

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

Gabriel Lima de Oliveira

PROCESSO ZIRCÔNIO: CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS RESULTANTES
DO PROCESSO KROLL

SÃO PAULO
2015

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

**PROCESSO ZIRCÔNIO: CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS RESULTANTES
DO PROCESSO KROLL**

Gabriel Lima de Oliveira

Trabalho de Conclusão de Curso com ênfase em metais apresentado à Faculdade de Tecnologia de São Paulo como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Materiais.

SÃO PAULO
2015

À família e amigos.

**Há caminhos de espinhos
Aonde é muito difícil prosseguir...
Há caminhos cheios de plumas e facilidades
Que é mais confortável estacionar...
Prefiro o caminho real,
Cheio de gravetos secos pelo chão,
Que apesar de incerto chega-se ao final.
*Autoria própria***

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pela saúde e disposição de me dedicar a cada dia ao estudo nesses anos de graduação. Sou grato a todos os amigos, professores e funcionários da FATEC-SP que direta ou indiretamente contribuíram para o meu crescimento intelectual pessoal durante todos esses anos.

À professora Dra. Emília e ao IPEN pela oportunidade de iniciação científica na área de Materiais e pelo incentivo de minha atuação na pesquisa e realização da presente monografia. Aos colegas e parceiros Marco Andreoli e Eliene Menezes Técnicos do prédio – cloração e Redução CCTM-IPEN, os quais foram fundamentais para a realização deste trabalho. Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Em especial à minha família, avós, tios pai e mãe pelo apoio, paciência e incentivo para que esse dia se concretizasse!

Resumo

A energia nuclear é uma das alternativas de conversão em energia elétrica com reduzido impacto ambiental. Hoje o Brasil detém uma das maiores reservas de Urânio e já domina todo o ciclo de fabricação do combustível nuclear. Todavia, a montagem do Elemento Combustível -EC depende de componentes metálicos importados, de fornecedores exclusivos (Westinghouse e Areva). Nesse contexto, o trabalho pretende apresentar o processo pelo qual se obtém o insumo básico, isto é, o Zircônio metálico, matriz da liga de Zircalloy integrante do elemento combustível em reatores nuclear. O processo KROLL é ainda hoje a única rota de produção industrial de zircônio metálico. O grande interesse pelo Zircônio é devido às suas propriedades de baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos e elevada resistência à corrosão. Num primeiro momento foi caracterizada a esponja de zircônio metálico grau cerâmico, isto é, com teores de impurezas acima do especificado para utilização em reatores nuclear a fim de compreender seu processo de produção. Num segundo momento, foi realizada a análise do subproduto formado junto com a esponja no processo KROLL, o Cloreto de Magnésio (MgCl_2). O MgCl_2 era tido como escória do processo, sendo descartado ao final do mesmo. O objetivo, portanto, foi agregar valor à escória sob o enfoque da conscientização ambiental contribuindo com a economia de energia e poupando recursos naturais com o auxílio de técnicas hidrometalúrgicas e da nanotecnologia. Assim, seu conteúdo (MgCl_2) é utilizado como matéria prima na produção de nanopartículas de Óxido de Magnésio (MgO). A partir das análises feitas, o MgCl_2 apresentou baixa quantidade de hidratação em sua composição ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e elevada pureza (99,96%), refletindo eficiência, como reagente, nos três métodos empregados para a síntese das nanopartículas de Óxido. Os óxidos, por sua vez, apresentaram bom comportamento térmico e seus cristalitos atingiram a dimensão de nanômetros, conferindo a perspectiva de aplicação destes como catalisadores, microesferas e aditivos na indústria cimenteira.

Palavras-chave: Indústria nuclear, Zircônio metálico, MgCl_2 , MgO , nanotecnologia.

Abstract

Nuclear power is one of conversion alternatives in electricity with reduced environmental impact. Today Brazil has one of the largest reserves of uranium and has mastered the entire nuclear fuel manufacturing cycle. However, the fitting element Fuel –EC depends on imported metal components, exclusive suppliers (Westinghouse and Areva). In this context, the work intends to present the process by which you get the basic raw material, ie the metal zirconium, Zircalloy alloy matrix integral fuel element in nuclear reactors. The KROLL process is still the only route of industrial production of metallic zirconium. The great interest in Zirconium is due to their low cross section properties of absorption of thermal neutrons and high corrosion resistance. Initially it was characterized to metallic ceramic grade zirconium sponge, i.e. with impurity levels specified above for use in nuclear reactors in order to understand the production process. Secondly, the analysis is performed by product formed along with the sponge in KROLL process, magnesium chloride (MgCl_2). The MgCl_2 was thought to process slag, being discarded at the end of it. The objective therefore was to add value to the slag with a focus on environmental awareness contributing to energy saving and saving natural resources with the help of hydrometallurgical techniques and nanotechnology. The content (MgCl_2) is used as starting material in the production of nanoparticles of magnesium oxide (MgO). From the analysis made, the MgCl_2 showed low amount of moisture in its composition ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and high purity (99.96%), reflecting efficiency, as a reagent in the three methods used for the synthesis of oxide nanoparticles. Oxides, in turn, showed good thermal behavior and its crystallites reached the size of nanometers, giving the perspective of application of these as catalysts, microspheres and additives in the cement industry.

Keywords: Nuclear industry, metallic zirconium, MgCl_2 , MgO , nanotechnology.

Lista de Siglas

BWR	Boiling Water Reactor
CCTM	Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
CNEN	Comissão Nacional Energética Nuclear
DTG	Análise Térmica Diferencial
EC	Elemento Combustível
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ESBWR	Economic Simplified Boiling Water Reactor
FNDCT	Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FRX	Fluorescência de Raios X
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LD	Difração à Laser
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Mega Watt
PNE	Plano Nacional de energia
PWR	Pressurized Water Reactor
TGA	Análise Termogravimétrica
TMI	Three Miles Island
TREX	Processo de produção de tubos extrudados
WDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda.

Sumário

1. Introdução	13
2. Objetivo Geral	17
3. Objetivos Específicos	17
4. Revisão Bibliográfica.....	18
4.1 Energia nuclear	18
4.2 Indústria Nuclear Brasileira	19
4.3 Usinas Nucleares Brasileiras	20
4.4 Funcionamento de Uma Usina Nuclear.....	21
4.5 O Zircônio.....	25
4.6 Propriedades do Zircônio	25
4.7 Obtenção do Zircônio metálico.....	27
4.8 O Processo KROLL.....	27
4.8.1 Purificação do Tetracloreto de Zircônio	27
4.8.2 Redução do Tetracloreto de Zircônio.....	28
4.8.3 Destilação da esponja de Zircônio.....	28
4.9 Processos de preparação de Óxido de Magnésio Nanométrico	29
4.9.1 Precipitação	29
4.9.2 Sol-Gel.....	29
4.9.3 Combustão	31
4.10 O Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$)	32
4.11 O Óxido de Magnésio (MgO)	32
4.12 Técnicas de Caracterização dos materiais	35
4.12.1 Fluorescência de raios X.....	35
4.12.2 Cromatografia.....	37
4.12.2.1 Cromatografia a gás.....	37
4.12.3 Análise Térmica: TGA/DTG.....	38

4.12.4	Análises estruturais: Difração de Raios X	39
4.12.4.1	Equação de Debye-Scherrer	40
4.12.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4.12.6	Análise granulométrica	41
4.12.6.1	O método de difração à Laser (LD)	42
5.	Materiais e métodos	44
5.1	Zircônio metálico	44
5.1.1	Fluorescência de raios X	45
5.1.2	Cromatografia Gasosa.....	45
5.1.3	Difração de Raios X.....	46
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
5.2	Caracterização do $MgCl_2$	48
5.3	Processos de Preparação do Óxido de Magnésio (MgO)	49
5.3.1	Precipitação.....	49
5.3.2	Combustão	49
5.3.3	Sol-Gel/Hidrotérmico	50
5.4	Caracterização do Óxido de Magnésio	50
5.4.1	Difração de raios X	50
5.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
5.4.3	Distribuição Granulométrica (Cilas)	51
5.4.3.1	Tamanho de diâmetro médio	51
5.4.3.2	Área superficial específica	51
5.4.4	Análise Térmica (DTG)	52
6.	Resultados e Discussão.....	53
6.1	Zircônio	53
6.1.1	Fluorescência de raios X (FRX) e Cromatografia gasosa.....	53
6.1.2	Difração de raios X	54

6.1.3	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	55
6.2	Cloreto de Magnésio (MgCl_2)	57
6.2.1	Fluorescência de raios X	58
6.2.2	Experimentos Realizados	59
6.2.3	Determinação da fórmula química do MgCl_2	60
6.3	Caracterização do Óxido de Magnésio (MgO)	62
6.3.1	Análise Térmica (DTG)	62
6.3.2	Difração de raios X	63
6.3.3	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	67
6.3.3.1	Combustão	67
6.3.3.2	Precipitação	68
6.3.3.3	Sol-Gel	69
6.3.4	Distribuição granulométrica (Cilas)	70
7.	Conclusão	71
8.	Sugestões para trabalhos futuros	72
9.	Referências	73

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Caracterizações Realizadas nos produtos obtidos.....	44
Tabela 2 - Impurezas presentes na esponja de zircônio metálico.....	53
Tabela 3 - Impurezas na escória ($MgCl_2$), subproduto do processo KROLL	58
Tabela 4 - Processos realizados na obtenção de MgO a partir de $MgCl_2$	60
Tabela 5 -Tamanho de cristalito dos óxidos obtidos pelos três métodos	66
Tabela 6 - Diâmetro médio da partícula e Área superficial das amostras obtidas pelos três métodos	70

Lista de Figuras

Figura 1 - Produtos que podem ser formados por meio da síntese pelo método sol-gel	30
Figura 2 - Célula unitária do MgO	33
Figura 3 - Modelo esquemático demonstrando o efeito fotoelétrico e a ocorrência de raios X	35
Figura 4 - Esquema de funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios X do tipo EDXRF	36
Figura 5 - Esquema de funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios X do tipo WDXRF	37
Figura 6 - Esquema de cromatógrafo à gás	38
Figura 7 - Esquema da difração na condição de Bragg	39
Figura 8 - Coluna óptico-eletrônica	41
Figura 9 - Imagens de difração.....	43
Figura 10 - Modelo de Corpo de Prova Utilizado na Análise por Cromatografia Gasosa.....	45
Figura 11 - Região Superior da Esponja Zr Nuclear.....	46
Figura 12 - Região Inferior da Esponja (junto ao cadinho) Zr Nuclear	46
Figura 13 - Amostras para o MEV com Recobrimento de C e Au	47
Figura 14 - Microscópio eletrônico e Varredura.....	48
Figura 15 - Interior do MEV com as amostras no porta-amostras	48
Figura 16- Análise por difração de raios X da Esponja de Zircônio metálico Nuclear	54
Figura 17 - MEV da região inferior	55
Figura 18 - MEV da região da fratura	56
Figura 19 - MEV da região superior	57
Figura 20 - Amostras retiradas de cinco regiões do MgCl ₂	58
Figura 21 - Curva DTG do óxido de magnésio	62
Figura 22 - Difratograma do óxido de magnésio preparado por três métodos diferentes obtido com o software Origin 8.0	64
Figura 23 - Difratograma correspondente à estrutura cúbica da periclase. Obtida a partir do banco de dados do software Search-Math Crystallographica	65

Figura 24 - Micrografia do Óxido de Magnésio sintetizado via Combustão.....	67
Figura 25 - Micrografia do Óxido de Magnésio sintetizado via Precipitação	68
Figura 26 - Micrografia do Óxido de Magnésio sintetizado via Sol-Gel	69

1. Introdução

O setor nuclear brasileiro atualmente passa por uma grande expansão, com a criação de um órgão estatal de pesquisa nuclear – Amazul em 2013¹. O País caminha com a perspectiva de maior autonomia no que se refere às vantagens que a tecnologia nuclear proporciona. É importante lembrar que o Brasil pela própria constituição, e por ser signatário de acordos com a não proliferação de armas nucleares utiliza-se da energia nuclear, apenas para fins pacíficos. Por exemplo, a ampliação da oferta de energia elétrica a partir da geração termonuclear e os programas: Prosub (programa de submarino de propulsão nuclear) e o reator multipropósito brasileiro, trazendo benefícios na área de segurança nacional e área médica, respectivamente.

A construção de um submarino nuclear tem por objetivo a patrulha da costa brasileira, devido sua dimensão continental, além de elevar o país a uma posição privilegiada do ponto de vista estratégico, entrando para um seleto grupo de 5 a 6 países com tal tecnologia. Outro benefício da energia nuclear é a produção de radiofármacos. Segundo o Almirante Ney Zanella – diretor-presidente da Amazul, o país produz cerca de um milhão e setecentos mil (1.700.000) radiofármacos, enquanto a demanda do país está em torno de três milhões e meio (3.500.000) para este produto. O reator multipropósito brasileiro que será construído em Aramar-Iperó-SP tem o objetivo de cobrir esta demanda, produzindo cerca de quatro milhões e meio (4.500.000) de radiofármacos.

No que se refere a infraestrutura e condições para o desenvolvimento da tecnologia nuclear, o Brasil possui um grande potencial. Atualmente as reservas brasileiras estão entre as maiores reservas mundiais de urânio (entre a 3a e 5a maior reserva segundo Almirante Zanella). O Brasil possui também, o domínio de todo o processo de produção do combustível nuclear (mineração, conversão, enriquecimento, reconversão, fabricação de pastilhas de urânio e montagem do elemento

¹ As considerações feitas sobre o setor nuclear brasileiro foram retirados de entrevista do Almirante Ney Zanella – diretor-presidente da estatal Amazul, concedida ao programa tv Afiada, disponível em: <http://www.conversaafiada.com.br/tv-afiada/2015/06/18/video-o-submarino-nuclear-vai-gerar-uma-industria/>. Publicado em:18/06/2015

combustível) estando em curso a implantação em escala industrial do processo de conversão e enriquecimento².

O Zircônio em sua forma metálica é aplicado na indústria nuclear como liga (Zircaloy), constituindo o elemento combustível (EC). O EC é responsável por comportar o combustível nuclear, ou seja, as pastilhas de urânio. Exige características física, química e estrutural pertencente às ligas de zircaloy: elevado ponto de fusão, dureza adequada, boa condutividade térmica, pequeno coeficiente térmico, pequena seção transversal para captura de neutrões térmicos e elevada resistência a corrosão (Farina et alii, 2002).

Todavia, a montagem do Elemento Combustível -EC depende de componentes metálicos importados feitos à base de liga de Zircônio. O *know how* para a fabricação desses componentes, são de conhecimento restrito das empresas e fabricantes, devido ao processo ser complexo e específico. Fortalecendo a dependência de fornecedores.

A pesquisa e desenvolvimento dos materiais e processos produtivos dos componentes metálicos do EC são temas considerados estratégicos pelas Indústrias nucleares do Brasil – INB. Os materiais e os processos fazem parte do Plano de Inovação e Pesquisa da INB, iniciado com o projeto "Desenvolvimento de Ligas Especiais - Laboratório Multiusuário de Fusão a Arco", e continuado com o projeto "Nacionalização de Componentes e Desenvolvimento de Elemento Combustível", ambos em execução no âmbito do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FNDCT do MCT.

Pela singularidade do projeto e por fazer parte de um setor sensível, há uma parceria entre os órgãos e instituições para sua realização. O projeto comporta duas linhas de ação. A primeira prevê o "Desenvolvimento do Processo de Produção de Esponja de Zircônio" e a segunda "Desenvolvimento do Processo de Produção de Tubos Extrudados (TREX) e de Tubos sem costura", sendo o IPEN responsável pela

²As Informações sobre o projeto "Nacionalização de Componentes e Desenvolvimento de Elemento Combustível" foram extraídas do projeto de trabalho no IPEN segundo a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

primeira linha de ação. A única rota industrial para a obtenção de zircônio metálico é o processo KROLL. Ele consiste em submeter o tetracloreto de Zircônio (obtido a partir da pelletização do óxido de zircônio) às etapas de purificação, redução e destilação. O processo de obtenção de zircônio metálico será abordado em detalhes ao longo do trabalho. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo realizar a caracterização da esponja de Zircônio, contribuindo para o país dar mais um passo na nacionalização completa quanto à fabricação dos componentes utilizados na indústria nuclear. Em particular, neste trabalho será apresentada a caracterização de zircônio esponja de grau cerâmico. Vale ressaltar que no projeto do IPEN os estudos iniciaram com a obtenção da esponja de Zircônio de grau cerâmico afim de otimizar a unidade experimental, conforme o fluxograma da figura 1.

