtidas nos testes destinados a verificar a influência de 0,2M de nitrato de tório previamente dissolvido, na curva de dissolução de pastilhas de  $(Th, 5U)O_2$  em solução THOREX a ebulição, são apresentadas na Figura 4.18. Vê-se que, para as pastilhas de densidade  $\sim 9,3 g/cm^3$ , a presença do íon tório no início da reação pouco alterou o seu comportamento: após

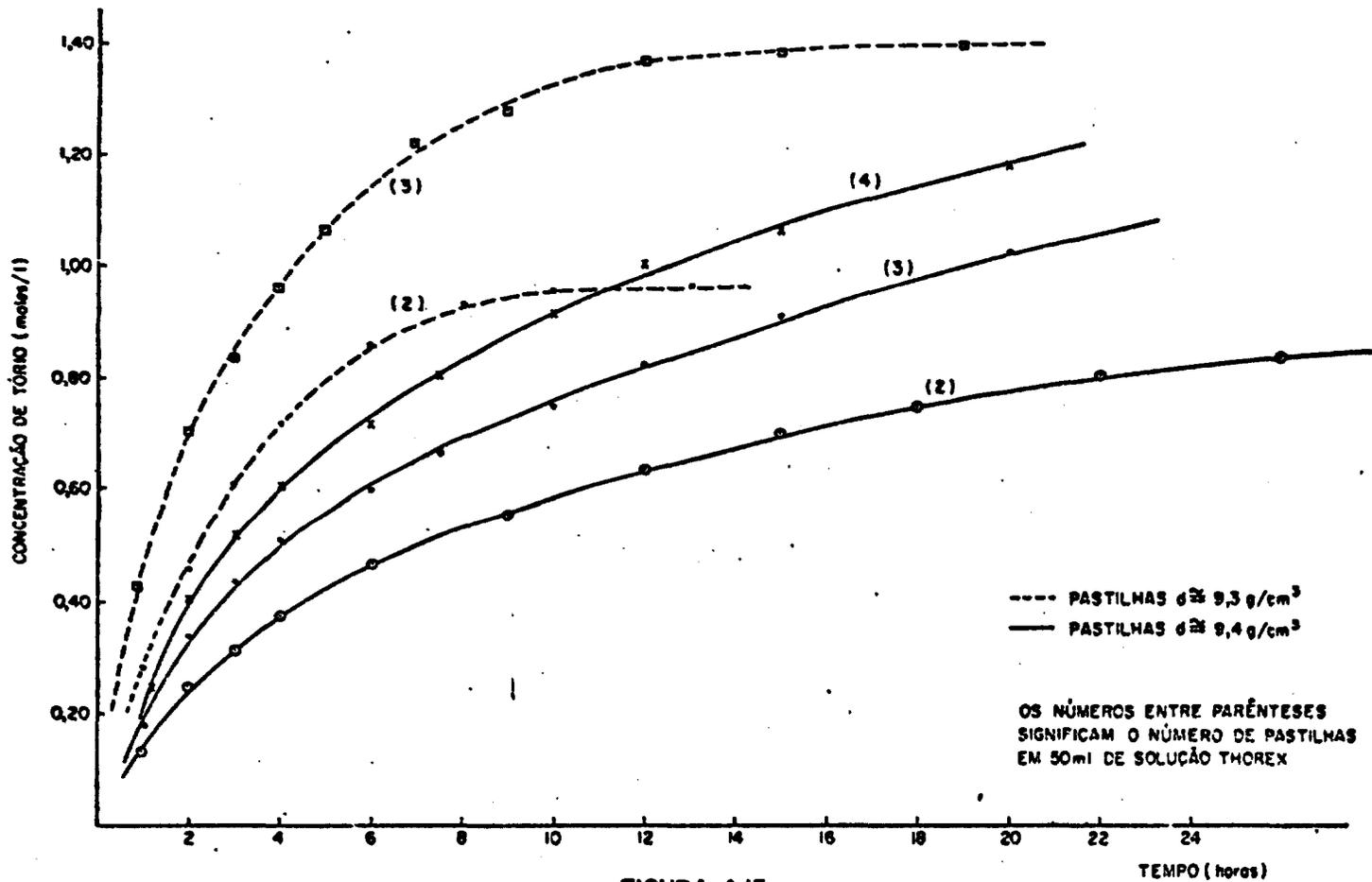


FIGURA 4.15  
 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO (MASSA DE  $(\text{Th}, 5\% \text{U})\text{O}_2$  / VOLUME DE SOLUÇÃO)  
 NO TEMPO NECESSÁRIO PARA OBTENÇÃO DE UMA SOLUÇÃO 1 mol Th/l

