

Obtenção de microesferas de (U,Th)O₂ para o combustível do reator nuclear de alta temperatura

Fernando Soares Lameiras

*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN)
Caixa Postal 941 - Campus da UFMG - CEP 30123-970 - Belo Horizonte - MG
E-mail: fsl@cdtn.br*

Armindo Santos

*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN)
Caixa Postal 941 - Campus da UFMG - CEP 30123-970 - Belo Horizonte - MG*

Gino de Assis

*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN)
Caixa Postal 941 - Campus da UFMG - CEP 30123-970 - Belo Horizonte - MG*

Ana Maria Matildes dos Santos

*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN)
Caixa Postal 941 - Campus da UFMG - CEP 30123-970 - Belo Horizonte - MG*

Wilmar Barbosa Ferraz

*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN)
Caixa Postal 941 - Campus da UFMG - CEP 30123-970 - Belo Horizonte - MG*

Resumo

Variantes do Processo Sol-Gel foram utilizadas com sucesso para obter microesferas de (Th,U)O₂ com os requisitos exigidos para seu uso em reatores HTGR. O Processo Hidrólise foi empregado para obtenção de microesferas de UO₂ e o Processo de Gelação Externa foi empregado para obtenção de microesferas de (Th,U)O₂ com teores de urânio de até 25%. O Processo Hidrólise ainda necessita de otimização das condições de síntese.

Palavras-chave: HTGR, dióxido de urânio, dióxido de tório, sol-gel, microesferas.

Abstract

Sol-Gel processes were successfully used to obtain (Th,U)O₂ microspheres with the properties required for its use in HTGR reactors. The Hydrolysis Process was used to obtain UO₂ microspheres, and the External Gelation Process was used to obtain (Th,0-25%U)O₂ microspheres. Optimization of synthesis conditions is still required for the Hydrolysis Process.

Keywords: HTGR, uranium oxide, thorium oxide, sol-gel, microspheres.

1. Introdução

A questão crucial para a construção de novas centrais nucleares está nos grandes investimentos necessários e na lenta taxa de amortização, consequência do custo competitivo de produção da energia elétrica, que está entre US\$0,01 e US\$0,02 por KWh. Um reator nuclear modular, que dispensasse as paradas para troca de combustível e tivesse uma maior eficiência na utilização do urânio e conversão da energia nuclear em eletricidade teria vantagem sobre os reatores hoje existentes. O reator de leito fluidizado, de alta temperatura e refrigerado a gás, o chamado HTGR ou *pebble bed* modular, satisfaz essas condições e se apresenta como um candidato para dominar a próxima geração dos reatores nucleares.

O combustível do HTGR é constituído de uma esfera de grafite de alta resistência mecânica. No seu interior existem milhares de microesferas de $(Th,U)O_2$, sendo cada microesfera recoberta com três camadas: a primeira e a terceira de grafite e a segunda de carvão de silício. A tecnologia de fabricação desse combustível se encontra desenvolvida em escala semi-industrial em alguns países. Entretanto não se tem acesso aos detalhes dos procedimentos de fabricação fora de contratos comerciais. Sabe-se que o Processo Sol-Gel, utilizando soluções de nitrato de urânio e de tório, é empregado na fabricação das microesferas, atendendo as especificações técnicas das microesferas (elevada esfericidade, alta resistência mecânica, elevada densidade e composição química)^[1,2].

Os processos para obtenção de microesferas se baseiam nos princípios da metalurgia do pó^[2] ou da tensão superficial^[2-8]. Nesse último, há necessidade de se prepararem gotas de um líquido contendo os compostos desejados e de estabelecerem as condições em que as gotas possam ser mantidas esféricas, enquanto ocorre a solidificação do líquido dentro delas. Nessa categoria, mais adequados para controle remoto, se encontram métodos que realizam a solidificação do líquido por meio de uma

desidratação ou de uma gelação de uma solução coloidal. O mais conhecido desses métodos químicos por via úmida, o Processo Sol-Gel e suas variantes (Processo de Gelação Externa e Processo Hidrólise), se baseia em procedimentos de solidificação do líquido.