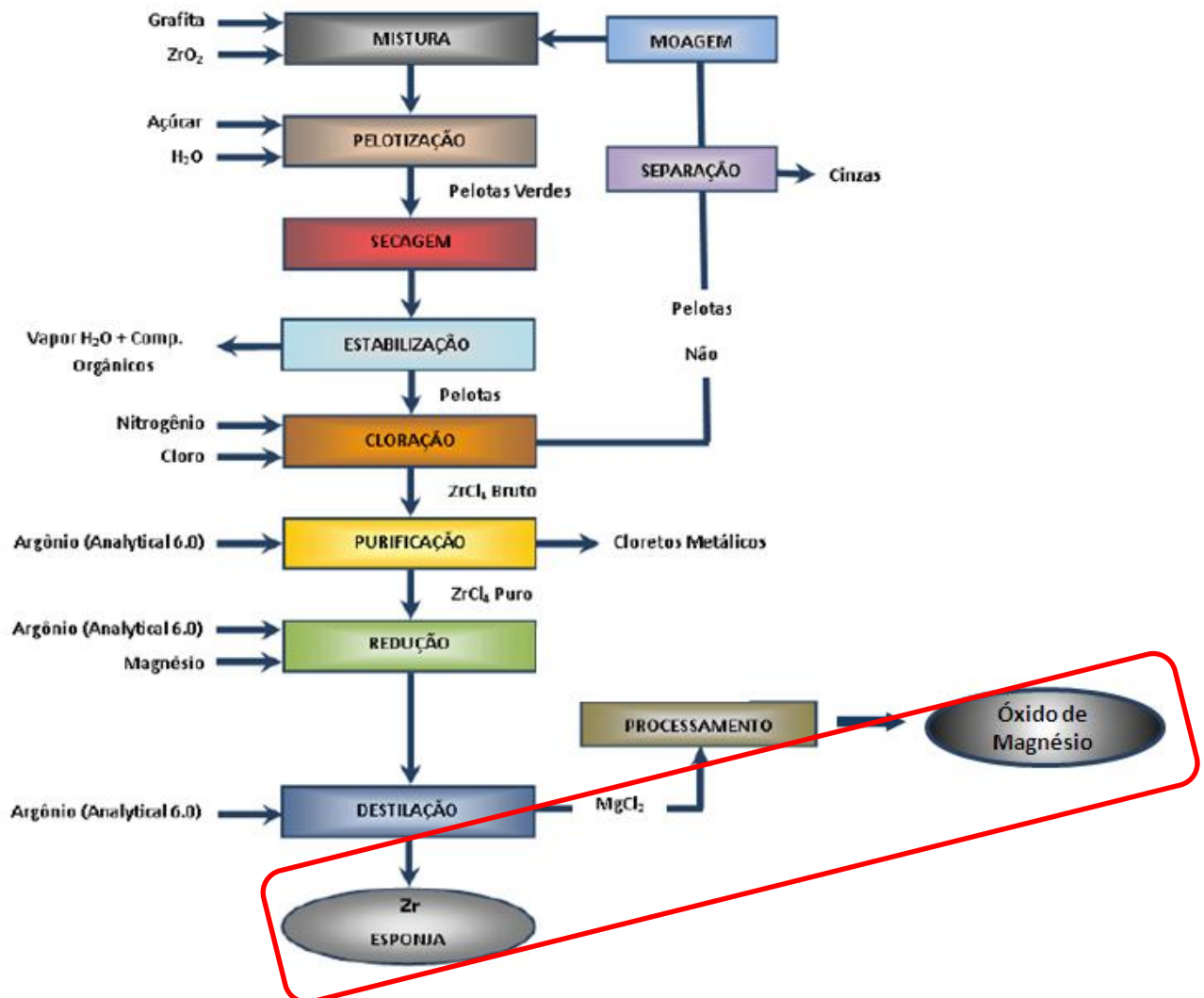


Figura 1 - Fluxograma do processo de obtenção do zircônio esponja
Fonte: IPEN

O estudo e desenvolvimento do processo de obtenção de zircônio esponja, segundo o fluxograma da figura 1, foram iniciados no IPEN, em 1986, tendo continuidade por aproximadamente 15 anos. Em determinado período houve interrupção devido a prioridade de outros projetos institucionais, sendo retomado no final de 2010, com o objetivo de otimizar o processo para obter a esponja de zircônio metálico grau nuclear. O outro produto (MgCl_2) era descartado no meio ambiente tanto na primeira quanto na segunda parte da retomada desse Projeto. Diante disso é objetivo desse trabalho também, o reaproveitamento de tal produto, reprocessando-o via hidrometalurgia em óxido de magnésio nanoestruturado.

De acordo com a figura 1, objetivou também estudar o resíduo gerado do processo de destilação, MgCl_2 . Segundo a literatura o MgCl_2 pode ser aproveitado como precursor metálico para uso em processos hidrometalúrgicos com o objetivo de obter nanopartículas de Óxido de Magnésio. Este material possui inúmeras aplicações como: elemento de liga, reforço em compósitos, aditivo em cimento, utilização em sensores, células a combustível e circuitos. Porém sua principal utilização é como catalisador nas reações orgânicas, como a produção de biodiesel. Visando esta última aplicação, pretende-se a preparação e caracterização do óxido quanto suas propriedades químicas, físicas e estruturais.

Num primeiro momento é dado enfoque à conversão e geração de energia a partir das mais diversas fontes, concluindo com a geração termonuclear, na qual o metal produzido pelo processo KROLL é utilizado. É feita uma revisão bibliográfica do processo KROLL e das propriedades características do metal obtido. Num segundo momento é abordado o subproduto formado junto com o metal no processo, o MgCl_2 . É ressaltada a importância da reciclagem no mundo atual e a contribuição da nanotecnologia e os nanomateriais para o desenvolvimento sustentável. Do mesmo modo, é apresentada uma revisão do MgCl_2 e do produto final (Óxido de Magnésio – MgO), sintetizado via hidrometalurgia a partir do MgCl_2 . Para finalizar esta parte, é feita a revisão dos processos hidrometalúrgicos, bem como as diversas técnicas utilizadas para caracterizar os referidos produtos. Já na parte de materiais e métodos são apresentados os procedimentos adotados na preparação das amostras e na última etapa do trabalho são relatados e discutidos os resultados das

caracterizações. O Encerramento dá-se com uma conclusão, sugestão para trabalhos futuros e referências.

2. Objetivo Geral

O objetivo principal do trabalho é avaliar as propriedades da esponja de Zircônio metálico grau cerâmico (produto com teor de impurezas acima das especificações para sua utilização na indústria nuclear) e investigar as rotas de recuperação do cloreto de magnésio por reações hidrometalúrgicas. Ambos obtidos via processo KROLL.

3. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são: a preparação e caracterização química, física e microestrutural da esponja de zircônio metálico grau cerâmico; obtenção de partículas nanométricas de óxido de magnésio (MgO) por processos hidrotérmicos e de combustão; caracterização das partículas nanométricas de MgO visando aplicações como catalisadores na produção de biodiesel.

4. Revisão Bibliográfica

4.1 Energia nuclear

As expectativas de expressivo aumento do consumo mundial de energia, especialmente de energia elétrica, as preocupações crescentes com a segurança energética e as pressões ambientais, sobretudo com relação às emissões de gases de efeito estufa, têm colocado a opção nuclear na agenda dos fóruns mundiais de energia em geral, e dos países desenvolvidos, em particular. (PNE – 2030, 2007).

De um lado, as experiências acumuladas desde os acidentes de TMI e Chernobyl e os avanços tecnológicos verificados, especialmente no que se refere à extensão da vida útil dos empreendimentos e ao tratamento dos rejeitos, com reflexos na redução dos custos de implantação, concorrem no sentido de tornar essa opção uma alternativa efetiva (PNE – 2030,2007). Porém de outro lado, conjugar a utilização desse tipo de energia com a não proliferação de armas nucleares, tendo como pano de fundo as crises que têm sido geradas por países não alinhados, como Iraque, Irã e Coreia do Norte, parece ser a questão central a ser superada e que vem impedindo uma retomada mais vigorosa do setor.

Conforme os dados da International Energy Agency (2005), somente 0,9 % da oferta mundial de energia era de origem nuclear. Apenas 30 anos depois, em 2003, essa participação tinha evoluído para 6,5% (Figura 1)

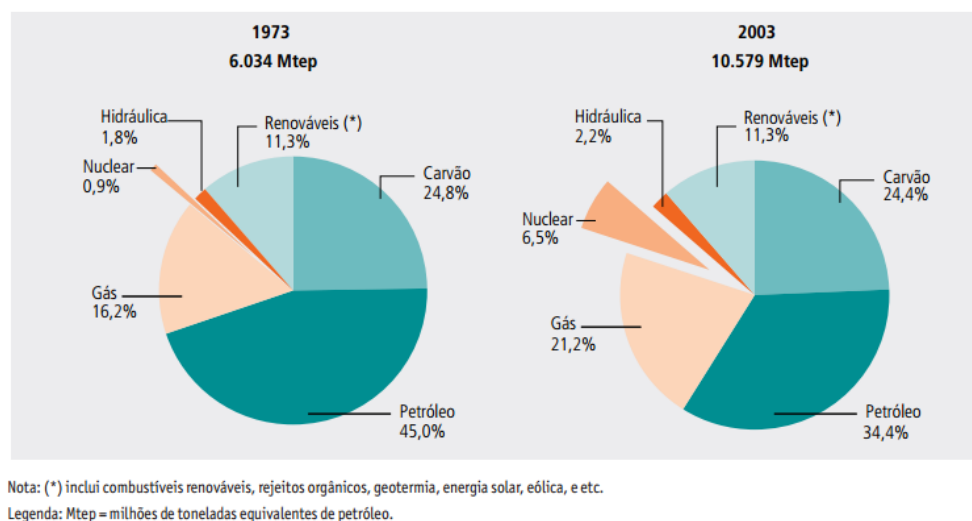


Figura 2 - Oferta mundial de energia primária
 Fonte: Key World Energy Statistics 2005, International Energy Agency: Paris, 2005.

4.2 Indústria Nuclear Brasileira

No Brasil, o uso da energia nuclear sempre foi cercado de discussões muitas vezes prejudicado pela excessiva emoção que provocavam ou pelo viés ideológico que assumiam.

O país detém uma das maiores reservas global de Urânio (mineral), ainda que a prospecção esteja ainda na fase incipiente (EPE, 2006b). Além disso, domina todo o ciclo de fabricação de combustível nuclear, ainda que algum investimento complementar seja demandado para iniciar-se o enriquecimento no país (EPE, 2006c). Por fim, é signatário de todos os acordos internacionais na área nuclear, atestando o compromisso do país com o uso pacífico da energia nuclear e com a não proliferação de armas nucleares.

No Brasil, de acordo com as Indústrias Nucleares do Brasil – INB, os estudos de prospecção e pesquisas geológicas objetivando o Urânio foram realizados em apenas 25% do território nacional. Ainda assim, conforme registrado na norma técnica preparada pela EPE sobre o inventário de recursos e reservas de urânio no País (EPE, 2006b), as reservas do mineral evoluíram de 6,3 mil toneladas de U_3O_8 , conhecidas em 1973, para a atual quantidade, pouco mais de 309 mil toneladas, ainda que nos últimos 20 anos a evolução tenha sido insignificante (Figura 2).

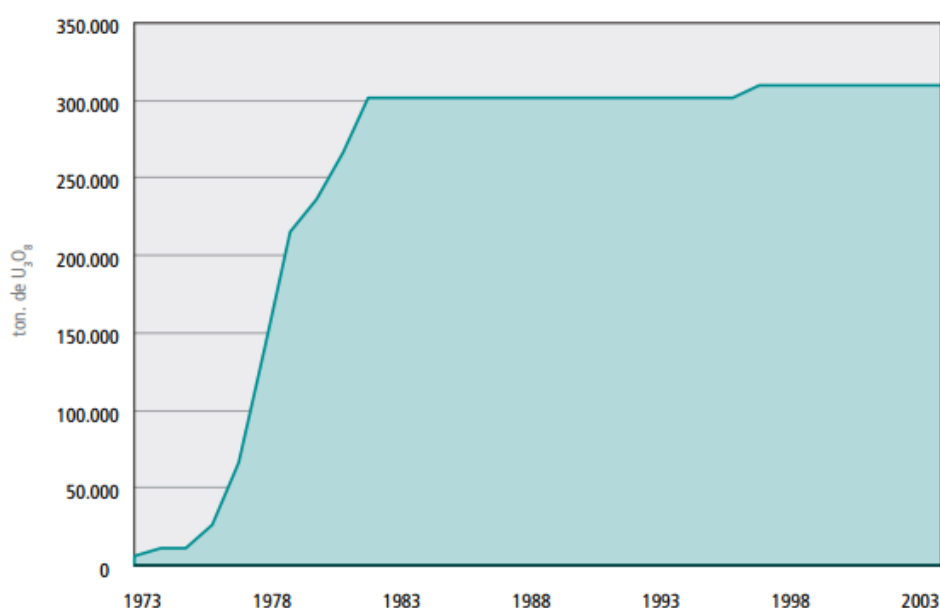


Figura 3 - Evolução das Reservas Brasileiras de Urânio
Fonte: Balanço energético nacional, MME/EPE, 2005.

57% dessas reservas estão associadas a custos inferiores a US\$ 80/kgU (EPE, 2005b), mostrando-se, portanto, competitivas, segundo padrões internacionais.

4.3 Usinas Nucleares Brasileiras

A primeira Usina a entrar em operação, Angra I, de 657 MW, foi um projeto contratado, na forma *turn-key* à Westinghouse, que apresentou performance operativa deficiente, sendo objeto, inclusive, de demandas judiciais.

A segunda usina, Angra II, com 1350 MW, decorreu de acordo entre Brasil-Alemanha, firmado em junho de 1975. Suas obras enfrentaram diversas paralisações, mas desde 2000 a usina vem gerando para o sistema interligado nacional com fator de disponibilidade sempre superior a 60%.

O Plano Nacional de Energia 2030, elaborado pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE, órgão do Ministério das Minas e Energia responsável pela elaboração do planejamento energético no país, aponta a necessidade do país produzir adicionalmente 4.000 MW de fonte nuclear até 2030, no cenário que caracteriza a menor demanda por energia elétrica, podendo chegar a 8.000 MW em um cenário mais otimista de crescimento econômico, maior demandador de energia. Isso significa a construção de 4 a 8 novas usinas nucleares, cada uma com uma potência instalada de 1.000 MW.

Vale ressaltar que essas novas usinas serão adicionadas ao parque núcleo elétrico existente, situado em Angra dos Reis, onde também foi autorizada a retomada da construção da usina Angra 3. Tais usinas deverão ser construídas em locais a serem definidos nas Regiões Nordeste e Sudeste.

A figura ilustra esquematicamente a linha evolutiva dos reatores nucleares brasileiros, com indicação da época dos projetos de Angra I e II (Angra III é da mesma geração de Angra II)

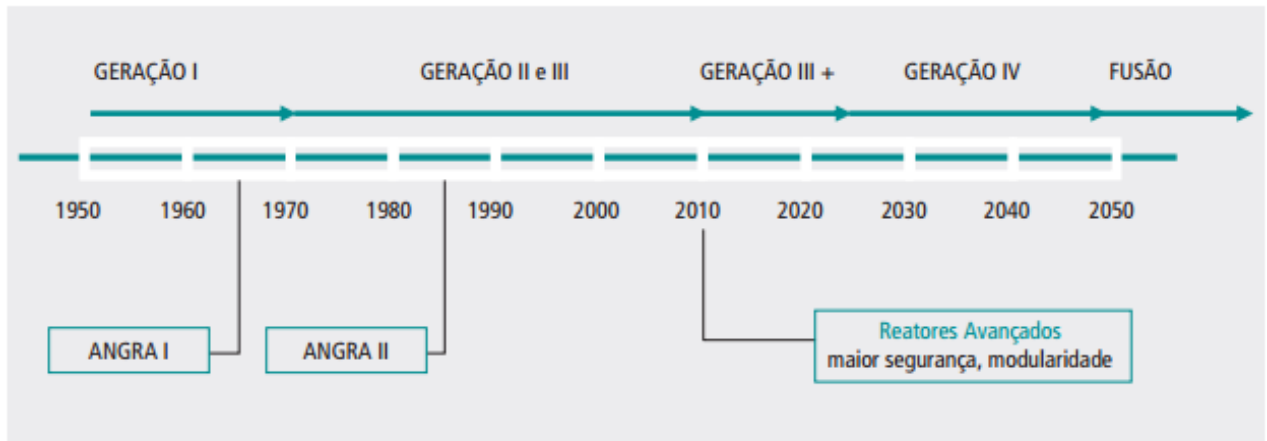


Figura 4: Evolução Tecnológica da Geração Nuclear
Fonte: Plano Nacional de energia (PNE – 2030), Geração Termonuclear

Nessas condições, em linhas gerais, o projeto de usina nuclear constitui-se de reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor = Reator a água pressurizada), com potência entre 1000 (AP-1000) e 1500 MW (ESBWR).

4.4 Funcionamento de Uma Usina Nuclear

O princípio de funcionamento de uma usina nuclear é o mesmo das Termelétricas, ou seja, ela faz uso de uma fonte de calor capaz de vaporizar a água, que por sua vez aciona as pás da turbina geradora de energia elétrica.