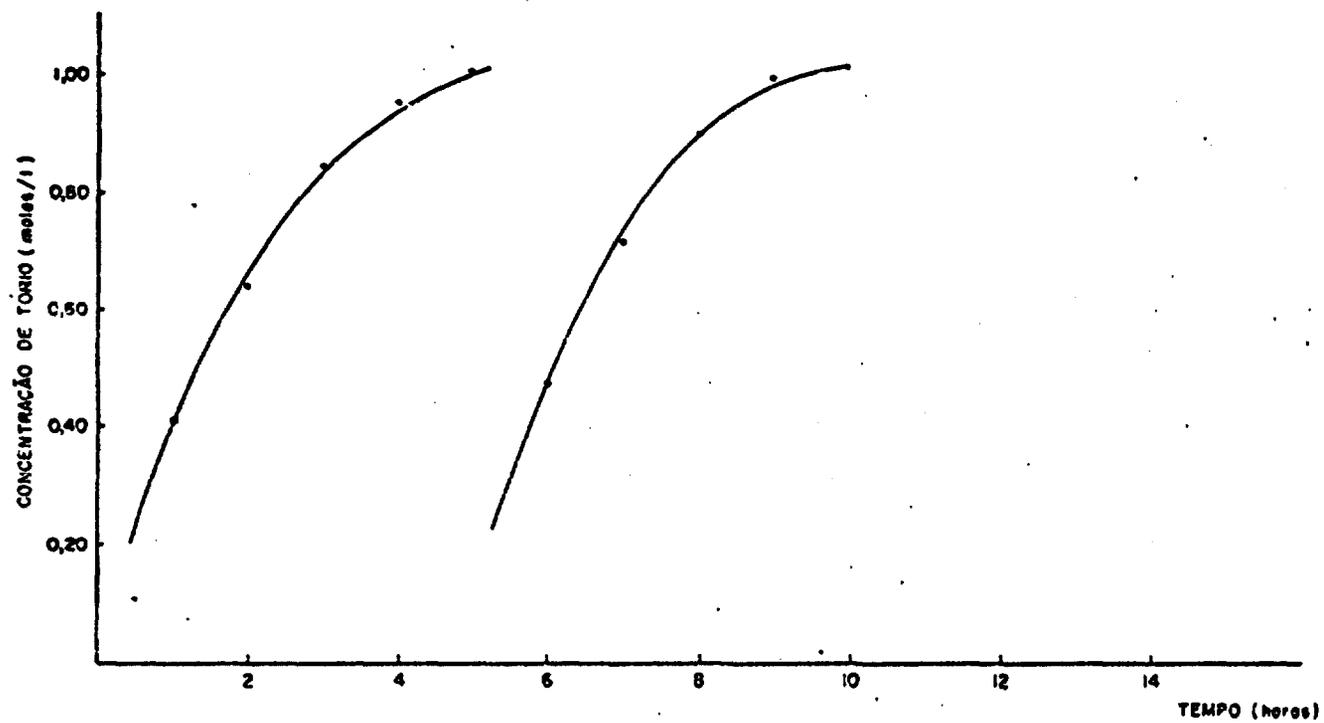


FIGURA 4.16  
DISSOLUÇÃO DE PASTILHAS DE  $(Th, 5\% U)O_2$  EM SOLUÇÃO THOREX, SEGUNDO A TÉCNICA "HEEL"