O processo aqui apresentado é uma adaptação do Processo de Precipitação Gel, o qual foi usado por nós para obter microesferas de $(Th,U)O_2$ apropriadas para fabricação de pastilhas, através de prensagem das microesferas e sinterização, para uso nos reatores das centrais nucleares brasileiras^[1]. Nesse caso, utiliza-se um composto orgânico (álcool polivinílico - PVA ou produtos similares) para elevar a viscosidade do sol e obterem-se microesferas com os requisitos de esfericidade e diâmetro desejados. No entanto, o PVA não pode ser usado na obtenção das microesferas para HTGR, porque as soluções contendo tório ou urânio podem vir das usinas de reprocessamento e ter alta radioatividade e, deste modo, causar radiólise das suas moléculas, tornando-o imprestável^[4,9]. A solução encontrada para esse problema demandou uma atuação nas seguintes etapas^[5]:

- Preparação do sol com elevada concentração de tório e/ou de urânio e valor pH apropriado para uma rápida neutralização dos íons de tório e urânio, levando a uma rápida solidificação da gota.
- Substituição do álcool polivinílico pelo artifício de uma neutralização rápida e formação das microesferas em um meio orgânico (no nosso caso, óleo mineral, incolor, com densidade aproximada de $0,8 \text{ g/cm}^3$; outro meio usado é um álcool de cadeia longa, por exemplo methyl isobutyl ketone, $C_6H_{12}O$, com grande capacidade de desidratar as gotas, promovendo a sua solidificação), onde podemos obter e manter o formato esférico das gotas. Explora-se a diferença de tensão superficial do meio água-óleo, o que permite a esferoidização das gotas aquosas.
- Utilização de aditivos, tais como uréia e hexametileno tetramina, que funci-

onam como agentes complexantes dos íons metálicos ou como fornecedores indiretos de amônia, necessária para a neutralização dos íons metálicos. Essa é a variante do Processo Sol-Gel conhecida como Processo Hidrólise.

- Alimentação do sol, cuja estabilidade pode requerer resfriamento contínuo cerca de 10°C ou adição de um agente orgânico (normalmente um álcool tipo etanol e THFA - Tetra Hydrofurfuryl Alcohol) que abaixe a tensão interfacial sólido-líquido existente.
- Gotejamento com aplicação de uma ou mais forças para formação das gotas. Essas forças podem ser de gravidade, de cisalhamento, de campo centrífugo, de tensão interfacial e de repulsão eletrostática.
- Lavagem das microesferas gel em atmosfera controlada, para inibir a formação de compostos solúveis de urânio com o CO_2 presente no ar. Também é necessária uma escolha criteriosa do meio de lavagem, com pH elevado e teor de eletrólitos próximo ao existente dentro da microesfera, de modo a não peptizá-la e nem causar desequilíbrio osmótico, com conseqüente produção de trincas.
- Secagem das microesferas gel, que deve ser feita em atmosfera protetora, em temperaturas da ordem de 40°C , de modo a evitar desequilíbrio osmótico e, conseqüentemente, trincas.

2. Material e métodos

Foi construída uma coluna de precipitação de vidro, com parede dupla e espaçamento para circulação de água aquecida a 95°C , para aquecimento do meio de precipitação onde as gotas são formadas e endurecidas. Na parte inferior, foi acoplado um funil de aço inox, conectado a um balão de vidro de três bocas paralelas, onde as microesferas são acumuladas após gotejamento e endurecimento. Na parte superior, foi acoplado um funil com bico de saída estendido, o qual fica imerso no óleo quente contido dentro do tubo de vidro interior.