Para entendermos o conceito da energia nuclear, é preciso relembrar a estrutura atômica que constitui um elemento químico.

Todo átomo possui um núcleo e uma eletrosfera, constituídos respectivamente de prótons, nêutrons e elétrons. Até hoje não se sabe ao certo como é o mecanismo ou a força que mantém os prótons unidos com os nêutrons neste núcleo já que os prótons possuem natureza de mesma carga. A teoria mais aceita é a que explica o fenômeno de união de prótons em conjunto com nêutrons no núcleo é a força nuclear (uma força de ligação maior que a força de repulsão entre prótons).

Constatada a existência de uma energia nuclear resta saber como utilizá-la. O método mais eficiente é bombardear um núcleo atômico pesado (com muitos prótons e nêutrons) com um nêutron de alta energia cinética (figura 4), resultando a

separação destes núcleos menores que compunham o núcleo maior liberando grande quantidade de energia térmica (calor).

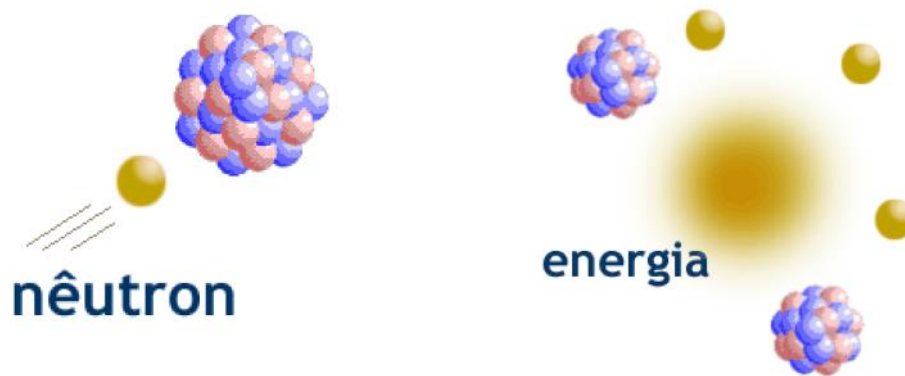


Figura 5 - Fissão Nuclear

Fonte: Comissão nacional de energia nuclear (CNEN), apostila educativa

O fenômeno desse bombardeamento de nêutron é chamado de fissão nuclear onde é gerado a partir de um átomo pesado como Urânio-235 dois átomos de núcleos menores.

Além da divisão do núcleo ocasionado pela fissão nuclear, pode ocorrer a liberação de dois a três nêutrons do átomo após ter recebido a colisão do nêutron, podendo estes colidir com mais núcleos gerando uma reação de fissão nuclear em cadeia ou apenas reação em cadeia.

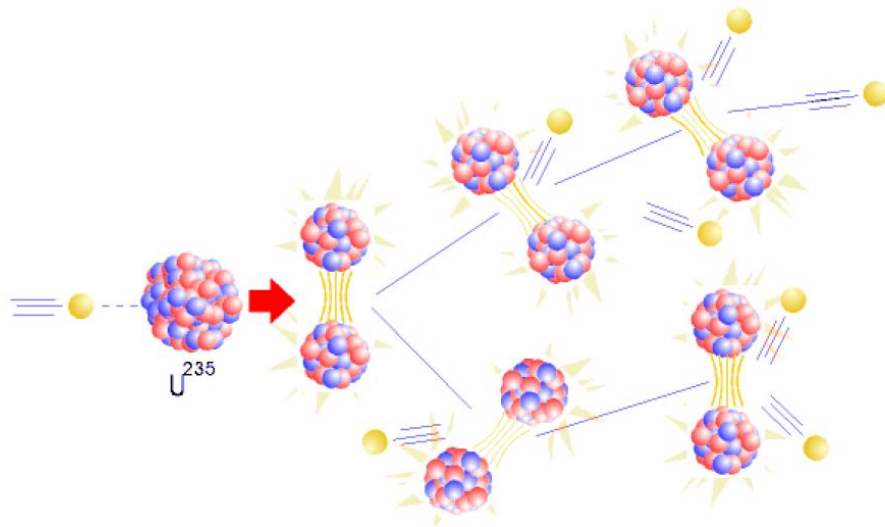


Figura 6 - Reação em Cadeia
Fonte: Comissão nacional de energia nuclear (CNEN), apostila educativa.

O reator nuclear é o equipamento onde se processa a fissão nuclear, da mesma forma o reator químico onde se processa a reação química. A vantagem da central térmica nuclear (Reator nuclear) é que com uma pequena quantidade de combustível (Urânio) é possível gerar uma porção de energia elétrica o que apenas grandes quantidades de combustíveis fósseis seriam capazes de produzir (figura 6).

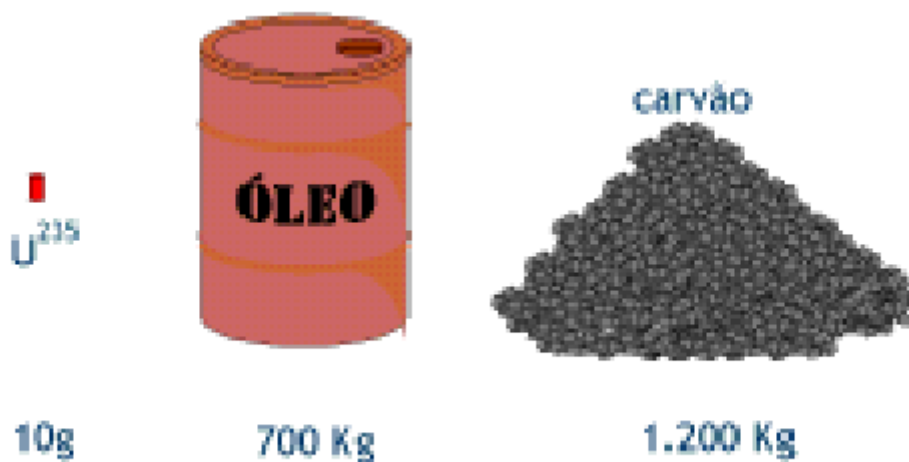


Figura 8 - Comparativo do Rendimento entre os Combustíveis Utilizados na Geração de Energia Elétrica

Fonte: Comissão nacional de energia nuclear (CNEN), apostila educativa.

Assim sendo o Urânio-235 pode substituir o óleo e o carvão para gerar calor, pode ser chamado de combustível nuclear.

Não há diferença entre a energia gerada pelas diversas fontes de geração de eletricidade (hidroelétrica e termelétrica) da energia elétrica gerada pelo reator nuclear.

O U_{235} é colocado na forma de pastilhas de um cm de diâmetro dentro de tubos (“varetas”) de 4m de comprimento de uma liga especial de zircônio chamada “zircalloy”.

As varetas contendo urânio, denominadas varetas de combustível, são montadas em feixes conhecido como elemento combustível (Figura 7).

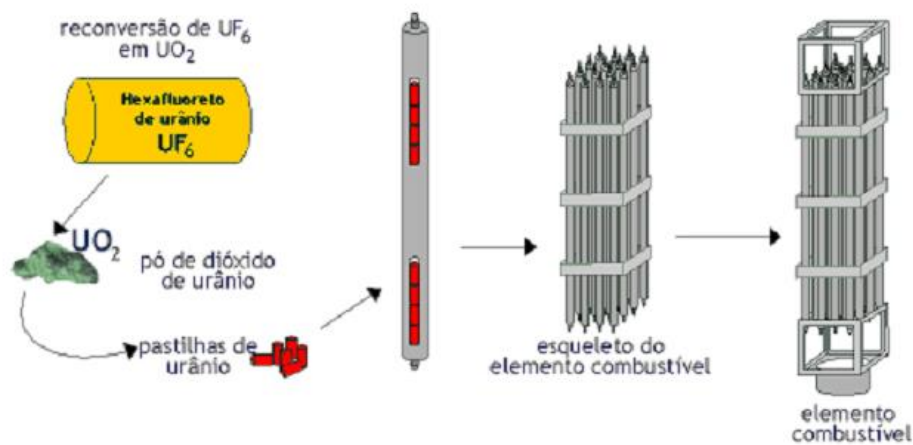


Figura 7 - Elemento Combustível

Fonte: Comissão nacional de energia nuclear (CNEN), apostila educativa.

4.5 O Zircônio

A história do Zircônio tem início em 1789, quando este elemento foi descoberto por Klaproth. Ele foi isolado na forma metálica apenas em 1824 por Berzelius.

O grande interesse pelo zircônio metálico teve início em 1948 quando pesquisadores do OAK Ridge Nacional Laboratory constataram que uma das propriedades do Zr, a seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, era 0,4 barns ($1 \text{ barn} = 1,0 \times 10^{-28} \text{ m}^2$) e não 2,5 barns, como se pensava até então. Esta importante descoberta abriu uma perspectiva para aplicação do zircônio metálico na tecnologia nuclear como material estrutural. (MONZANI, 1989)

4.6 Propriedades do Zircônio

O Zircônio possui célula cristalina hexagonal compacta, número atômico: 40, peso atômico: 91,22 g/mol, densidade de $6,49 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão: 1852°C . O material varia suas propriedades mecânicas de acordo com seu processamento e sua pureza. O zircônio tem suas propriedades mecânicas prejudicadas por impurezas como o oxigênio e o nitrogênio, tornando-o duro e frágil quando o percentual destes elementos ultrapassa certo limite (MONZANI, 1989).

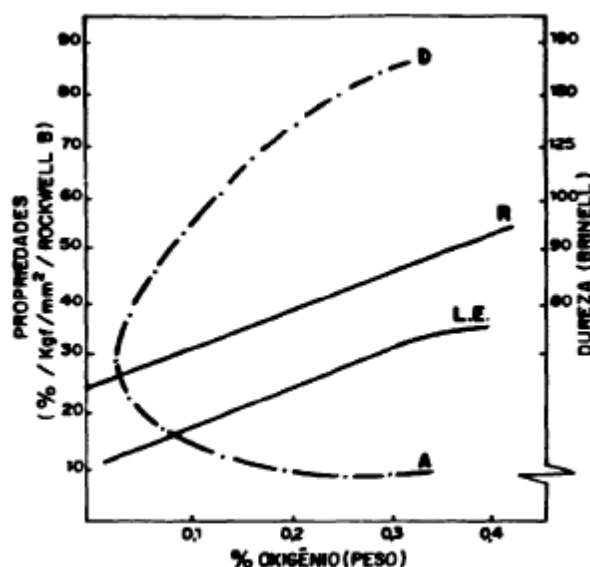


Figura 9 - Influência do Oxigênio nas Propriedades Mecânicas do Zircônio Metálico
 Legenda: D = Dureza, R = Resistência a tração, LE = Limite de escoamento, A = Alongamento
 Fonte: MONZANI, 1989, p20.

O Zircônio apresenta resistência à corrosão bastante elevada, não sendo atacado por diversos ácidos à temperatura ambiente, como o clorídrico e o nítrico. Porém assim como as propriedades mecânicas, sua resistência a corrosão é diminuída devido ao teor de impurezas, principalmente de nitrogênio, quando ultrapassa 50 ppm (partes por milhão). Seu teor é de difícil controle. O efeito do oxigênio e nitrogênio no zircônio metálico é explicado pela elevada solubilidade que estes gases têm no metal. (MONZANI, 1989)

Esses elementos formam uma solução sólida com o zircônio metálico, que não se dissocia, mesmo com a fusão do metal a vácuo. Assim, uma vez ocorrida a contaminação, esses elementos não podem ser removidos. (MONZANI, 1989)

O zircônio possui baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, que o qualifica para a aplicação em reatores nucleares como encamisante de elementos combustíveis e componentes estruturais. Para esta finalidade são adicionadas pequenas quantidades de cromo, ferro, níquel, estanho e nióbio, sendo estas ligas denominadas comercialmente de "zircaloy". (MONZANI, 1989)

O seu uso na indústria química e o segundo mais importante é usado pela sua resistência ao ataque de vários ácidos em equipamentos tais como trocadores de calor, bombas, tubulações, válvulas, etc. Em menor quantidade, o zircônio metálico encontra outras aplicações como: flash fotográfico, eletrônica, pirotecnia e explosivos, aços e ligas não ferrosas. (MONZANI, 1989)

4.7 Obtenção do Zircônio metálico

Existem vários processos que permitem a obtenção do zircônio metálico, dentre os principais estão:

- a) Redução do tetracloreto por Na, Ca, Mg ou Al.
- b) Redução do tetrafluoreto por Ca ou Mg.
- c) Redução de fluoretos duplos alcalinos por Na ou Al.
- d) Redução do óxido por metais alcalinos ou alcalino-terrosos.
- e) Redução do óxido por carbono ou carvão.
- f) Processos eletrolíticos.

Porém aquele mais adequado para produção em escala industrial é aquele que utiliza como redutor o Mg, conhecido como processo KROLL, desenvolvido por W. J. Kroll, no Bureau of Mine (Oregon- EUA).

4.8 O Processo KROLL

O processo KROLL consiste basicamente de três etapas: Purificação do Tetracloreto de Zircônio, Redução do tetracloreto de Zircônio e Destilação do produto final. (MONZANI, 1989)

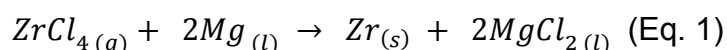
4.8.1 Purificação do Tetracloreto de Zircônio

Nessa etapa objetiva-se a purificação do tetracloreto de Zircônio além de densificar o material a fim de diminuir a superfície específica e consequentemente sua hidrólise. Consiste em sublimar o tetracloreto bruto de Zircônio a uma temperatura de 500°C, em atmosfera de hidrogênio e recolher o cloreto purificado

em um condensador. As impurezas mais voláteis são retiradas por bombeamento prévio a 200°C e as menos voláteis ficam no reator como resíduo. (MONZANI, 1989)

4.8.2 Redução do Tetracloreto de Zircônio

A reação de redução do tetracloreto de Zircônio por magnésio é descrita :



A reação é realizada em uma atmosfera inerte (argônio ou hélio), num reator fechado, entre o magnésio líquido colocado em um cadinho, e o vapor de tetracloreto de Zircônio. No final do processo ficam misturados, à esponja de Zircônio metálico, o cloreto de magnésio e o excesso de magnésio. (MONZANI, 1989)

4.8.3 Destilação da esponja de Zircônio

Este procedimento é necessário para separar os produtos da reação e o excesso de magnésio. Realiza-se colocando o cadinho de redução invertido em um reator, aquecendo apenas a zona do cadinho onde há o MgCl_2 e o excesso de magnésio, a fim de fundi-los e escoarem para um cadinho coletor. Esta operação deve ser feita em alto vácuo, pois caso contrário, haveria uma contaminação excessiva por gases. Separados o MgCl_2 e o Mg, restam no cadinho de redução o zircônio metálico na forma de esponja. (MONZANI, 1989)

Para este mesmo autor, ainda hoje, o Processo KROLL é a única rota de produção em escala industrial. Contudo pode haver variações neste processo, como por exemplo, as etapas de redução e purificação realizadas em um mesmo reator.

4.9 Processos de preparação de Óxido de Magnésio Nanométrico

4.9.1 Precipitação

É um dos procedimentos mais simples para obter óxidos com elevada porosidade e homogeneidade das partículas. Neste método um ou mais sais solúveis que contenham o metal de interesse são neutralizados pela adição de uma base, geralmente amônia, formando-se um precipitado que posteriormente é lavado, secado e transformado em óxido. (ROCHA, 2005)

4.9.2 Sol-Gel

O processo sol-gel tem sido definido como uma maneira de sintetizar óxidos inorgânicos através da preparação do *sol*, formação do *gel* e remoção do solvente (SEGAL, 1991).

O termo *sol* é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais com dimensão entre 1 (μm) e 100nm, estável em um fluído. (HIRATSUKA, 1992)

O termo *gel* define um sistema formado pela estrutura rígida tridimensional de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza o solvente formando um estado intermediário entre um sólido e um líquido.

As características químicas e físicas do gel dependem basicamente das condições em que ocorre a transição sol-gel. Alterando-se determinados parâmetros tais como solvente, temperatura, pH, envelhecimento, remoção da fase líquida, compostos orgânicos utilizados durante a secagem (Amidas, polióis), pode-se promover a gelatinização e projetar a estrutura morfológica do sistema. Considerando-se um mesmo composto, pode-se preparar pós monodispersos ou constituídos por agregados relativamente densos, em um meio alcalino, ou ainda sistemas formados por cadeias ramificadas com estrutura fractal, em meio ácido. Fibras, camadas delgadas, aerogéis com porosidade superior a 95% ou corpos monolíticos podem ser preparados pelo controle das condições de secagem e gelatinização. (BRINKER, 1992.)