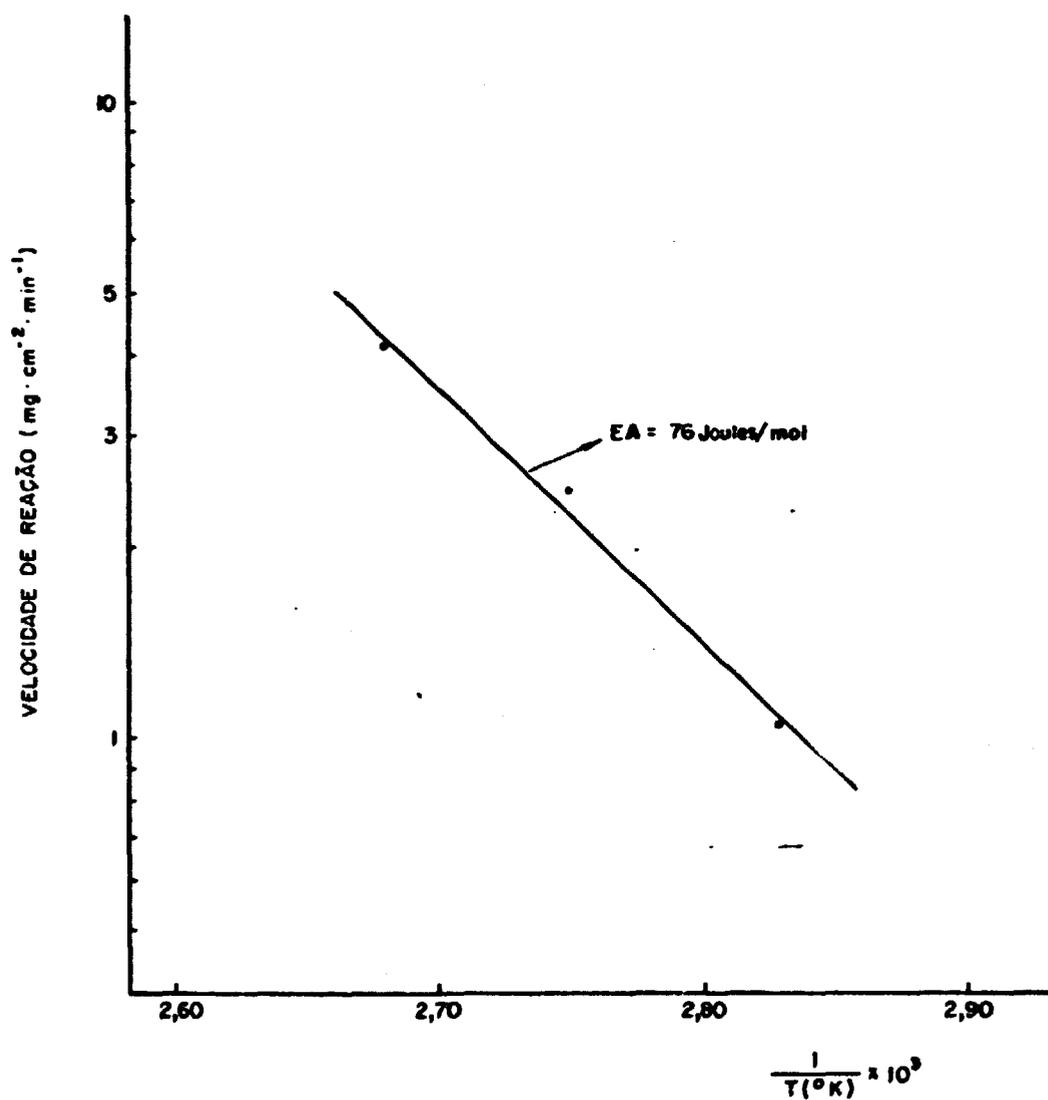


FIGURA 4.17  
EFEITO DA TEMPERATURA NA TAXA DE DISSOLUÇÃO:  
DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

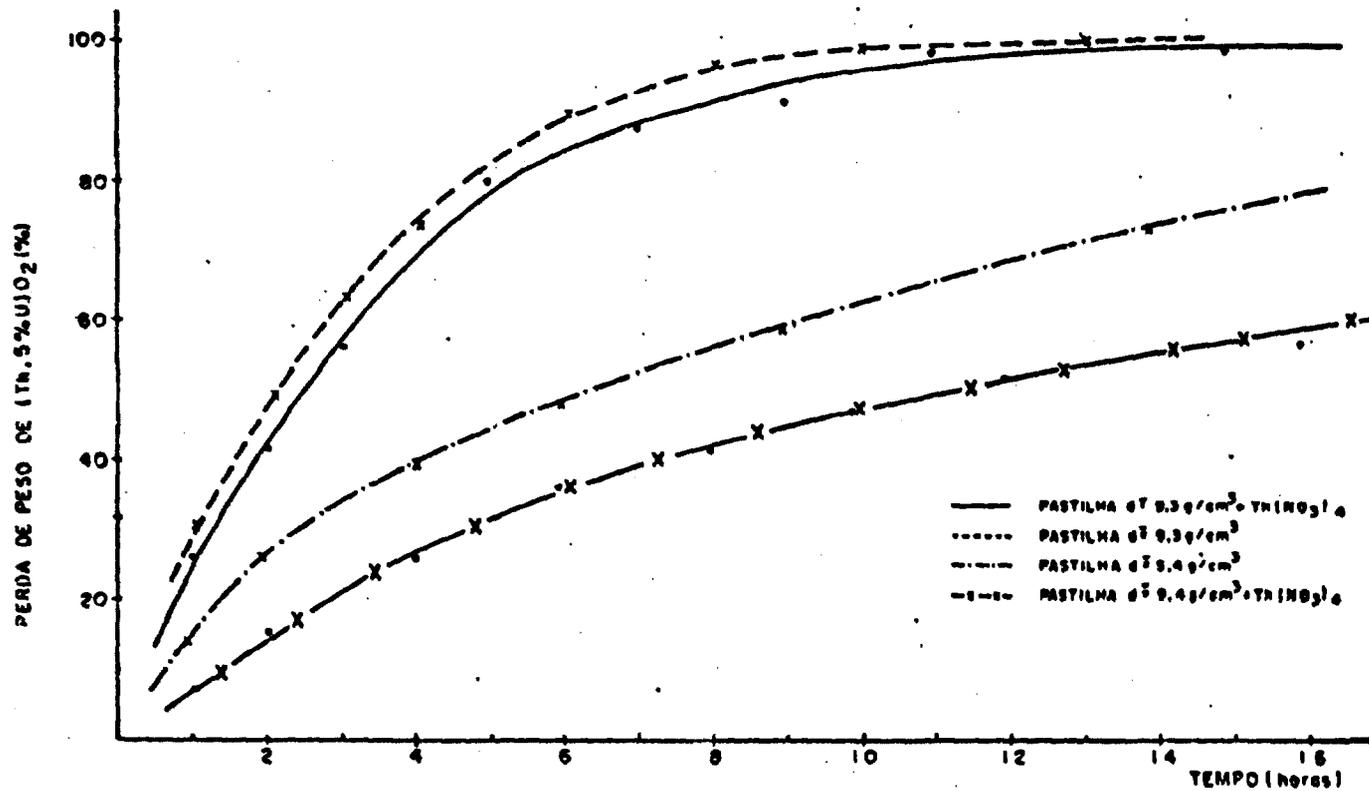


FIGURA 4.18 DISSOLUÇÃO DE PASTILHAS DE (Th,5%U)O<sub>2</sub> EM SOLUÇÃO THOREX CONTENDO 0,2 M DE Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