À coluna foram acoplados um banho-maria para fornecimento de água quente em circuito fechado; um condensador de refluxo, para resfriamento do óleo, que é bombeado por uma bomba peristáltica até o funil de gotejamento, onde chega a cerca de 30°C, mantendo, assim, um circuito fechado do meio de precipitação das microesferas; um recipiente de parede dupla para conter o sol; um criostato para manter o sol a -5°C; uma bomba peristáltica para conduzir o sol até o bocal gotejador e um sistema de manutenção do nível do óleo no funil de gotejamento, constituído de uma mangueira conectada ao balão de três bocas, de vidro, onde as microesferas são acumuladas, e de um tambor coletor de óleo.

A partir de soluções nítricas de tório e/ou de urânio, foram precipitados, com solução de hidróxido de amônio (min. 25% em peso) e à temperatura ambiente, os compostos $UO_3 \cdot xH_2O \cdot yNH_3$ e $ThO_2 \cdot 2H_2O$. Esses compostos foram lavados com solução amoniacal de concentração ≤ 1 molar e água destilada [6] e secos a 70°C durante 12 h, moídos e guardados em frascos plásticos vedados e identificados. Os pós resultantes foram usados para preparar sois de tório e/ou de urânio de elevada concentração. Essa preparação consistiu em peptizar os pós com ácido nítrico concentrado, de modo a manter as razões NO_3^-/Th e/ou NO_3^-/U em valores apropriados para uma rápida neutralização do sol durante solidificação das gotas.

Para preparar o sol de urânio é necessário adicionar um complexante, no caso uréia, a quente, na razão molar uréia/U=2. O sol resultante foi resfriado a -5°C para, em seguida, ser adicionado hexametileno tetramina sólido na quantidade necessária para elevar o valor do pH para a faixa de 5,0 a 5,5. A solução de alimentação contendo $(Th,0-25\%U)O_2$ não requer a adição de uréia. Assim, ela pode ser resfriada a -5°C para a imediata adição de hexametileno tetramina sólido, na quantidade necessária para elevar o valor do pH para a faixa de 3,0 a 3,5 [7].

Para a formação de gotas, foi utilizado o mecanismo de gotejamento por queda livre. O tamanho das gotas é defi-

nido pela vazão de alimentação do sol, pelo tamanho do orifício da agulha de injeção e pela tensão interfacial entre os dois meios, o ar e o líquido na gota. Ao cair dentro do óleo, a gota mantém sua forma esférica devido à diferença entre as tensões superficiais do óleo e da solução contida na gota. A transformação sol-gel ocorre enquanto a gota passa, pela ação da força de gravidade, através da coluna de óleo.

A transformação sol-gel depende da temperatura do óleo. Ela resulta da completa neutralização dos íons de tório e/ou urânio ainda presentes nos sois, propiciada pela amônia proveniente da decomposição tanto da uréia quanto do hexametileno tetramina em meio aquoso e a quente. Assim, é formada uma estrutura inorgânica com característica de um gel, que dá boa resistência mecânica às microesferas, mantendo a esfericidade nos tratamentos posteriores.

As microesferas obtidas foram lavadas com solução amoniacal e etanol, ao ar ambiente. Depois, foram secadas em uma peneira em multicamadas, em estufa ou por exposição ao ar, em temperatura $\leq 40^\circ C$, durante 24 horas. Após secagem, as microesferas foram calcinadas em forno tipo mufla, a 1100°C, ao ar. A redução e a sinterização das microesferas de urânio e de tório-urânio foram feitas concomitantemente em um forno tubular, a 1700°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min., sob H_2 comercial, durante 2 horas. As microesferas de tório foram sinterizadas em um forno tubular, a 1600°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min., ao ar, durante 2 horas.

As microesferas resultantes foram caracterizadas quanto à presença de fases cristalinas, tamanhos de cristallitos, densidade, granulometria, integridade física, diâmetro geométrico e esfericidade.