Na preparação de híbridos o processo sol-gel é o mais empregado. Este método controlável e prático é de particular interesse na preparação de nanopartículas. (Figura 10)

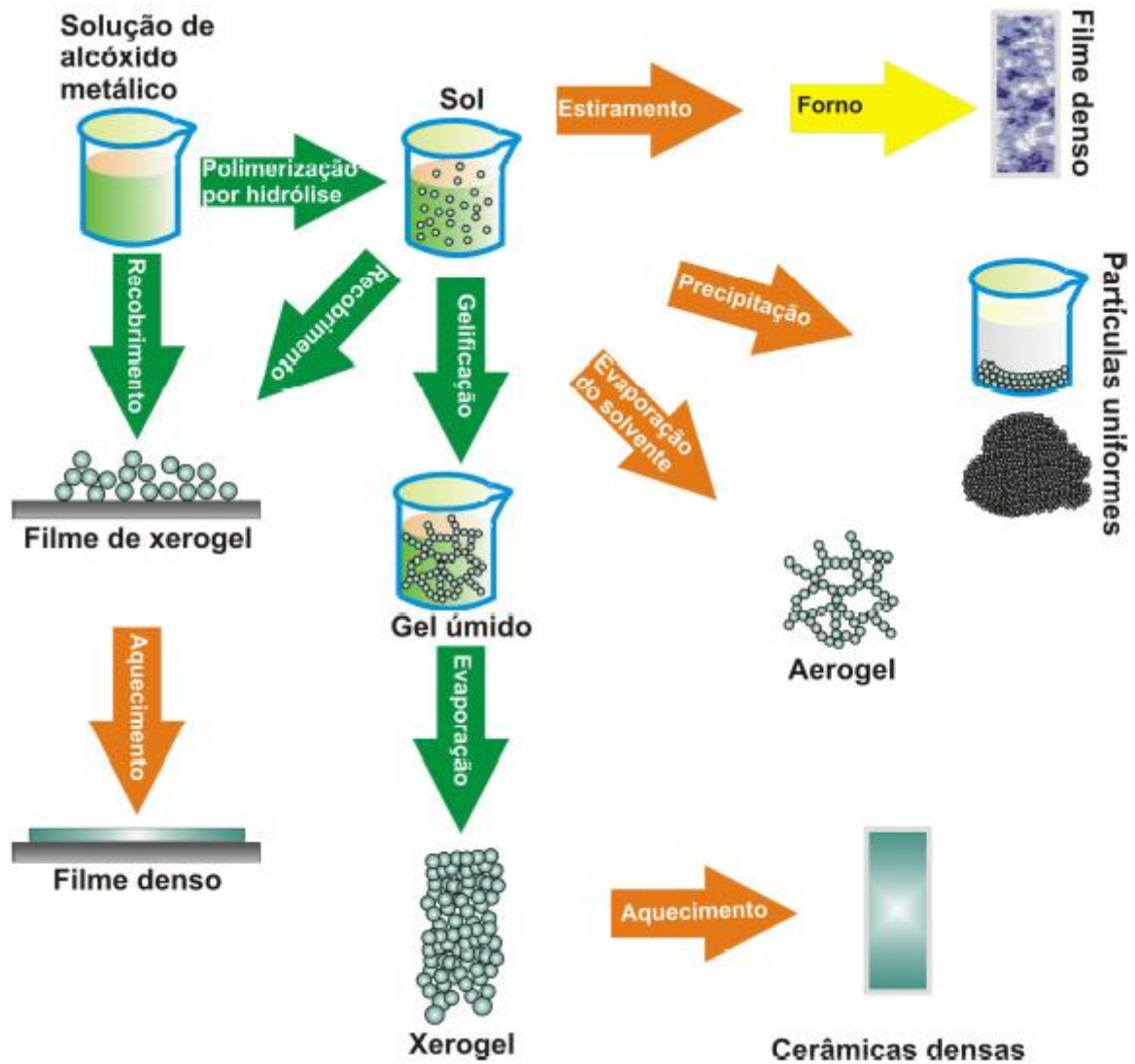
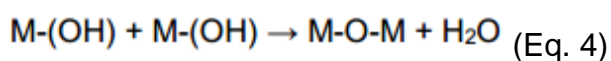
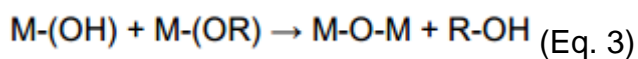
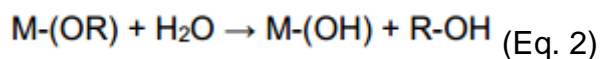


Figura 1 - Produtos que podem ser formados por meio da síntese pelo método sol-gel
 Fonte: BRINKER, C. J.; Scherer, G. W. Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, San Diego, California, 1990.

De maneira simplificada, as principais reações envolvidas no processo sol-gel são resumidas como mostram as equações 2 a 4 (EGUILUZ, 2008):



Onde M é um metal (Si^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , etc) e R é um grupo alquila. (MILANEZ, 2008)

No processo sol-gel a reação de Hidrólise, representada pela primeira reação, é a principal reação que conduz a transformação de precursores alcoóxidos em óxidos e pode ser definida como a reação que ocorre quando uma de água interage com o alcóóxido, ou seja, ocorre a substituição do ligante (OR) pelo grupo hidróxido (OH). (EGUILUZ et al., 2008)

A hidrólise é mais rápida e completa quando catalisadores são utilizados, sendo os mais adequados os ácidos minerais e o amoníaco. (MILANEZ et al., 2008)

4.9.3 Combustão

É outro método que traz como principal vantagem a possibilidade de se obter pós-cerâmicos com tamanho de partículas da ordem de nanômetros e com boa homogeneidade de composição. É considerado um processo rápido, simples e econômico (SOUSA, 2000). Ele parte de uma mistura de reagentes oxidantes (nitratos, sulfatos, carbonatos, entre outros) e um combustível orgânico (uréia, carboidrazina, hidrazina maleica, etc), que age como reagente redutor. A solução com a mistura é aquecida até a ebulição seguida de autoignição, ocorrendo uma reação rápida e autossustentável. (GRESPLAN, 2005)

Na produção de óxidos metálicos pelo processo de calcinação simples, onde os nitratos metálicos são decompostos à forma de óxidos, é necessário o fornecimento constante de calor externo. As reações de combustão, por outro lado, entram, normalmente, em ignição em temperaturas muito inferiores às temperaturas de formação das fases. A energia liberada durante a reação exotérmica entre os nitratos e o combustível durante a reação de combustão, pode aquecer, rápida e intensamente, o sistema, mantendo-o suficientemente aquecido por um período longo, mesmo na ausência de uma fonte externa de calor para garantir a formação da fase desejada (FUMO et al., 1996), sendo por isso, a síntese por combustão, vantajosa quando comparada com a técnica de calcinação simples. Com o aquecimento ocorre a liberação de espécies gasosas prévias à decomposição dos nitratos, como a eliminação da água, que ausente, provoca o aumento da temperatura, tendo lugar a ignição do combustível (oxidação).

O início de reação é observado pela liberação de chamas atingindo altas temperaturas, da ordem de 1000°C (SEGADÃES et al.,1998), que garantem a cristalização e formação dos materiais cerâmicos em curto período de tempo. Este método de síntese é considerado um método simples por geralmente não necessitar de etapas de tratamentos adicionais, posteriores à síntese. (GRESPLAN, 2005)

As reações de oxirredução, como as reações de combustão, geralmente são exotérmicas e naturalmente conduzem à explosão, se não forem controladas adequadamente. Entretanto, as reações a partir de misturas de nitratos metálicos com uréia, ocorrem de forma autopropagante, são exotérmicas e não explosivas. A uréia apresenta disponibilidade comercial, baixo custo e produz temperaturas mais altas, tornando-se atrativa ao processo de síntese (FERREIRA, 2002).

4.10 O Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$)

O Cloreto de Magnésio possui célula cristalina octaédrica, peso atômico: 95,2 g/mol, densidade: 2,32 g/cm³, alta higroscopicidade e ponto de fusão: 714°C. O $MgCl_2$ é o produto da reação de redução do $ZrCl_4$ e é separado na etapa de destilação do processo KROLL. O Cloreto de MAGNÉSIO, possui a maior parte de sua aplicação na área da saúde pois cumpre importantes funções do organismos, em menor escala possui atuação na indústria como precursor metálico.

4.11 O Óxido de Magnésio (MgO)

O óxido de magnésio (MgO) é uma espécie muito estável e pode ser obtida por decomposição térmica do carbonato do metal, bem como, outros oxossais (ex. nitratos e sulfatos). Além da possibilidade de sua aplicação como um material refratário, por conta da estabilidade frente a altas temperaturas, ele também é amplamente utilizado na catálise. A presença de sítios básicos em sua superfície, combinado com áreas superfícies elevadas, possibilita sua utilização como catalisador de muitos processos orgânicos. (MESHKANI et al, 2009)

Uma das estruturas mais simples utilizadas para representar óxidos do tipo MO é a denominada “sal-gema”, do inglês rock-salt. O óxido de magnésio, assim como o

de cálcio, apresenta esse tipo de estrutura, com a superfície (100) sendo a mais estável, Figura 11, e sua estrutura geométrica é cubica. (FERNANDEZ et al., 2004)

Figura 11: Célula unitária do Óxido de Magnésio (MgO): as esferas cinzas representam átomos de oxigênio e as vermelhas, átomos de magnésio (a). Estrutura do plano (100) no MgO: a cor branca representa a primeira camada de átomos de oxigênio; o cinza representa a camada subjacente de átomos de oxigênio e as esferas pretas, os átomos de magnésio (b).

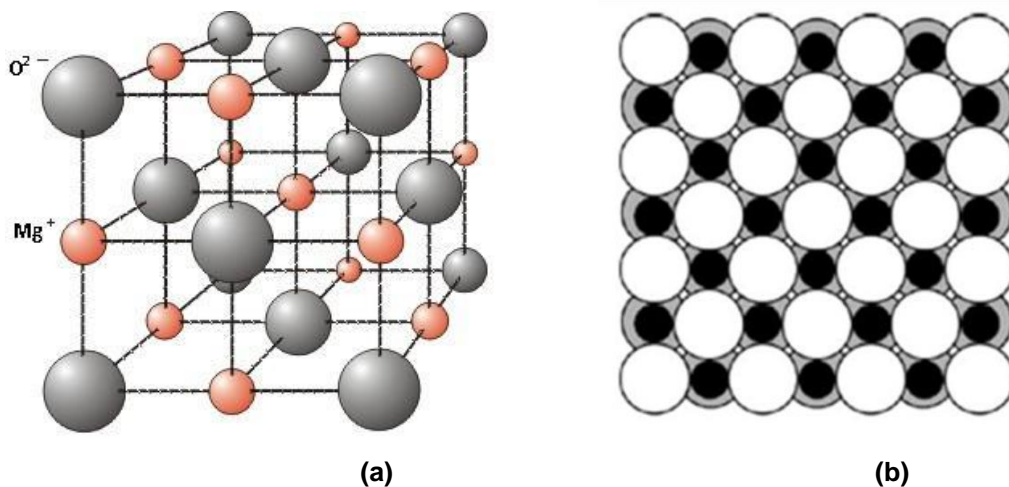


Figura 2 - Célula unitária do MgO
Fonte: AL-ABADLEH, GRASSIAN, 52, 63, 2003.

Os óxidos metálicos têm um papel fundamental em diversos campos de atuação, como na ciência dos materiais e na catálise. Eles podem apresentar uma gama de tipo de estruturas, além de terem propriedades eletrônicas capazes de classifica-los como condutores, semicondutores ou isolantes. Suas aplicações permeiam a produção de circuitos, sensores, células a combustível, dentre outros. Entretanto, deve-se dar destaque as suas atuações na catálise química. A indústria voltada para essa área produz um número muito expressivo de catalisadores à base de óxidos tipo *bulk*, que funcionam como suportes ou que estejam suportados. (ANDRADE et al.; apud ARAÚJO, 2011)

O intuito dessa produção se deve principalmente ao controle da poluição, que é crescente no mundo, através da remoção de espécies potencialmente perigosas liberadas pela queima de combustíveis fósseis, por exemplo. (FERNANDEZ et al., 2004) Seguindo a vertente da aplicação de óxidos em sistemas que possibilitem melhorias para o meio ambiente, tem-se também a possibilidade de aumentar o

rendimento na produção de combustíveis renováveis menos tóxicos a partir da utilização desses materiais nos processos reacionais. (ANDRADE et al.; apud ARAÚJO, 2011)

As pesquisas também relatam que a preparação de óxidos metálicos nanométricos é interessante por conta de suas propriedades diferenciais, como uma elevada área superficial, presença em abundância de defeitos na superfície (capazes de aumentar a capacidade catalítica), propriedades de adsorção incomuns e uma rápida difusão. (WU et al.; apud ARAÚJO, 2011)

Segundo Fernández – Garcia et. al., as nanopartículas de óxido de magnésio apresentam cátions pentacoordenados na face (100) que tem carga próxima daqueles presentes na estrutura tipo *bulk*. A questão é que esses átomos têm baixa atividade e podem não ser úteis para determinadas aplicações onde há a inserção das nanopartículas. Por outro lado, as espécies localizadas no canto ou nas bordas desses materiais apresentam baixo numero de coordenação e uma carga positiva menor que no *bulk*. Esses cátions podem ser os sítios ativos na estrutura do óxido. Além disso, há de se considerar a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido nanoestruturado, o que influencia suas propriedades químicas e eletrônicas.

Zhou et al. sintetizaram, de uma maneira simples, microesferas de óxido de magnésio mesoporoso através da precipitação, utilizando um agente direcionador de estrutura. Eles avaliaram a capacidade desse material na remoção do fosfato de soluções aquosas, devido principalmente à sua distribuição de poros e alta área superficial. Outros pesquisadores descreveram uma rota de produção de filmes de revestimento com óxido a partir de processos de eletrodeposição anódica em ligas de magnésio, pelo fato de elas serem bastante utilizadas em muitos campos, como o aeroespacial e o das comunicações, terem baixa densidade, boa blindagem eletrostática, além de poder ser recicladas. O uso é do óxido para diminuir os altos níveis de corrosão que tais ligas apresentam devido à alta reatividade. (LEI, 2010)

4.12 Técnicas de Caracterização dos materiais

4.12.1 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X é classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios x (tubos de raios X, indução por partícula radioisótopos naturais, luz Sincrotron e outros.) um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas do átomo. Para a estabilização desse estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam rapidamente as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia. A radiação emitida para cada transição é característica para cada elemento presente na amostra (Figura 12). Assim a energia emitida por determinado elemento pode ser utilizada para identifica-lo. (JENKIS et al., 1972; SKOOG et al., 2002; BORTOLETO, 2007)

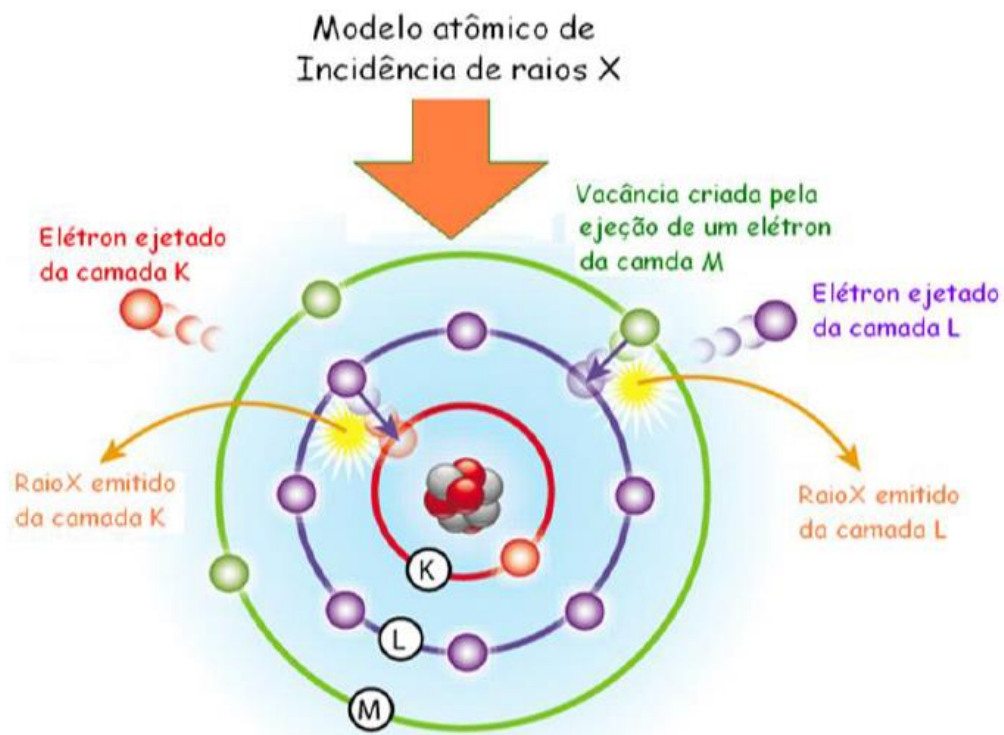


Figura 3 - Modelo esquemático demonstrando o efeito fotoelétrico e a ocorrência de raios X
Fonte: SILVA, 2012, p12.