transcorridas as primeiras 5 horas de reação, a porcentagem dissolvida caiu apenas de 82% para 78%. Já para as pastilhas de densidade  $\sim 9,4\text{g/cm}^3$ , a alteração verificada foi bem mais significativa, pois em 5 horas de reação, a perda de peso foi de apenas 32%, comparada a 44% na ausência de nitrato de tório previamente adicionado.

## 5. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O programa de utilização de tório em reatores a água leve pressurizada, em implementação no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - NUCLEBRÁS, em cooperação com o Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Kraftwerk Union A.G. e NUKEM GmbH da República Federal da Alemanha, tem por principais objetivos gerais: analisar e provar a utilização do tório em PWRs; testar e qualificar elementos combustíveis de urânio/tório e de plutônio/tório, em condições de operação; estudar o fechamento do ciclo do tório, pelo reprocessamento do combustível irradiado. Esse programa utiliza, tanto quanto possível, as tecnologias e "know-how" já disponíveis, para a consecução desses objetivos.

O presente trabalho se insere num esforço de pesquisa e desenvolvimento para o reprocessamento de combustível de óxido misto de urânio e tório. Dirige-se, especificamente, ao conhecimento e controle do processo de dissolução desse material em um dissolvente adequado, etapa anterior à separação e purificação dos elementos de valor presentes no combustível irradiado.

Foi feita uma ampla compilação bibliográfica sobre o assunto. Apresentou-se uma análise das principais variáveis que afetam a reação em estudo, quais sejam: características do material a ser dissolvido, distribuição de tamanho das partículas sólidas, grau de agitação do meio reagente, temperatura de operação do dissolvente, composição da solução dissolvente e relação massa de  $(Th,U)O_2$ /volume de solução. Chamou-se atenção para o fato de que as características do material, determinadas pelo seu histórico metalúrgico, são tão marcantes no processo de dis

solução, que é impossível comparar quantitativamente resultados experimentais obtidos para diferentes materiais. Destacou-se, também, alguns aspectos relacionados à físico-química do sistema óxido de tório/ácido nítrico-ácido fluorídrico, em especial quanto às espécies químicas em solução e ao equilíbrio das reações de formação de complexos entre elas.

Entre os mecanismos propostos para a reação, apresentados no Capítulo 2, não foi possível dizer qual se aproxima mais da realidade, existindo ainda pontos a serem esclarecidos com relação a ambos. O mecanismo proposto por Shying e colaboradores [50], por exemplo, não esclarece porque o óxido de tório só se dissolve, com velocidade utilizável, em solução nítrica, já que o ânion nitrato não é envolvido na reação.

Suposto correto algum desses mecanismos, nas condições para as quais foram propostos ( $\text{HNO}_3$  até 6M - 25° a 70°C), espera-se que também o seja para as condições reais de operação de um dissolvedor industrial ( $\text{HNO}_3$  13M - temperatura de ebulição). Isso porque, como confirmado, a energia de ativação permanece a mesma em ambas as condições. A ordem de grandeza da energia de ativação obtida para a dissolução de pastilha de óxido misto de urânio e tório (76 Joules/mol), atesta que a etapa determinante da velocidade da reação é a própria etapa de reação química na superfície. Se alguma das etapas de difusão necessariamente envolvidas no mecanismo da reação fosse a etapa mais lenta, a energia de ativação deveria ser da ordem de 21 Joules/mol.

Foram realizados testes de dissolução de óxido de tório pulverizado e de pastilhas de óxido misto de urânio e tório, em solução THOREX. Os testes com o primeiro desses materiais

visaram conhecer a influência da composição da solução dissolvente sobre a taxa de reação. Já o trabalho com pastilhas teve por objetivos principais a verificação do comportamento de sua dissolução e a comparação dos resultados obtidos para diferentes pastilhas.