A presença de fases cristalinas e tamanhos de cristallitos foram avaliados através de difração de raios X (RIGAKU, modelo GEIGERFLEX) com radiação $CuK\alpha$, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$. A densidade e a granulometria das microesferas foram, respectivamente, medidas pela técnica de

picnometria com hélio (QuantachRome, modelo Multipycnometer) e por peneiramento (RETSCH AS200), onde se utilizaram peneiras de latão com aberturas de 500 μm , 1200 μm e 1700 μm .

A integridade física foi avaliada por inspeção visual e por documentação fotográfica com máquina digital de alta resolução (Cannon, modelo PowerShot A70). O diâmetro médio das microesferas foi obtido com auxílio de um projetor de perfil (MITUTOYO, modelo PJ300), tomando-se a média das medidas de diâmetro em duas posições diametrais distintas de 30 microesferas. A esfericidade foi obtida através da média da razão desses diâmetros com incertezas calculadas pela distribuição de Student com 95% de confiabilidade.

3. Resultados e discussão

Foram obtidas microesferas de UO_2 secas, sem trincas e ovaladas (diâmetro médio = $1509 \pm 43 \mu m$ e esfericidade = $0,973 \pm 0,008$). Após a calcinação, a 1100°C, ao ar, durante 2 horas, as microesferas apresentaram esfericidade de $0,984 \pm 0,007$, diâmetro médio de $948 \pm 11 \mu m$, densidade de $8,00 \text{ g/cm}^3$ (95,9% da densidade teórica) e coloração preta característica. As microesferas sinterizadas (Figura 1) ficaram com esfericidade de $1,002 \pm 0,006$, diâmetro médio de $877 \pm 10 \mu m$, densidade igual a $10,71 \text{ g/cm}^3$ (97,6% da densidade teórica), muitas com defeitos superficiais e coloração cinza característica.

Nos experimentos com diferentes meios de lavagem (tetracloroetileno, acetona, solução amoniacal diluída e etanol) não ocorreu o efeito protetor contra a formação de complexos de carbonatos de urânio solúveis. Desse modo, a peptização superficial das microesferas deve ainda ser otimizada, com lavagens realizadas em atmosfera isenta de CO_2 .

Observou-se uma relação entre ocorrência de trincas e desequilíbrio osmótico nas microesferas gel, provavelmente causada pelos seguintes fatores:

- Adição de hexametileno tetramina sólido na solução de alimentação com alta concentração de urânio [8].
- Relação entre o pH do meio de lavagem e teor de eletrólitos em relação ao interior da microesfera.
- Secagem rápida. Num ambiente muito seco, a camada externa da microesfera pode se tornar impermeável ao vapor d'água, o que pode aumentar a pressão no interior da microesfera, causando o seu trincamento [8].

Para se obterem microesferas de $(Th,0-25\%U)O_2$ sem álcool polivinílico, adotou-se o Processo de Gelação Externa [7-9]. Isso é possível quando se obtém um precipitado com características de um gel, que pode manter a esfericidade da gota durante seu endurecimento e secagem, sem causar trincas e outras deformações, como acontece em precipitados do tipo cristalino. O tório, sempre tetravalente, produz precipitados do tipo gel. Já o urânio, tetravalente e hexavalente, tende a formar precipitados mais cristalinos, dependendo, assim, da adição de um agente complexante e regulador do pH para permitir a formação de um sol e de um precipitado com característica gel mais acentuada.

Foram obtidas microesferas de tório, de coloração branca-amarelada, sem trincas, diâmetro médio de $448 \pm 5 \mu m$ e esfericidade igual a $0,975 \pm 0,006$ (Figura 2). As microesferas secas e sinterizadas a $1600^\circ C$, ao ar, durante 2 horas, têm uma coloração branca-amarelada, diâmetro médio de $282 \pm 3 \mu m$ e esfericidade igual a $1,007 \pm 0,008$. A densidade média dessas microesferas é igual a $9,49 g/cm^3$ (94,9% da densidade teórica).