Duas importantes técnicas que utilizam o fenômeno do efeito fotoelétrico para identificar os elementos são as: EDXRF e WDXRF.

Na EDXRF as energias características são identificadas simultaneamente por um detector de Si/Li e separadas por meio de um software acoplado a uma placa analisadora multicanal conforme mostrado na Figura 13. (MÜLLER, 1972; TERTIAN et al., 1982)

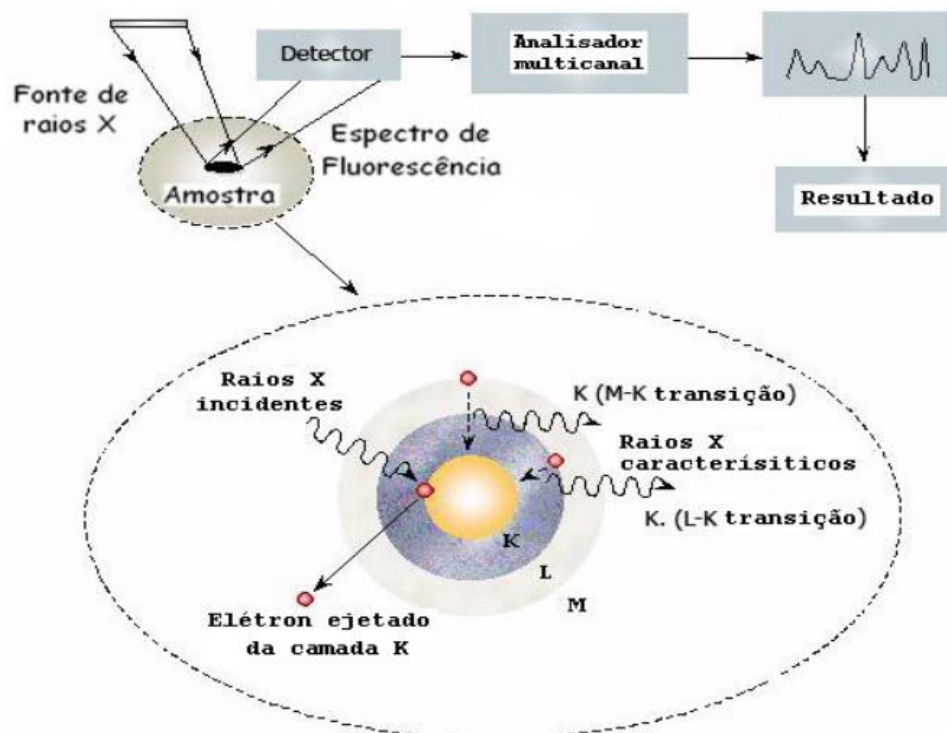


Figura 4 - Esquema de funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios X do tipo EDXRF

Fonte: Ocean KingIndian, 2012

Já os WDXRF são constituídos essencialmente por um cristal e um detector monocanal, utilizados para a medida sequencial de vários comprimentos de onda, ou por um detector multicanal que apresenta um conjunto de cristais e detectores para a realização de medidas simultâneas. Nos espectrômetros convencionais, um cristal de espaço interplanar conhecido (Cristal analisador), movimentado por um goniômetro, atua como uma rede de difração. Ele dispersa o feixe policromático proveniente da emissão da amostra, difratando cada comprimento de onda característico a um ângulo específico, ou seja, quanto maior o comprimento de onda,

maior o ângulo de dispersão segundo a lei de Bragg como mostra a figura 14 (SKOOG et al., 2002; BORTOLETO, 2007)

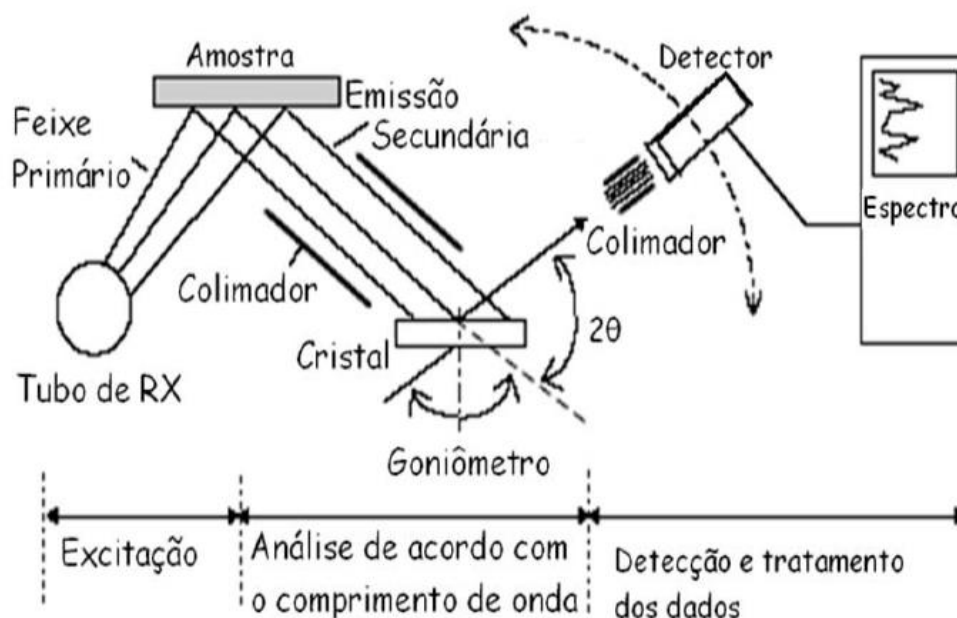


Figura 5 - Esquema de funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios X do tipo WDXRF

Fonte: SILVA, 2012, p14.

4.12.2 Cromatografia

A cromatografia constitui um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada por meio da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes. (QUÍMICA, 2015).

4.12.2.1 Cromatografia a gás

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica conhecida como cromatografia a gás. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou

líquida) e uma fase móvel (gasosa) (CHIARIADIA et al., 2008; COLLINS et al., 1987).

A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias, que de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, serão retidas por tempos determinados e chegarão à saída da coluna também em tempos diferentes. O emprego de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias. O esquema básico de um cromatógrafo a gás é mostrado na Figura 15. (COLLINS et al., 1987, 2009)

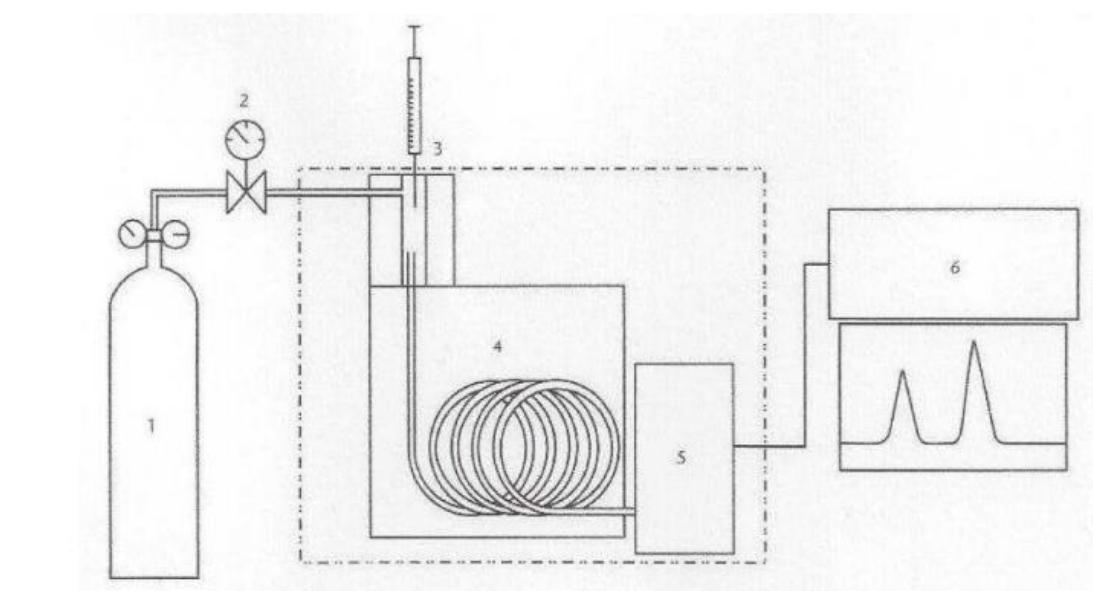


Figura 6 - Esquema de cromatógrafo à gás

Legenda: 1) fonte do gás de arraste; 2) controlador de vazão e regulador de pressão; 3) sistema de injeção da amostra; 4) Coluna Cromatográfica; 5) Sistema de detecção; 6) Sistema de registro e tratamento dos dados.

Fonte: COLLINS et al, 2006, apud BRAGA, 2008, p33.

4.12.3 Análise Térmica: TGA/DTG

As análises térmicas são comumente utilizadas no estudo de materiais cerâmicos, visto que fornecem informações sobre o seu comportamento durante a evolução térmica, como eventos de fusão, cristalização, mudanças de fases, reações no estado sólido, etc. Os métodos termogravimétricos (TG) analisam a variação de massa em função do aumento da temperatura. Para isso, mede-se a

massa do material e posiciona-o numa balança, que é comparada a uma referência inerte e são submetidas ao aquecimento em taxa constante (ACCHAR, 2006; SKOOG, 2008). A análise térmica diferencial (DTG) é o arranjo matemático, no qual a derivada de variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Em outras palavras, a DTG é a derivada primeira da TGA. (CAVALHEIRO et al., 2012)

4.12.4 Análises estruturais: Difração de Raios X

A difração de raios-X (DRX) é uma das técnicas mais importantes e poderosas para a caracterização das propriedades estruturais da matéria, pois oferece informações sobre a microestrutura de sólidos cristalinos, incluindo as constantes e geometria da rede, identificação de materiais desconhecidos, orientação de um cristal, defeitos e outros parâmetros estruturais. O fenômeno da difração ocorre quando os raios-X interagem através de colisões elásticas com o material e encontra uma série de obstáculos espaçados regularmente. Esses espaçamentos são comparáveis em magnitude ao comprimento de onda da radiação incidente, e os obstáculos (átomos, íons) são capazes de espalhar essa radiação (Figura 16). Num espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Dessa forma ocorre interferência entre os raios espalhados e essa pode ser construtiva ou destrutiva. As interferências construtivas estão relacionadas ao ângulo de incidência e ao comprimento de onda da radiação em questão (Sasaki, et al., 2000).

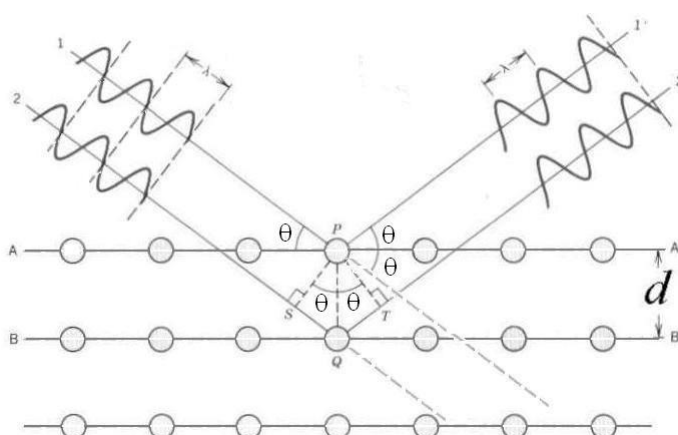


Figura 7 - Esquema da difração na condição de Bragg
 Fonte: www.geocities.ws Acesso em: 20/06/2015

De acordo com a Lei de Bragg, para os planos paralelos da rede separados pela distância “d”, a diferença de caminho para os raios refletidos por planos adjacentes é $2d\sin\theta$. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminhos for um múltiplo inteiro n de comprimentos de onda λ , então:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \text{ (Eq. 5)}$$

em que, n é um número inteiro, d a distância entre planos paralelos, λ comprimento de onda do raios-X e θ o ângulo de incidência.

4.12.4.1 Equação de Debye-Scherrer

A partir dos picos de difração obtidos nos difratogramas, é possível calcular o tamanho médio dos cristalitos de cada óxido. Para tal, utilizou-se a Equação de Debye-Scherrer.

$$D_{DRX} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \text{ (Eq. 6)}$$

Onde D_{DRX} representa o tamanho médio do cristalito; k é uma constante associada à forma da partícula e, em geral, assume um valor igual a 0,89; λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$; β é a largura a meia altura do pico em radiano e θ se refere ao ângulo de Bragg. (BHARGAVA et al. apud ARAÚJO, 2011, p29)

4.12.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra e ponto a ponto, por linhas sucessivas, transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (figura17). Dentre os 12 sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados. (DEDAVID et al., 2007)

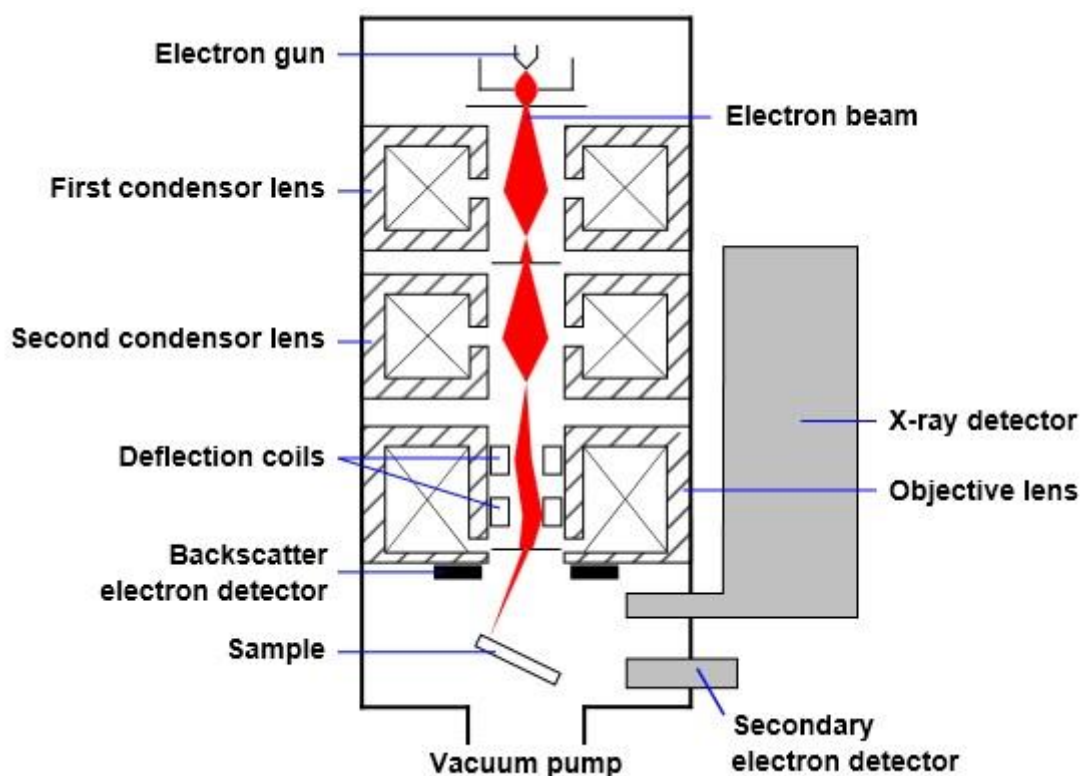


Figura 8 - Coluna óptico-eletrônica
 Fonte: mob.beproxy.com acesso em 20/06/2015.

Para análise do MEV a preparação da amostra é importante, pois Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra e devem ser conduzidos para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Para este fim, aplica-se um revestimento nas amostras que pode ser por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros.

4.12.6 Análise granulométrica

O interesse para medições de tamanho de partícula resulta de fato que as propriedades de materiais dispersos estão fortemente correlacionadas com o seu tamanho de partículas e uniformidade. A partir de pesquisas na universidade e na indústria para a otimização das matérias-primas, medicamentos, alimentos e outros produtos de controle e produção, há uma crescente procura de um método rápido e preciso em-linha para a determinação da distribuição do tamanho de partícula. Devido à sua simplicidade e precisão, o método de difração a laser é hoje em dia o principal método para a análise da distribuição de tamanho em sistemas dispersos,

tais como solas e emulsões. Os procedimentos de medição, por difração a laser em dispositivos modernos (LD), são rápidos e totalmente automatizados; eles são reproduzíveis e podem ser normalizados para determinados sistemas. No entanto, para obter dados confiáveis sobre os sistemas de partículas analisados é crucial entender e levar em conta vários fatores, como a natureza do material, o instrumento, a metodologia da medição e verificação dos resultados. (STOJANOVIC, 2012)

4.12.6.1 O método de difração à Laser (LD)

A técnica LD baseia-se no fato de que a distribuição espacial da luz dispersa é uma função do tamanho de partícula da amostra analisada. O fenômeno de difração de luz em partículas é complexo, mas pode ser nitidamente apresentado. Como uma pedra atinge a superfície da água e aparecem os anéis concêntricos de ondas.