A dissolução de óxido de tório pulverizado em solução THOREX ocorre com taxas iniciais bastante altas, de forma que, se for mantido um contato sólido-líquido satisfatório à temperatura de ebulição, a reação se completará em 25 a 30 minutos. Os resultados mostram que seria possível um processamento em condições menos vigorosas do que as encontradas com a solução THOREX, assegurando-se ainda tempos razoáveis de dissolução. Poder-se-ia, para isso, empregar soluções dissolventes contendo ácido nítrico em concentrações menores que os 13M da solução THOREX. Valores entre 9 e 11M poderiam ser utilizados. Alternativamente, poder-se-ia considerar concentrações de ácido fluorídrico até mesmo menores que 0,03M, inferiores portanto aos 0,05M normalmente usados, mantida a concentração de nitrato de alumínio em um valor adequado à prevenção da corrosão no equipamento. Uma diminuição da concentração de ácido nítrico traria como vantagens a redução do custo operacional, a possibilidade de uso de equipamentos menores para a recuperação de ácido nítrico, devido à menor quantidade de gases formados na reação e a necessidade de retirada de uma menor quantidade desse ácido, no ajuste da solução de alimentação para a extração por solvente. Concentrações mais baixas de ácido fluorídrico resultariam em menor corrosão nos equipamentos e conseqüente menor custo de manutenção. Possibilitaria, ainda, a utilização de concentrações menores de nitrato de alumínio, o que resultaria na redução da quan

tidade de rejeito de alta atividade gerado pela usina de reprocessamento. No entanto, a redução simultânea das concentrações dos ácidos nítrico e fluorídrico levaria a taxas de reação muito abaixo das desejadas.

As altas taxas de dissolução verificadas nos testes com óxido de tório pulverizado, em comparação com as taxas de dissolução de pastilhas, chamam atenção para a vantagem em se processar material finamente dividido. Entretanto, quando se trata de combustíveis irradiados, as dificuldades de manuseio tornam-se bastante grandes. Ademais, em certos tipos de dissolvedores industriais podem ocorrer problemas operacionais trazidos pela acumulação de pó fino no fundo, formando um leito compacto, impermeável à solução dissolvente. Haveria, nesse caso, uma redução acentuada da área superficial realmente exposta à ação do ácido, diminuindo ou mesmo anulando as vantagens da redução de tamanho das partículas a dissolver.

No caso da utilização do processo de corte-lixiviação no "head-end" não devem ser cortados pedaços muito grandes da vareta, a fim de não reduzir muito a área de reação. Devem ser processados pedaços de uns poucos centímetros de comprimento.

O tratamento de dados, conforme o relatado no item 4.1.4, permitiu ajustar uma curva exponencial simples para cada condição inicial de reação testada. Testes de análise de variância, seguidos do teste de Duncan, comprovaram o acerto em se abandonar os testes que apresentaram resultados muito afastados dos demais, como citado no item 4.1.3. Esses instrumentos estatísticos permitem saber se vários grupos de observações experimentais, representados por suas médias, pertencem ou não a uma mesma população, com um certo risco associado.

Obteve-se também, um polinômio que permite prever, para um único instante pré-fixado, as porcentagens de óxido de tório pulverizado dissolvidas, para quaisquer condições de reação, nos intervalos de concentração estudados. A pretensão inicial era no entanto, o desenvolvimento de uma equação geral que correlacionasse as variáveis concentração de ácido nítrico, ácido fluorídrico, nitrato de alumínio e tempo de reação, de forma a reproduzir cada uma das curvas de dissolução obtidas experimentalmente. O ideal é que essa equação fosse relacionadas a um modelo teórico ou semi-teórico, que considerasse os fenômenos físico-químicos envolvidos no processo em questão. Essa é uma tarefa difícil, já que devem ser consideradas algumas hipóteses simplificadoras, muitas vezes para fenômenos não claramente conhecidos, e com freqüência se chega a equações de difícil integração. Isso pode exigir estudos tão prolongados, que alguns pesquisadores optaram por apresentar modelos puramente empíricos para descrever a dissolução de óxido de tório em ácido nítrico-ácido fluorídrico. Seja qual for a metodologia empregada para se obter uma equação que descreva satisfatoriamente a reação estudada, tal equação será bastante útil no projeto de dissolvedores piloto e/ou industrial.

Um modelo que procura considerar aspectos da teoria das reações químicas é o desenvolvido por Sckuhr [52] e aperfeiçoado por Hutton [29]. A partir da constatação de que a reação de dissolução é de primeira ordem em relação ao ácido nítrico e da obtenção de uma relação funcional entre a variação da área superficial exposta à reação e a concentração instantânea de nitrato de tório em solução, esse último autor obteve uma equação que reproduz seus dados experimentais.

Não foi bem sucedida uma tentativa de adaptar o modelo desses autores para a dissolução das pastilhas de  $(Th,5\%U)O_2$  utilizadas.

Os resultados verificados para a dissolução das pastilhas de  $(Th,5\%U)O_2$  descritas no item 4.2.1, tornam evidente que a velocidade de reação depende essencialmente das características das pastilhas. A taxa de dissolução diminui com o aumento da densidade do material. Mas certamente mais importante é a sua microestrutura (porosidade aberta, tamanho de grão, forma e tamanho de poros, ocorrência de fraturas e quebras, etc.). As pastilhas de densidade  $\sim 9,3 \text{ g/cm}^3$  se dissolveram totalmente em cerca de 15 horas, enquanto que as de densidade  $\sim 9,4 \text{ g/cm}^3$ , levaram mais de 50 horas para serem completamente dissolvidas. A razão dessa diferença de comportamento para pastilhas de densidade tão próximas está em suas microestruturas, cujas fotos foram apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11.