Figura 1 - Microesferas sinterizadas de UO_2 .

As microesferas gel de $(Th,10\%U)O_2$ lavadas foram secas à temperatura de $45^\circ C$ dispostas em multicamadas, dentro de uma estufa sem circulação de ar, durante 72 horas. As microesferas apresentaram coloração amarela-avermelhada, com presença de trincas e alguns fragmentos. Essas microesferas ficaram com diâmetro médio de $515 \pm 20 \mu m$ e esfericidade igual a $1,000 \pm 0,008$ e não foram sinterizadas.

As microesferas gel de $(Th,25\%U)O_2$ foram secas dispostas em multicamadas, à temperatura de $40^\circ C$, dentro de uma estufa sem circulação de ar, durante 12 horas. Foram obtidas microesferas de coloração vermelha-escura (Figura 3), sem trincas, com diâmetro médio de $488 \pm 6 \mu m$ e esfericidade igual



Figura 2 - Microesferas secas de ThO_2 .

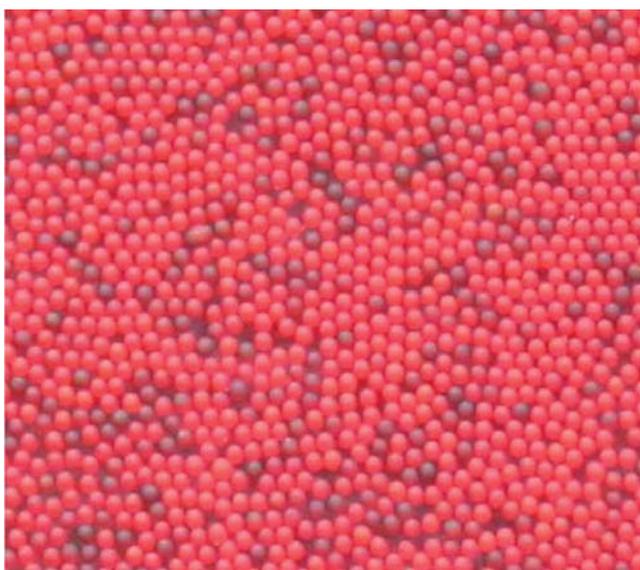


Figura 3 - Microesferas secas de $(Th,25\%U)O_2$.

a $0,972 \pm 0,008$. Após a etapa de sinterização a 1700°C , sob H_2 comercial, a $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, durante 2 horas, foram obtidas microesferas com cor cinza-escuro, diâmetro médio de $271 \pm 4 \mu\text{m}$, esfericidade igual a $0,999 \pm 0,011$ e densidade média igual a $10,41 \text{ g/cm}^3$, praticamente 100% da densidade teórica.

4. Conclusões

Foram utilizados o Processo Hidrólise e o Processo de Gelação Externa para obterem-se microesferas de $(\text{Th}, 0\text{-}25\%\text{U})\text{O}_2$ com as características apropriadas para uso no reator HTGR.

Com o Processo Hidrólise, foram obtidas microesferas de UO_2 sinterizadas, as quais apresentaram coloração cinza-escuro característica, esfericidade bem próxima a 1, apresentando um diâmetro médio de $877 \pm 10 \mu\text{m}$ e densidade de $10,71 \text{ g/cm}^3$. Esse processo deve ser otimizado quanto à preparação da solução de alimentação com a concentração apropriada, formação da gota, à lavagem, que deve inibir a peptização superficial das microesferas gel, à secagem, que deve inibir o aparecimento de trincas e à redução/sinterização, que deve maximizar a densificação da microesfera.

Com o Processo de Gelação Externa, foram obtidas microesferas de $(\text{Th}, 0\text{-}25\%\text{U})\text{O}_2$. As microesferas de ThO_2 apresentaram coloração branca com tonalidade amarela acentuada, característica de um material bem cristalizado, esfericidade, também, bem próxima a 1, diâ-

metro médio de $282 \pm 3 \mu\text{m}$, densidade igual a $9,49 \text{ g/cm}^3$ (94,9 % da densidade teórica).