As ondas perto do local de impacto são mais intensas, enquanto a altura das ondas diminui à medida que vão se afastando. Pedras maiores criam ondas mais altas em comparação com as pedras menores. Ondas também serão mais intensas e claramente separadas, no caso de pedras maiores. (KECK, MÜLLER, 2008; apud STOJANOVIC, 2012, p.11)

De um modo geral, ocorre semelhante a uma partícula quando é iluminada, como na Figura 18: para partículas menores as imagens de difração são mais difusas. Basicamente, o método LD mede a intensidade de anéis de difração e a distância entre eles (ângulos de declinação a partir da direção da luz incidente). (ISO 2009; apud STOJANOVIC 2012, p.11)

Figura 18: Imagens de difração de partícula maior (esquerda), em comparação com uma partícula menor (Direita)

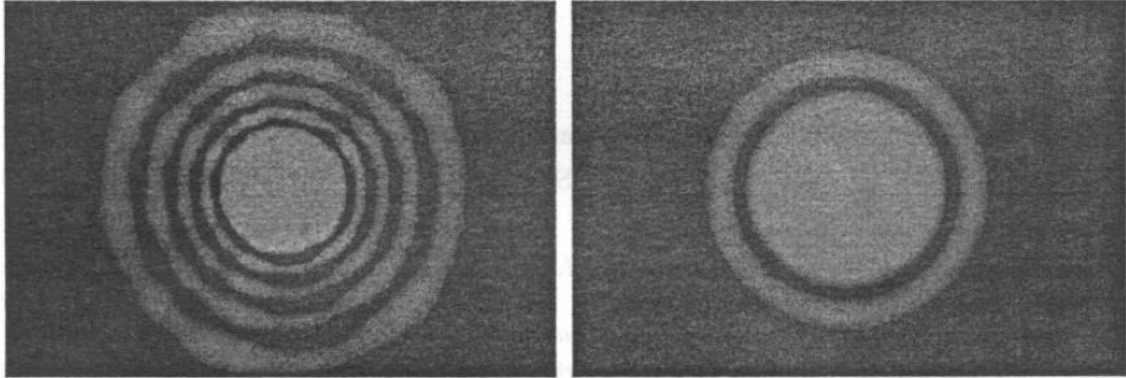


Figura 9 - Imagens de difração
Fonte: STOJANOVIC, 2012, p12.

5. Materiais e métodos

O material, assim como todos os recursos e equipamentos utilizados para o presente trabalho foram disponibilizados pelo laboratório de Cloração e Redução localizado no prédio 7 pertencente ao CCTM-IPEN. Na tabela são apresentadas as caracterizações realizadas nos produtos obtidos.

Tabela 1 - Caracterizações Realizadas nos produtos obtidos

Análise	Zircônio Metálico	Cloreto de Magnésio (MgCl₂)	Óxido de Magnésio (MgO)
Química	Fluorescência de Raios X	Fluorescência de Raios X	-
	Cromatografia Gasosa	-	-
Estrutural	Difração de Raios X	-	Difração de Raios X
	MEV	-	MEV
Térmica	-	-	TGA
Granulométrica	-	-	Difração à Laser (*Fraunhofer)

* Detecta partículas entre 0,04 a 500 µm

5.1 Zircônio metálico

Foram utilizadas técnicas para a caracterização estrutural e química da esponja de Zr metálico grau cerâmico. As técnicas de identificação e análise estrutural foram duas: Difração de Raios X que tem o objetivo de identificar a estrutura cristalina e a fase predominante do material, e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) para analisar sua morfologia, porosidade e tamanho dos grãos; As técnicas de Análise química foram realizadas por Fluorescência de raios-X visando estabelecer o teor e

a quantidade de elementos presentes na esponja e cromatografia gasosa para identificar os gases contidos no material.

5.1.1 Fluorescência de raios X

Para esta análise realizou-se o seguinte procedimento: Uma amostra da esponja de zircônio metálico foi moída no almofariz de ágata e pesou cerca de 2g, transferindo-o para porta amostra polimérico. Em seguida o pó foi compactado em uma Prensa hidráulica utilizando-se uma pressão de 20 MPa, por um segundo sobre uma base de ácido bórico (cerca de 1,5g de H_3BO_3), previamente prensado com 100 MPa por 10 segundos. No final desse processo, obteve-se uma pastilha prensada de dupla camada com $25,01 \pm 0,01$ mm de diâmetro e 5 ± 1 mm de espessura total. Depois de colocada a amostra prensada no porta amostras, foi utilizada a técnica WDXRF com o auxílio do equipamento Rigaku Co, modelo RIX 3000.

5.1.2 Cromatografia Gasosa

Na análise por cromatografia gasosa, uma amostra de esponja de zircônio grau cerâmico (figura 19) foi retirada da parte central do cadinho. Para isso, utilizou-se uma bigorna e uma talhadeira, usinando a esponja devidamente protegida (sendo o metal envolvido por um filme plástico) para evitar a influência de impurezas nos resultados.



Figura 10 - Modelo de Corpo de Prova Utilizado na Análise por Cromatografia Gasosa

5.1.3 Difração de Raios X

A análise por Difração de raios X foi realizada a partir de uma amostra em forma de lasca. A mesma foi moída em um almofariz de Ágata até a esponja atingir a granulometria em μm . Na sequência, o particulado de Zr foi inserido no equipamento de difração de raios X, de marca \ Zr_Met_Gr-Nuclear.xy.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na caracterização por microscopia eletrônica de varredura - MEV foi utilizado um revestimento de carbono para fixar a amostra no porta amostras devido a geometria irregular das mesmas. Também foi utilizada a deposição de íons de Ouro para tornar as amostras condutoras.

Para essa análise foram retiradas amostras de três regiões da esponja:

- Região superior
- Região da fratura
- Região inferior

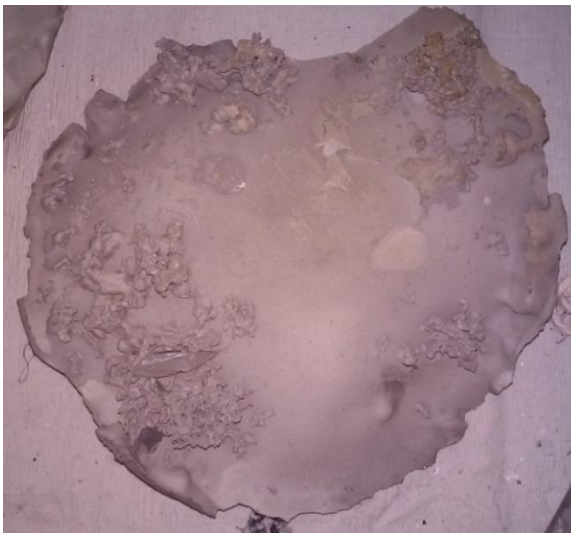


Figura 11 - Região Superior da Esponja Zr Nuclear

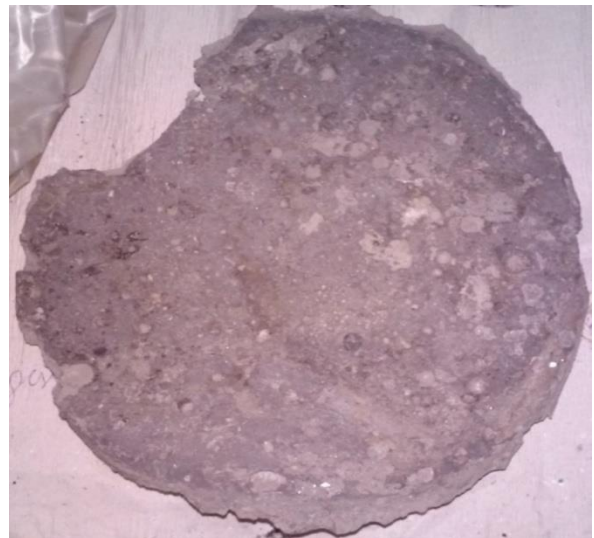


Figura 12 - Região Inferior da Esponja (junto ao cadinho) Zr Nuclear

Na Figura 22 são mostradas as amostras utilizadas na análise por MEV, recobertas com partículas de ouro e carbono.

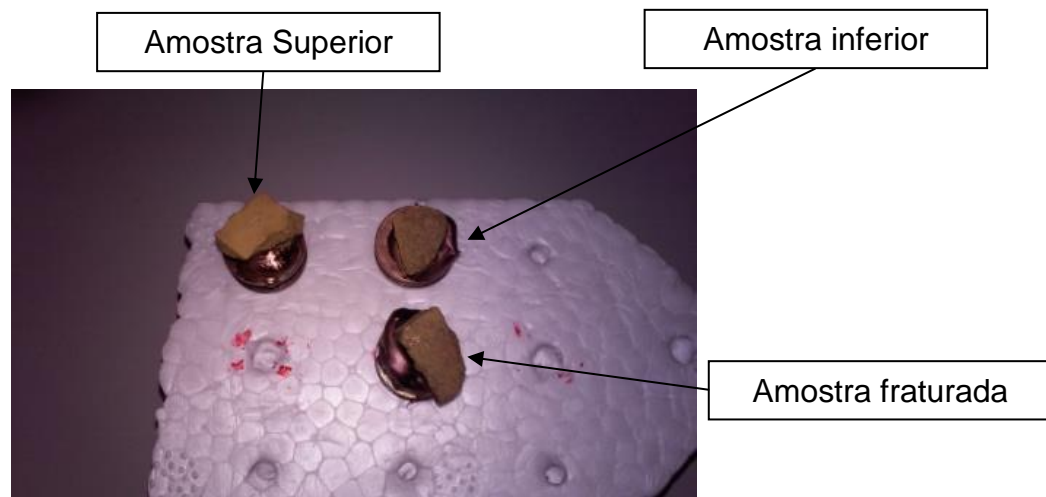


Figura 13 - Amostras para o MEV com Recobrimento de C e Au

As Figuras 23 e 24 ilustram o funcionamento interno de um MEV.



Figura 14 - Microscópio eletrônico e Varredura

Coluna óptico-eletrônica

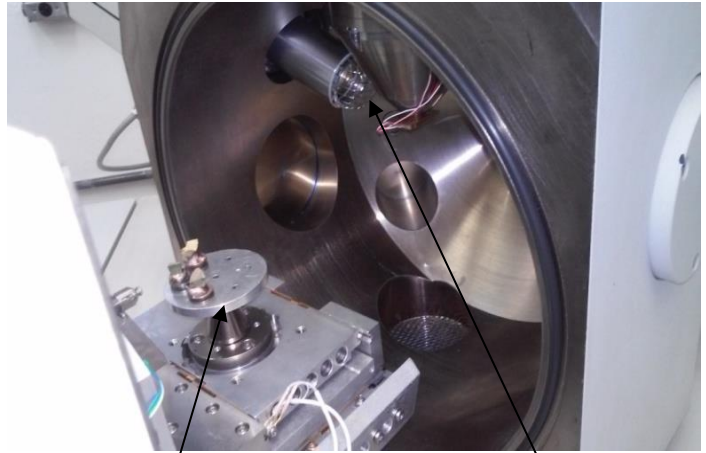


Figura 15 - Interior do MEV com as amostras no porta-amostras

Porta amostras

Coletor de Raios-X

5.2 Caracterização do MgCl_2

Para determinar a composição química do MgCl_2 foi utilizada a análise por fluorescência de raios-X utilizando a mesma metodologia para caracterizar o Zircônio metálico, com o auxílio do equipamento Rigaku Co, modelo RIX 3000, utilizando a técnica WDXRF.

5.3 Processos de Preparação do Óxido de Magnésio (MgO)

5.3.1 Precipitação

A precipitação foi realizada como método comparativo em relação aos outros, realizados na presente dissertação, por sua síntese ser simples e de baixo custo. Para esse método, o óxido foi preparado a partir da titulação de uma solução do MgCl_2 , tendo como agente precipitante adicionado, o hidróxido de amônio (NH_4OH). A titulação de NH_4OH foi interrompida quando a precipitação no sistema atingiu o equilíbrio, ou seja, quando o mesmo saturou, anotando o volume de hidróxido titulado. A primeira etapa consistiu na preparação da solução do precursor metálico, com água deionizada (10 mL) para diluição, em um béquer de plástico. Em seguida preparou-se o hidróxido de amônio (NH_4OH) a partir de um frasco de 1L contendo 30% de amônia (NH_3) diluída. 25 mL dessa solução foi transferida para uma bureta de 25 mL. A etapa seguinte foi titular a solução metálica com o hidróxido de amônio (NH_4OH). Ao final da adição, a mistura permaneceu em repouso. A amostra seguiu então para o tratamento térmico na estufa a 120°C , e por fim, foi calcinada a 450°C por 2h. Variou-se o tempo, a temperatura de calcinação e tempo de estufa, estudando o efeito destas mudanças no tamanho das partículas de MgO .

Estudou-se também o efeito na granulometria das partículas variando-se as relações (precursor/hidróxido) e testando outros métodos que promovem a diminuição do tamanho de grão, tais como: banho de ultrassom e moagem por moinho de bolas. Os dados, assim como a discussão dos resultados, serão apresentados posteriormente.

5.3.2 Combustão

Para cada composição fez-se a mistura dos reagentes com um agitador mecânico (de marca IKA RW 20 Digital) com o objetivo de promover a homogeneização dos nitratos em meio aquoso, com simultânea adição de uréia. A relação de uréia utilizada nas reações de síntese foi de 4 para 1 (em mol) em relação ao precursor metálico (Nitrato), as sínteses foram realizadas em cadinhos refratários envoltos em manta aquecedora com controle de temperatura. As misturas

foram aquecidas lentamente, controladas pelo termostato da manta, acompanhadas de evaporação até o início da reação, que é auto-propagante. Da mesma forma procedida no método sol-gel, modificaram-se parâmetros, como as relações (Ureia/Nitratos), tempo/temperatura de calcinação e tempo de estufa, a fim de identificar alteração na morfologia e propriedades granulométricas dos óxidos.

5.3.3 Sol-Gel/Hidrotérmico

Outro método utilizado para a preparação do óxido de magnésio foi a síntese hidrotérmica, também utilizada por Ding et al. O primeiro passo foi preparar uma solução-estoque de 250 mL de hidróxido de sódio, utilizando desta, 160 mL como agente precipitante. Essa solução foi utilizada para titular o precursor metálico dissolvido em 40 mL de água Deionizada seguindo uma proporção molar de 1:2 (Precursor:NaOH). A mistura foi então transferida para um béquer de 250 mL e permaneceu sob agitação mecânica alta, para homogeneizar o sistema. Depois disso, o material coletado do béquer, foi filtrado e lavado diversas vezes com água. Também foi realizado o teste do cloreto com a concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata (AgNO_3). O sólido obtido foi seco em estufa a 120°C por 2h. Após todo o tratamento, o sólido foi transferido para um cadinho e calcinado nas mesmas condições que os métodos anteriores: 450°C por 2h.

5.4 Caracterização do Óxido de Magnésio

O Óxido para todas as análises foi utilizado na forma de particulado fino (μm). Sendo este, após o tratamento de calcinação, moído com o auxílio do almofariz de ágata.

5.4.1 Difração de raios X

Nesta técnica utilizou-se o equipamento Rigaku: X-Ray Diffractometer, Modelo: Multiflex.

Este instrumento consiste de um alvo de cobre (2KW), goniômetro, e suporte para amostras horizontal. É configurado na focagem “geometria” onde um monocromador secundário remove o sinal disperso exceto o que corresponde ao comprimento de onda utilizado na análise ($\text{CuK}\alpha = 1,541874 \text{ nm}$)

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se para análise por microscopia o equipamento de alta resolução: JEOL – JSM6701F.

Ele combina duas tecnologias: uma coluna eletrônica com detectores de semi-lentes e um canhão de campo Schottky (In-the-lens) – O que proporciona uma ampliação de 1.000.000 X e resolução de 1nm.

5.4.3 Distribuição Granulométrica (Cilas)

Para a caracterização, a amostra foi banhada por ultrassom (60s) e depois realizou-se a análise no equipamento CILAS 1064 Liquid. Com o Auxílio do software do próprio aparelho calculou-se o diâmetro médio das partículas a partir do diâmetro de 10%, 50% e 90% das partículas presentes. O feixe utilizado detecta partículas com diâmetros entre 0,04 a 500 µm com o método de Fraunhofer. Os cálculos utilizados pelo software do equipamento são descritos a seguir.

5.4.3.1 Tamanho de diâmetro médio

O Tamanho de diâmetro médio é o valor do diâmetro cujo resultado cumulativo é de 50%. É o valor médio estatístico de partículas da amostra diâmetros, onde:

C_i = valor acumulado para a classe de diâmetro "i"

D_i = valor de diâmetro para a classe "i" (Micrometro)

$MD_i = \frac{(D_i + D_{i-1})}{2}$ (valor médio de diâmetro para a classe "i")

$P_i = C_i - C_{i-1}$

Tamanho médio = $\sum (P_i \cdot MD_i)$.