Um procedimento adequado para a redução do tempo de reação necessário para se obter uma solução 1 mol de tório por litro, que é a concentração desejada no processo, é o aumento da relação massa de  $(Th,U)O_2$ /volume de solução dissolvente. Com o resultados dos testes, viu-se que um acréscimo de 50% nessa relação (aumento de 2 para 3 pastilhas por 50 ml de solução THOREX) possibilita uma redução de aproximadamente 70% nesse tempo.

A irradiação em um reator de potência alterará a estrutura do material combustível, devido ao aparecimento dos produtos de fissão e às altas temperaturas atingidas. Assim, se os testes com material não irradiado são importantes numa primeira fase dos trabalhos, apenas testes que utilizem  $(Th, U)O_2$

irradiado poderão fornecer dados precisos sobre o real comportamento do sistema químico envolvido, para a operação de dissolvedores industriais.

Os objetivos propostos para o trabalho foram atingidos, com a abordagem dos aspectos mais relevantes na dissolução de combustíveis de tório, constituindo-se em uma contribuição para o domínio da tecnologia de reprocessamento desses materiais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NUCLEBRÁS. Relatório anual 1982. Diário Oficial , Brasília, 12 Abr. 1983. Seção 1, p. 5902-14.
- [2] ISHIGURO, Y. Uma opção de projeto nuclear brasileiro: necessidade de reatores regeneradores rápidos e projetos de núcleos de um reator rápido experimental . São José dos Campos, Centro Técnico Aeroespacial , 1983. (CTA-IEAv/NT-026/83).
- [3] STEWART, H.B. Thorium utilization reexamined. In: AMERICAN POWER CONFERENCE, 38., Chicago, 1976 . Proceedings ... Chicago, Illinois, Institute of Technology, 1976.
- [4] MARZO, M.A.S. & OOSTERKAMP, W.J. Ciclo de combustível do urânio e tório. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1979. (IEA-INF-69).
- [5] MERZ, E.R. Thorium fuel cycle. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR POWER AND ITS FUEL CYCLE , Salzburg, 2-13 May, 1977. Proceedings ... Vienna , IAEA, 1977. v.2, p. 37-51.
- [6] SHAPIRO, N.L. et alii. Assessment of thorium fuel cycles in pressurized water reactors. Windsor , Connecticut, C-E Power Systems Combustion Engineering, 1977. (EPRI-NP-359).
- [7] OOSTERKAMP, W.J. The potencial of the thorium cycle in PWRs. Trans. of the American Nuclear Society , 24: 220, Nov. 1976.
- [8] OOSTERKAMP, W.J. A survey of thorium utilization in thermal power reactors. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-INF-37).
- [9] CORRÊA, F. Utilização de tório em reatores tipo PWR. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977 . (IEA-DIS. E TESE-030).

- [10] PINHEIRO, R.B. et alii. The KFA/NUCLEBRÁS R+D program on Th-utilization in PWR. Belo Horizonte, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1982. (NUCLEBRÁS/CDTN-441/82).
- [11] LOPES, M.J.O. Reator químico para uma usina de reprocessamento de 200 kg U/dia, pelo processo PUREX. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1974. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais.
- [12] FLAGG, J.F. Chemical processing of reactor fuels. New York, Academic Press, 1961.
- [13] BUENO, L.A.D. et alii. Estudo de dissolução descontínua de óxidos de urânio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1978. (IEA-523).
- [14] HUEDA, A.V. et alii. Disolución de combustibles nucleares. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1968. (J.E.N. 201-DMa/I22).
- [15] MOORE, R.L. et alii. Nitric acid dissolution of thorium. Ind. and Eng. Chemistry, 49(5): 885-7, 1957.
- [16] BROWN, C.A. Solvent extraction and feed preparation for HTGR fuel reprocessing - interim development report. San Diego, Ca., General Atomic, 1976. (GA-A-13858).
- [17] RAINEY, R.H. & MOORE, J.G. Laboratory development of the acid Thorex process for recovery of thorium reactor fuels. Nucl. Sci. Eng., 10(4): 367-71, Aug. 1961.
- [18] SARTORI, S. et alii. Problems related to treatment of thorium and uranium nitric solutions. In: COMITATO NAZIONALE ENERGIA NUCLEARE. Il Ciclo Combustibile U-Th. Florence, Vallecchi, 1962, p. 359-80.
- [19] KÜCHLER, L. et alii. Laboratory and hot-cell experiments on the applicability of the acid Thorex process for recovery of thorium reactor fuel with high burnup. Kerntechnik, 12(8): 327-33, 1970.