As microesferas de $(\text{Th}, 25\%\text{U})\text{O}_2$ apresentaram esfericidade igual a $0,999 \pm 0,011$, diâmetro médio de $271 \pm 4 \mu\text{m}$, densidade igual a $10,41 \text{ g/cm}^3$ e coloração cinza-escuro.

5. Agradecimentos

Ao CNPq, pelo apoio financeiro (Processo 476646/01-4). A Sérgio Carneiro dos Reis, Walter de Brito, Sebastião Luiz Machado, Moacir Moreira Pio e Estefânia Mara do Nascimento Martins pelo suporte técnico.

6. Referências bibliográficas

- [1] PINHEIRO, R. B., LAMEIRAS, F. S., PEEHS, M., MALY, V. et al. Program of research and development on the thorium utilization in PWRs. *Final Report (1979 - 1988)*. 1989. (Relatório de pesquisa). Referências adicionais: Alemanha/Inglês; Meio de divulgação: Impresso; Disponibilidade: Irrestrita; Projeto de pesquisa: Program of Research and Development on the Thorium Utilization in PWRs; p. 263; Inst. promotora/financiadora: NUCLEBRAS, KFA, NUKEM e SIEMENS/KWU. Referência: Juel-Spz-488 ISSN 0343-7639 ISBN 3-89336-0 Nuclebrás/CDTN 600/88, NUKEM FUE-88003, SIEMENS UB KWU 642/88/080.
- [2] BILDSTEIN, H. Sol-gel processes for the fabrication of ceramic fuel particle for high-temperature reactors. In: PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC

- NUCLEAR FUELS. Vienna, May 6-10, 1968. *Proceedings...* Vienna: IAEA, p.81-84. 1968.
- [3] YAMAGISHI, S. A new internal gelation process for fuel microsphere preparation without cooling initial solutions. *Journal of Nuclear Materials*, v.254, p.14-21, 1998.
- [4] TEL, H., ERAL, M., ALTAS, Y. Investigation of production conditions of $\text{ThO}_2\text{-UO}_3$ microspheres via sol-gel process for pellet type fuels. *Journal of Nuclear Materials*, v. 256, p. 18-24, 1998.
- [5] FÖRTHMANN, R., NAOUMIDIS, A., NICKEL, H. Laboratory studies of surface tension processes for the preparation of UO_2 microspheres at KFA. In: SYMPOSIUM ON SOL-GEL PROCESSES AND REACTOR FUEL CYCLE. Gatlinburg, Tenn. May 4-7, 1970. Oak Ridge, USAEC, 1970. p.239-243.(CONF-700502).
- [6] RINGEL, H. D., ZIMMER, E. The external gelation of thorium process for preparation of ThO_2 and $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ fuel kernels. *Nuclear Technology*, v. 45, p. 287-298, 1979.
- [7] LOUWRIER, K. P., STEEMERS, T. Sol-gel process development at the european institute for transuranium elements. Karlsruhe, Germany. In: SYMPOSIUM ON SOL-GEL PROCESSES AND REACTOR FUEL CYCLE. Gatlinburg, Tenn. May 4-7, 1970. Oak Ridge, USAEC, 1970. p.244-252.(CONF-700502).
- [8] NAEFE, P., ZIMMER, E. Preparation of uranium kernels by an external gelation process. *Nuclear Technology*, v. 42, p. 163-171, 1979.
- [9] ZHANG, S.-J., YU, H.-Q. Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions. *Water Research*, v. 38, p. 309-316, 2004.

Artigo recebido em 24/06/2004 e
aprovado em 21/09/2004.

REM

68 anos divulgando CIÊNCIA

www.rem.com.br