5.4.3.2 Área superficial específica

A área de superfície específica é proporcional à soma da área de superfície para cada amostra de partícula

C_i = valor acumulado para a classe de diâmetro "i"

D_i = valor de diâmetro para a classe "i" (Micrometro)

ρ = densidade da amostra (g/cm³)

$$\text{Área superficial específica} = \frac{\sum \left(\frac{60000 \cdot (C_i - C_{i-1})}{\left(\frac{(D_i + D_{i-1})}{2} \right)^2} \right)}{\rho}$$

5.4.4 Análise Térmica (DTG)

Foram realizadas a análise de duas amostras produzidas pelos métodos via combustão e precipitação/ Sol-Gel (o produto intermediário do processo sol-gel e de precipitação, é o mesmo Mg(OH)_2), não sendo necessário a análise térmica separadamente de cada amostra).

Na análise térmica os óxidos foram tratados até 1000°C com uma rampa de aquecimento de 5°C por min em atmosfera comum (Ar atmosférico)

6. Resultados e Discussão

6.1 Zircônio

6.1.1 Fluorescência de raios X (FRX) e Cromatografia gasosa

Na tabela 1 é apresentada a análise por fluorescência de raios X e cromatografia gasosa da esponja de Zircônio.

Tabela 2 - Impurezas presentes na esponja de zircônio metálico

Elemento	Esponja Cerâmico (% massa)
Alumínio	<0,0500
Carbono	0,0120 ± 0,0020
Cromo	0,1700 ± 0,0500
Háfnio	2,0000 ± 0,3000
Hidrogênio	0,0072 ± 0,0009
Ferro	0,4000 ± 0,1000
Manganês	0,1100 ± 0,0500
Níquel	<0,0050
Nitrogênio	0,0041 ± 0,0010
Silício	0,3000 ± 0,1000
oxigênio	0,0025 ± 0,0000
Enxofre	0,1000 ± 0,0500

Com os resultados apresentados pela análise de fluorescência de raios X, é possível identificar pureza de $96,8 \pm 0,2$ (% massa) na esponja analisada. Identificou-se a presença de ferro, Alumínio, Carbono, Cromo, Háfnio, Hidrogênio, Magnésio, Manganês, Níquel, Nitrogênio, Silício, Titânio, Oxigênio e enxofre. Os teores de cada elemento presentes na esponja são explicados de acordo com o tipo de cadinho e materiais utilizados nas etapas de pelotização, purificação, redução e destilação do processo Kroll.

6.1.2 Difração de raios X

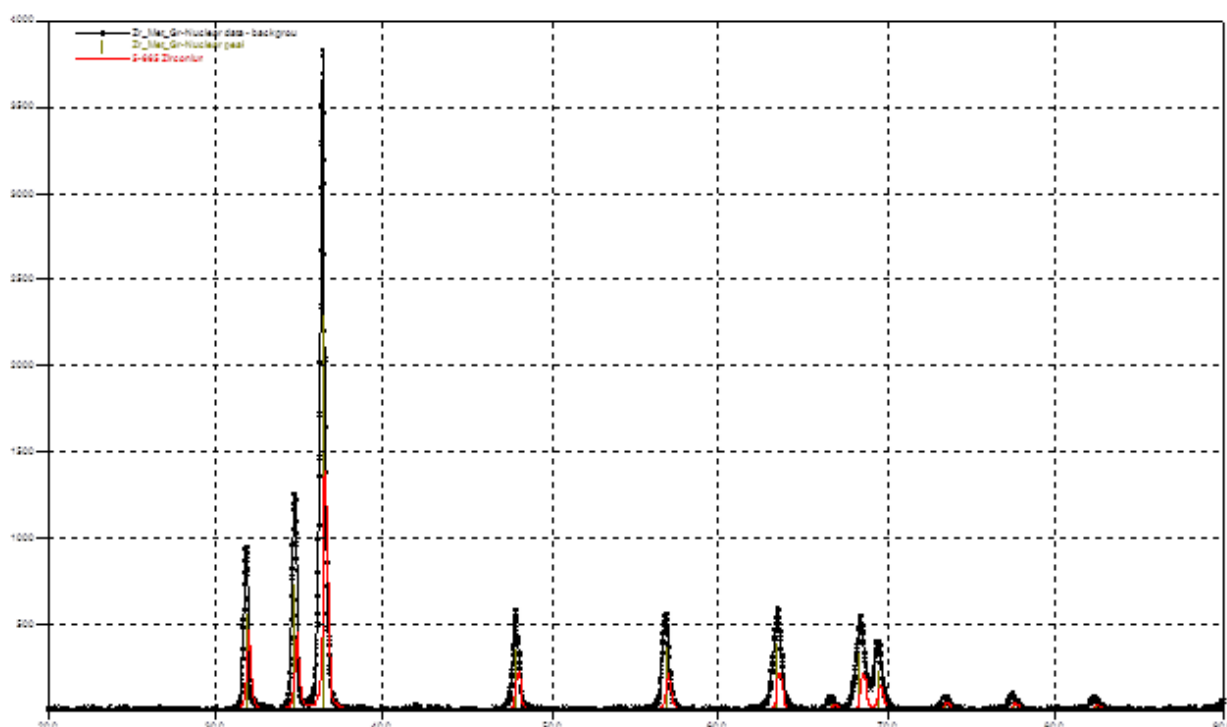


Figura 16- Análise por difração de raios X da Esponja de Zircônio metálico Nuclear

Os picos de difração de raios X (DRX) da esponja, mostrados na figura 26, ficaram bem próximos aos picos de difração encontrados na literatura para este material. Sendo a curva vermelha relativa ao banco de dados do software (Search match crystallographica) e a curva preta, do material analisado. Os picos resultam quando a condição de Bragg é satisfeita pelo conjunto de planos cristalográficos. Comparando as duas curvas, é possível verificar a compatibilidade entre seus picos indicando a fase alfa prevalecendo na esponja. Segundo Miller, a fase alfa é uma fase estável até 862°C com célula cristalina Hexagonal compacta.

6.1.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura da figura 27 refere-se à parte inferior da esponja, ou seja, a parte em contato direto com o cadinho. Podem-se constatar os grãos de Zircônio com tamanhos de 10 a 20 μm (em média), textura porosa, e alguns particulados em torno dos grãos (da ordem de um μm) que podem ser óxidos ou impurezas originárias do processo de preparação da amostra.

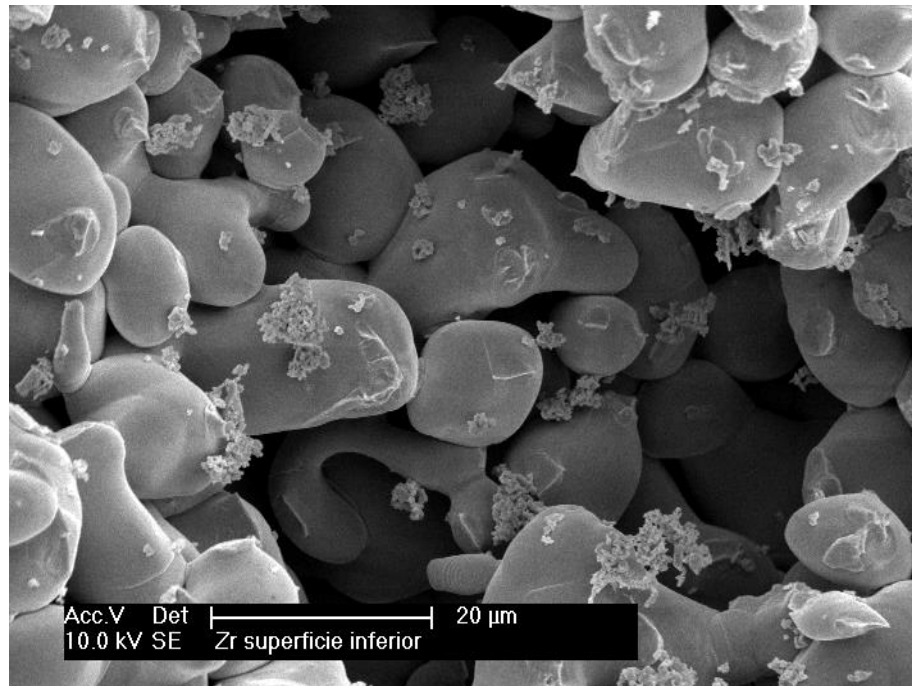


Figura 17 - MEV da região inferior

A figura 28 mostra a região fraturada onde se pode enxergar o plano de hábito do cristal referente a estrutura cristalina dos grãos de Zircônio metálico (hexagonal compacta – HC), com tamanho de 5 μm e porosidade da estrutura. Semelhante a amostra analisada na Figura 13, existem particulados ou impurezas decorrentes do processo de preparação da amostra (da ordem de 0,5 μm) .

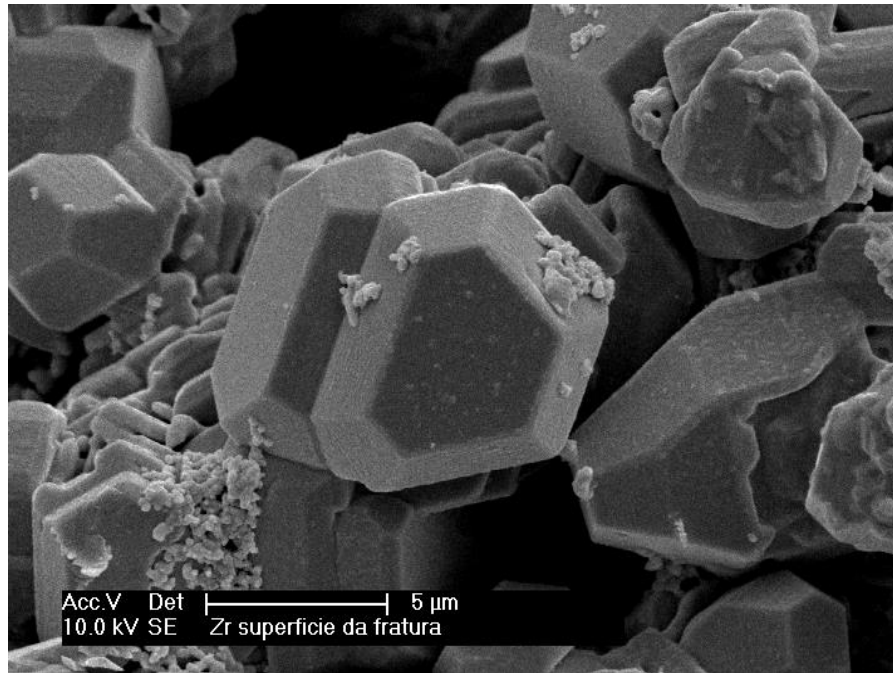


Figura 18 - MEV da região da fratura

A microscopia da figura 29 evidencia o caráter poroso na região superior da esponja e grãos dispersos pela estrutura (da ordem de 15 μm). Há a ocorrência de precipitados esferoidais da ordem de um (μm) em arranjos dispersos dentre os grãos.

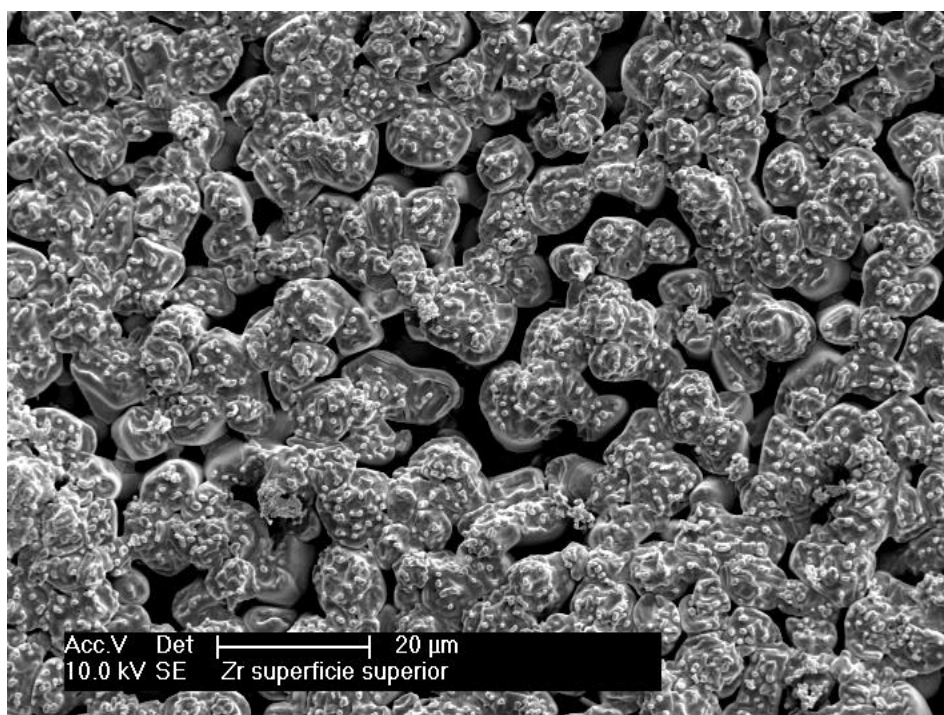


Figura 19 - MEV da região superior

6.2 Cloreto de Magnésio (MgCl_2)

Foi utilizado na preparação (tanto para as caracterizações do resíduo quanto para a produção das nanopartículas de MgO), o composto (MgCl_2) na forma moída.

Foram retiradas cinco amostras de regiões específicas do resíduo (Figura 25) para a análise de fluorescência por raios X.

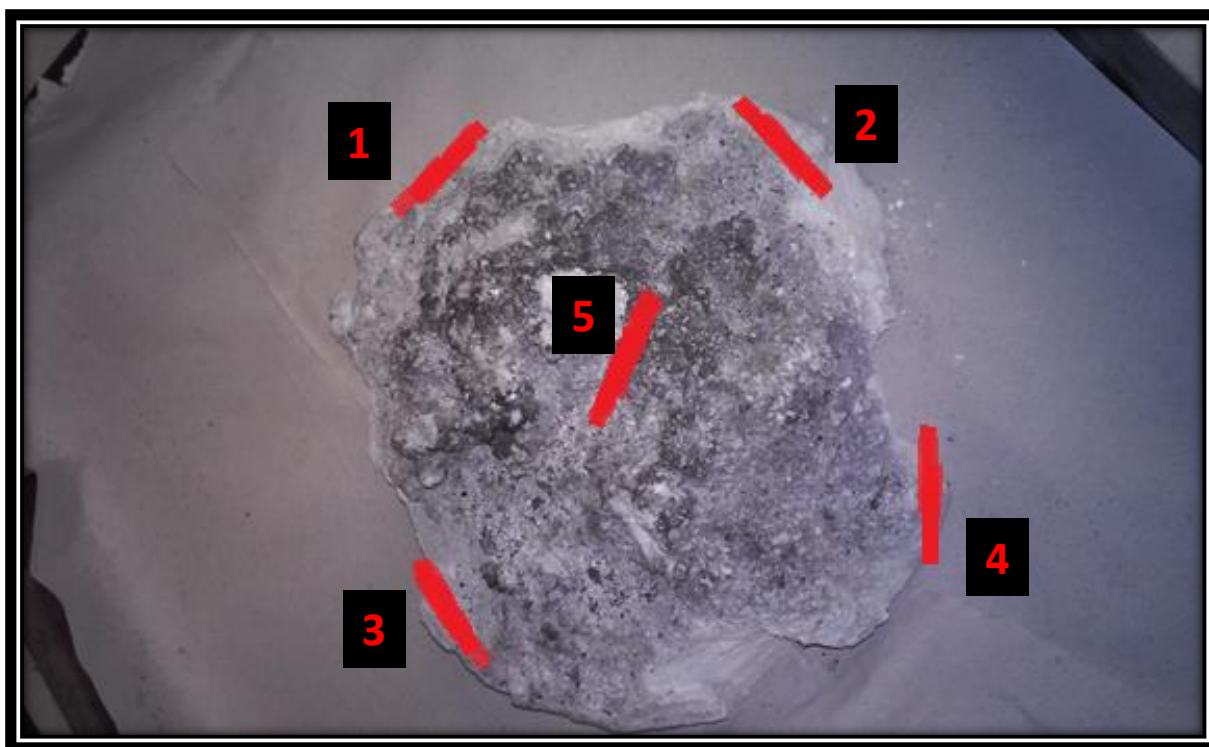


Figura 20 - Amostras retiradas de cinco regiões do MgCl_2

Estas amostras foram secas de 45 a 120 minutos em estufa, numa temperatura de 120°C . Em seguida foram moídas separadamente em um almofariz de ágata até atingir o dimensionamento de partículas finas da ordem de μm .