- [20] SCHRÖDER, G. Testes de dissolução de combustíveis HTR irradiados e de ajuste da solução de alimentação com protótipos da instalação JUPITER./Experimente zur Auflösung von bestrahlten HTR-Brennstoffen und zur speisölösungseinstellung mit prototypischen Komponenten der Versuchsanlage JUPITER./Belo Horizonte , Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear , 1983. (NUCLEBRÁS/CDTN/DETQ/DIREP-Trad. 012/83).
- [21] GRESKY, A.T. et alii. Progress report: laboratory development of the Thorex process. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1952. (ORNL-1367).
- [22] LONG, J.T. Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon and Breach, 1967.
- [23] KÜCHLER, L. et alii. The Thorex two-stage process for reprocessing thorium reactor fuel with high burnup. Kerntechnik, 13(7/8): 319-22, 1971.
- [24] BRUCE, F.R. et alii. Operating experience with two radiochemical processing pilot plants. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 2., Geneva, 1-13 Sept., 1958. Proceedings... Geneva, United Nations, 1958. v. 17, p. 49-72.
- [25] RATHVON, H.C. et alii. Recovery of  $^{233}\text{U}$  from irradiated thoria. In: INTERNATIONAL THORIUM FUEL CYCLE SYMPOSIUM, Gatlinburg, Tenn., May, 3-9, 1966. Proceedings ... Oak Ridge, Tenn., USAEC, 1968. p.765-824. (CONF-660. 524-19).
- [26] CALLERI, G. et alii. Italian progress report on reprocessing of irradiated fuel. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 4, Geneva, 6-12 Sept., 1971. Proceedings ... New York , Vienna, United Nations, IAEA, 1972. v.8, p. 375-94.

- [27] KAISER, G. & WOLF, J. Dimensionamento da engenharia de processos e dos equipamentos da seção de processos químicos da usina piloto JUPITER/Verfahrenstechnische Auslegung und apparative Ausstattung des chemischen Prozessteils der Versuchsanlage JUPITER./ Belo Horizonte, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1983. (NUCLEBRÁS/CDTN/DETQ/DIREP - Trad. 013/83).
- [28] MCLEAN, D.R. Development of a reprocessing flowsheet for thorium plutonium fuels. Trans. of the American Nuclear Society, 40: 124-5, 1982.
- [29] HUTTON, A.E. Dissolution of HTGR fuel. San Diego, Ca., General Atomic, 1975. (GA-A-13278).
- [30] HOOD, G.C. & REILLY, C.A. Ionization of strong electrolytes. VIII. Temperature coefficient of dissociation of strong acids by proton magnetic resonance. J. Chem. Phys., 32(1): 127-30, Jan. 1960.
- [31] AXTMANN, R.C. et alii. Proton resonance shifts in nitric acid solutions of aluminum nitrate. J. Phys. Chem., 64: 57, 1960.
- [32] TAKEUCHI, T. et alii. Kinetics and mechanism of dissolution of thorium oxide in hydrofluoric acid and nitric acid mixtures. J. Inorg. Nucl. Chem., 33: 1089-98, 1971.
- [33] BROENE, H.H. & DE VRIES, T. The thermodynamics of aqueous hydrofluoric acid solutions. J. Am. Chem. Soc., 69(7): 1644-6, 1947.
- [34] VDOVENKO, V.M. et alii. Study of the thermodynamic characteristics of the system HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. II. Calculation of the activity of components of the system HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Soviet Radiochem., 7: 154-60, 1965.

- [35] BOND, W.D. Dissolution of sintered thorium-uranium oxide fuel in nitric acid- fluorid solutions. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1958 . (ORNL-2519).
- [36] FARRELL, M.S. & ISAACS, S.R. Laboratory development of grind-leach process for Th HTGR fuel cycle. Part 1. Dissolution of urania-thoria fuel particles in nitric acid solutions. Sidney, Australian Atomic Energy Commission, 1965. (AAEC/E-143).
- [37] BLANCO, R.E. et alii. Aqueous processing of thorium fuels. In: SYMPOSIUM OF THE THORIUM FUEL CYCLE . Gatlinburg, Tenn., 5-7 Dec. 1962. Proceedings ... Oak Ridge, Tenn., USAEC, 1962. v.1, p.384-435.
- [38] BEONE, G. et alii. Dissoluzione nitrica di elementi di combustibile freddi ( $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ ) in dissolutori a ricircolo in scala banco e pilota. Roma, Comitato Nazionale Energia Nucleare, 1970. (CNEN-RT/CHI (70) 20).
- [39] FERRIS, L.M. & KIBBEY, A.H. Sulfex-Thorex and Darex-Thorex processes for the dissolution of Consolidated Edison power reactor fuel: laboratory development . Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory , Nov. 1960; (ORNL-2934).
- [40] SHYING, M.E. et alii. Oxide dissolution mechanism ; the role of fluoride in the thoria/nitric-hydrofluoric acid system. J. Inorg. Nucl. Chem., 32: 3493-508, 1970.
- [41] DAY Jr., R.A. & STOUGHTON, R.W. Chemistry of thorium in aqueous solutions. I. Some organic and inorganic complexis. J. Am. Chem. Soc., 72(12): 5662-6, 1950.
- [42] AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchanges. Amsterdam , Elsevier, 1964.
- [43] AMPHLETT, C.B. et alii. Synthetic inorganic ion-exchange materials. II. Hydrous zirconium oxide and other oxides. J. Inorg. Nucl. Chem., 6: 236-45, 1958.

- [44] SOWDEN, R.G. et alii. Surface electrical studies of thoria and plutonia suspensions. Part II. Nuclear Sci. Eng., 16(1): 12-24, May, 1963.
- [45] SOWDEN, R.G. & FRANCIS, K.E. Surface electrical studies of plutonia and thoria suspensions. Part I. Nucl. Sci. Eng., 16(1): 1-11, May, 1963.
- [46] DOUGLAS, H.W. & BURDEN, J. The surface charge and sedimentation of thoria suspensions. Trans. Faraday Society, 55: 350-5, 1959.
- [47] VENKATARAMANI, B. et alii. Sorption properties of oxides. I. Hydrous thorium oxide. Proc. Indian Acad. Sci., 87(12): 409-14, Dec. 1978.
- [48] PHILLIPS, J.F. Jr & HUBER, H.D. Dissolution of thorium oxide. Richland, Battelle Pacific Northwest Laboratory, 1967. (BNWL-SA-1154).
- [49] BODEWIG, F.G. & KAISER, G. Dissolution of HTGR fuel particles in nitric acid solutions. Jülich, Kernforschungsanlage Jülich, 1971. (Jül-733-CT).
- [50] SHYING, M.E. et alii. Oxide dissolution mechanism; a mechanism for the thoria/nitric/hydrofluoric acid system. J. Inorg. Nucl. Chem., 34(1): 213-20, Jan. 1972.
- [51] LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. São Paulo, Edgard Blücher, 1974. v. 1.
- [52] SCKUHR, P. Dissolução contínua de partículas de combustível (Th,U)O<sub>2</sub>./Kontinuierliche auflösung von (Th,U)O<sub>2</sub> - Kernbrennstoffpartikeln./Belo Horizonte, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1983. (NUCLEBRÁS/CDTN, DETQ/DIREP-Trad-001/83).
- [53] DEEMTER, J.J. Basics of process modeling. Chem. Eng. Sci., 37(5): 657-63, 1982.

- [54] GOODE, J.H. & FLANARY, J.R. Dissolution of irradiated, stainless-steel-clad  $\text{ThO}_2$ - $\text{UO}_2$  in fluoride-catalysed nitric acid: hot-cell studies on pelletized, arc-fused and sol-gel derived oxides. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1965. (ORNL-3725).
- [55] RUSSELL, E.R. et alii. A sol-gel thorium oxide with improved dissolving characteristics. Nucl. Sci. Eng., **30**(1): 20-4, Oct., 1967.
- [56] FOEX, M.M. Étude de l'évolution de la densité apparente des oxydes crus. Application à l'oxyde de thorium. Bull. Soc. Chim. France, **16**: 231, 1949.
- [57] LAIDLER, K.J. Chemical kinetics, 2 ed., New York, McGraw-Hill Book, 1965.
- [58] FARRELL, M.S. Dissolution of sintered thoria. Sidney, Australian Atomic Energy Commission, 1959. (AAEC/E 42).
- [59] DYCK, R.W. et alii. Dissolution of  $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$  in nitric acid-hydrofluoric acid solutions. Pinawa, Manitoba, Atomic Energy of Canada, 1977. (AECL-5957).
- [60] WOJTECH, B. Dissolution method for thorium-containing nuclear fuels with reduced waste generation. Chem. Inorg. Tech., **45**(16): 1022-5, 1973.
- [61] FERRIS, L.M. & ULLMANN, J.W. Dissolution of sol-gel-derived and arc-fused  $\text{ThO}_2$ - $\text{UO}_2$  fuel particles in  $\text{HNO}_3$ -HF solutions: laboratory studies. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1964. (ORNL-TM-867).
- [62] HYDER, M.L. et alii. Dissolution of thorium oxide. Aiken, S.C., E.I. du Pont de Nemours, 1966. (DP-1044).
- [63] GOODLETT, C.B. & BULL III, H. Dissolution of aluminum clad thoria. Aiken, S.C., E.I. du Pont de Nemours, 1974. (DP-1972).

- [64] SCHULZ, W.W. & PEASE, R.A. Nitric acid dissolution of thoria wafer fuel elements. Trans. Am. Nucl. Soc., 14(2): 487-8, 1971.
- [65] TALLENT, O. et alii. The effects of zirconium on the dissolution rate of thoria in nitric - hydrofluoric acid solutions. Nuclear Technology, 60(3): 395-405, March 1983.
- [66] YIP, H.H. & OLGUIN, L.J. Dissolution in HTGR fuel reprocessing. San Diego, Ca., General Atomic, 1978. (GA-A15092).
- [67] BOX, G.E.P. & BEHNKEN, D.W. Some new three-level designs for the study of quantitative variables. Technometrics, 4: 455-75, 1960.