6.2.1 Fluorescência de raios X

Os resultados são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Impurezas na escória (MgCl_2), subproduto do processo KROLL

Elemento/ Composto	Amostra 1 lateral (% massa)	Amostra 2 lateral (% massa)	Amostra 3 lateral (% massa)	Amostra 4 lateral (% massa)	Amostra 5 Central (% massa)
Zr	<0,05	<0,05	$0,10 \pm 0,05$	<0,05	<0,05
Fe	$0,015 \pm 0,005$	$0,021 \pm 0,005$	$0,018 \pm 0,005$	$0,017 \pm 0,005$	$0,015 \pm 0,005$
Si	$0,011 \pm 0,005$	<0,005	$0,010 \pm 0,005$	<0,005	$0,012 \pm 0,005$
Ni	$0,007 \pm 0,002$	$0,005 \pm 0,002$	$0,006 \pm 0,002$	$0,007 \pm 0,002$	$0,005 \pm 0,002$
MgCl_2	$99,93 \pm 0,05$	$99,95 \pm 0,05$	$99,87 \pm 0,05$	$99,95 \pm 0,05$	$99,96 \pm 0,05$

Os teores identificados são de zircônio, Ferro, Silício e Níquel. A presença do Zircônio justifica-se, pois, após a reação de redução, a esponja e o MgCl_2 (também formado na reação) ficam em contato. Já os elementos Ferro e Níquel são provenientes dos cadinhos utilizados na reação. O silício pode ser proveniente da zircônia ou do carbono, reagentes na etapa de pelletização. De modo geral, a pureza do resíduo é bastante elevada conforme a tabela 2. Sendo possível a utilização de toda a área da “Coroa”, com grande quantidade de MgCl_2 . (Figura 25)

6.2.2 Experimentos Realizados

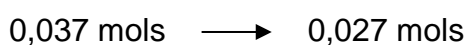
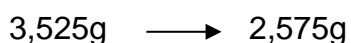
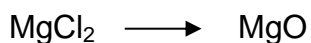
Na tabela 2 foram listados os experimentos realizados por diferentes rotas de síntese. Pode-se observar que apesar dos métodos e reagentes serem diferentes uns dos outros, a quantidade de produto formado, ou seja, MgO é praticamente a mesma. Determinou-se a composição química do MgCl_2 utilizando a média do produto formado pelas rotas via Glicerina, Combustão I e Precipitação I. E os demais experimentos foram realizados mais cuidadosamente, sendo o óxido preparado por esses, caracterizado a fim de avaliar suas propriedades químicas, térmicas e estruturais (Destaque em azul).

Tabela 4 - Processos realizados na obtenção de MgO a partir de MgCl₂

Rota	Qte. MgCl ₂ (g)	Qte. Reagente 1	Qte. Reagente 2	Qte. Reagente 3	Tempo Calcinação (h)	Temp. Calcinação (°C)	Qte. MgO (g)
Glicerina	3,573	12,413 g (glicerina)	10mL (água)	-	13	700	0,996
Combustão I	3,520	5,000g (Uréia)	4 mL (HNO ₃)	Água(dis solução)	13	700	1,089
Precipitação I	3,525	>27,7 mL (NH ₄ OH)	Água (Dissolução)	-	2	450	1,093
Combustão II	10,008	12,603 (Uréia)	31 mL (HNO ₃)	Água(Dis solução)	2	450	2,505
Precipitação II	3,5	9 mL (NH ₄ OH)	Água (dissolução)	-	2	450	1,239
Sol-Gel/ Hidrotérmica	21,019	160 mL 2M (NaOH)			2	450	2,777

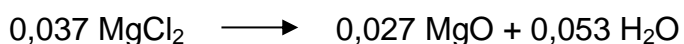
6.2.3 Determinação da fórmula química do MgCl₂.

Os valores utilizados para determinar a fórmula química do MgCl₂ foram extraídos dos processos destacados em laranja da tabela. Assim a partir do valor médio de produto formado (Combustão I) os cálculos foram realizados. Para se descobrir a quantidade de água agregada ao composto (MgCl₂), é preciso apenas subtrair a quantidade de material reagente no início, da massa efetiva que reagiu no processo.

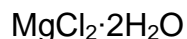


Quantidade em mols de água(H₂O) = 0,037 – 0,027 = 0,950g ou 0,053 mols

Então,



ou seja, aproximadamente 2 moléculas de água se formaram na reação o que indica que a fórmula química provável do cloreto de magnésio é:



O composto hidratado na natureza é comumente encontrado na forma $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, porém outras composições ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) podem se formar dependendo das condições de pressão, temperatura e reagentes empregados no processo. SHOMATE & HUFFMAN (1943) demonstraram que é possível obter o $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir da decomposição do composto hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Este último foi aquecido em ar a 103°C aproximadamente, e cerca de 2 mols de água foram removidos. Em seguida, foi aquecido numa corrente de ácido clorídrico seco, sendo a temperatura elevada ao longo de um período de 30 horas, de 170 a 220 °C. Este tratamento proporcionou um produto que tem menos água ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que o correspondente ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

6.3 Caracterização do Óxido de Magnésio (MgO)

6.3.1 Análise Térmica (DTG)

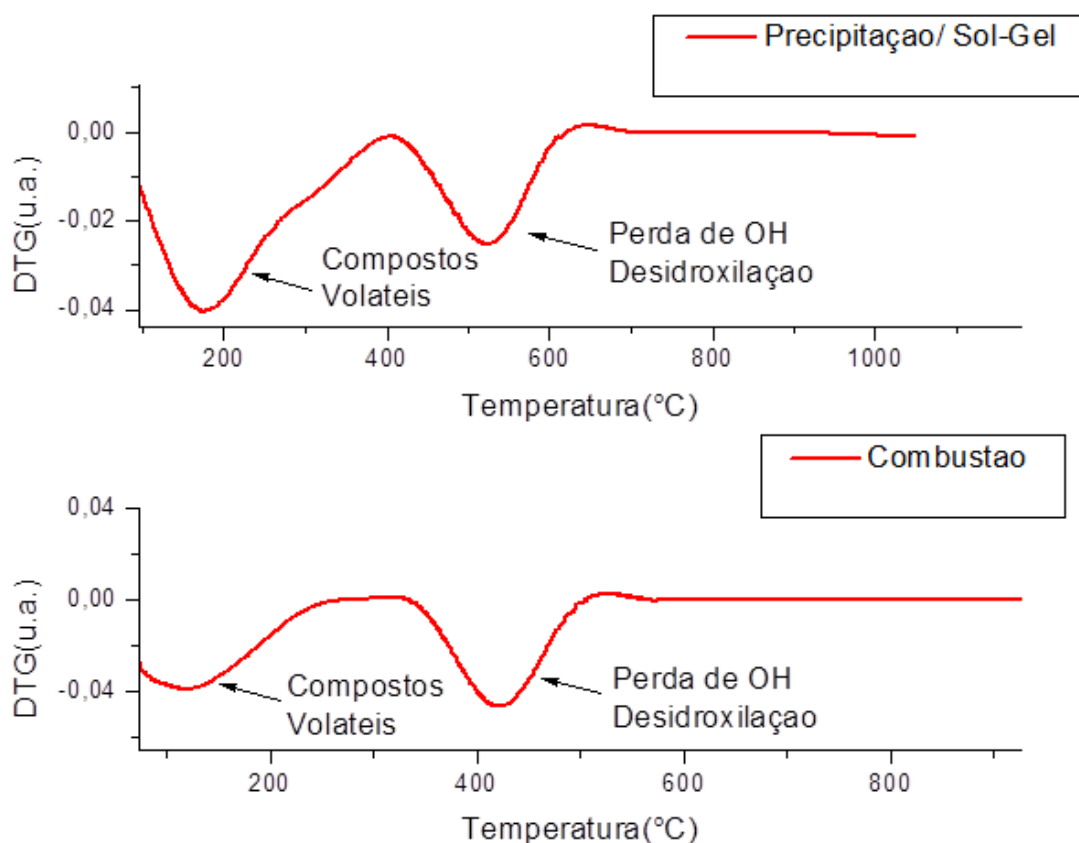


Figura 21 - Curva DTG do óxido de magnésio

As curvas DTG dos óxidos obtidos pelos métodos exibem perdas de massa associadas à liberação, em temperaturas inferiores a 200°C, de espécies mais voláteis que podem ter sido formadas durante a calcinação ou nas etapas de preparação dos óxidos.

Nota-se na figura 30, que os compostos voláteis estão em maior volume e são eliminados a uma temperatura mais elevada nos processos Precipitação/ Sol-Gel. Tal fenômeno pode ser explicado levando em consideração a natureza das reações. Na combustão, o contínuo emprego de calor no processo, estimula a eliminação dos gases voláteis, o que só ocorre nas amostras preparadas via precipitação e sol-gel,

na etapa de calcinação. Isto gera um atraso térmico na consolidação da reação devido ao volume maior de gases contidos nelas, e consequentemente, uma maior temperatura para que todos os compostos sejam liberados.

Outra perda considerável das amostras foi na faixa de 410 a 510 °C. Ela se refere à liberação de moléculas de água quimicamente adsorvidas, porque a interação delas com o óxido é mais forte e, consequentemente, a perda ocorre em uma temperatura mais elevada.

Após essa segunda faixa de perda de massa não foi notado mais nenhum evento térmico para o óxido, o que está de acordo com o padrão levantado na literatura. (HATAKEYAMA, LIU, 2000)

6.3.2 Difração de raios X

Os difratogramas dos Óxidos (MgO), obtidos pelos três processos, são apresentados na Figura 31.

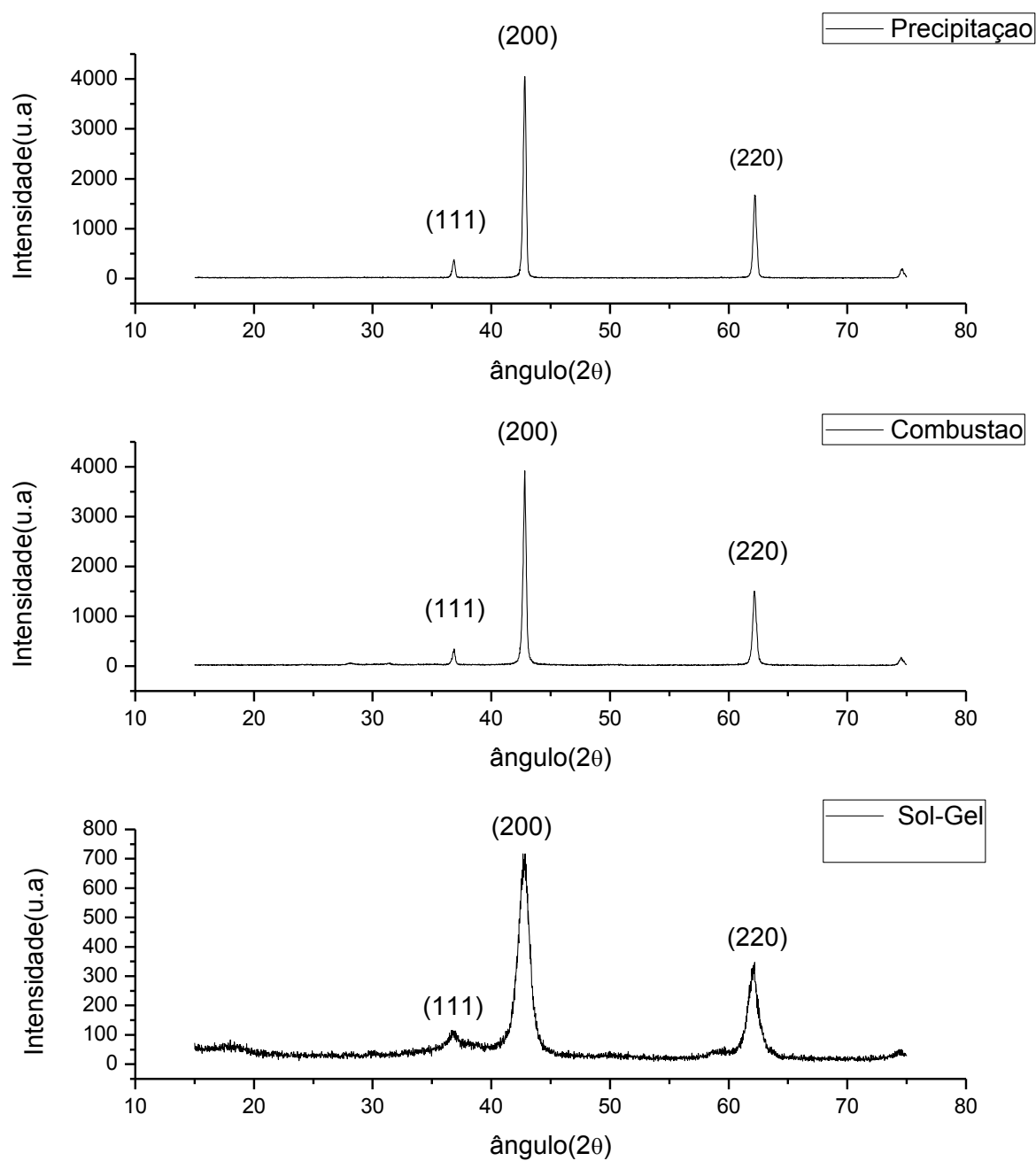


Figura 22 - Difratoograma do óxido de magnésio preparado por três métodos diferentes obtido com o software Origin 8.0

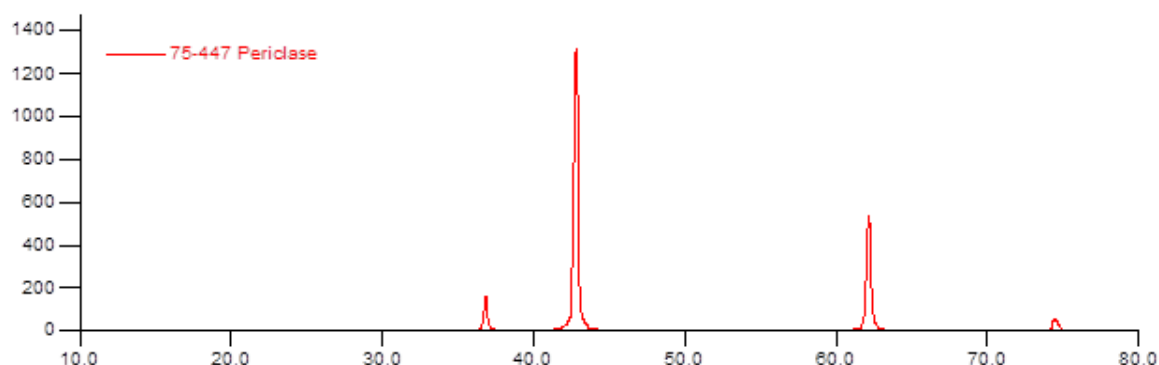


Figura 23 - Difratograma correspondente à estrutura cúbica da periclase. Obtida a partir do banco de dados do software Search-Math Crystallographica

Os picos de alta e baixa intensidade resultam quando a condição de Bragg é satisfeita pelo conjunto de planos cristalográficos. Comparando as curvas, é possível destacar a compatibilidade entre os três picos de reflexão mais intensos, típicos da fase referente à estrutura cúbica da Periclase (Figura 32). A identificação clara da fase cristalina a qual pertence o plano (111), e os demais picos, ocorre apenas nos óxidos sintetizados via precipitação e combustão, o que pode ser explicado pelas condições de calcinação utilizadas, onde a temperatura e o tempo foram suficientes nesses métodos, para cristalizar “totalmente” o material e tornar evidentes todos os planos cristalográficos referentes aos picos de difração. Outros picos ocorrem nas amostras preparadas via sol-gel e combustão, que podem ser fases formadas pelos elementos da composição dos reagentes e atuam como impurezas, não participando das reações, sendo necessário nestas, uma etapa mais eficaz de filtração. Houve também uma nítida diminuição na largura da base dos picos das amostras sintetizadas via precipitação e combustão, comparada com a preparada via sol-gel. Isso evidencia um aumento no tamanho médio dos cristalitos desses materiais como pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5 -Tamanho de cristalito dos óxidos obtidos pelos três métodos

Método	Tamanho médio de cristalito (nm) (Debye-Scherrer)
Precipitação	>31,86
Combustão	>31,86
Sol-Gel	7,68

Valores calculados pela Equação de Debye-Scherrer com base nos picos de difração mais intensos.

O uso da técnica Sol-Gel foi a que gerou o menor tamanho médio de cristalito (7,69 nm), seguido pela precipitação e combustão com valores iguais (>31,86 nm).

6.3.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

6.3.3.1 Combustão

A micrografia da amostra produzida via combustão revela um diâmetro do grão na ordem de centenas de nanômetros (Figura 33). Estão em um arranjo aglomerado formando poros da ordem de dezenas de nanômetros. Não foram identificados partículas de segunda fase ou inclusões.



Figura 24 - Micrografia do Óxido de Magnésio sintetizado via Combustão

6.3.3.2 Precipitação

A Micrografia da amostra preparada por precipitação apresenta coalescência dos grãos que são da ordem de centenas de nanômetros (aglomerados semelhantes aos da combustão) com poros de diâmetros variáveis (dezenas a centenas de nanômetros), não foram identificadas partículas de segunda fase ou inclusões.

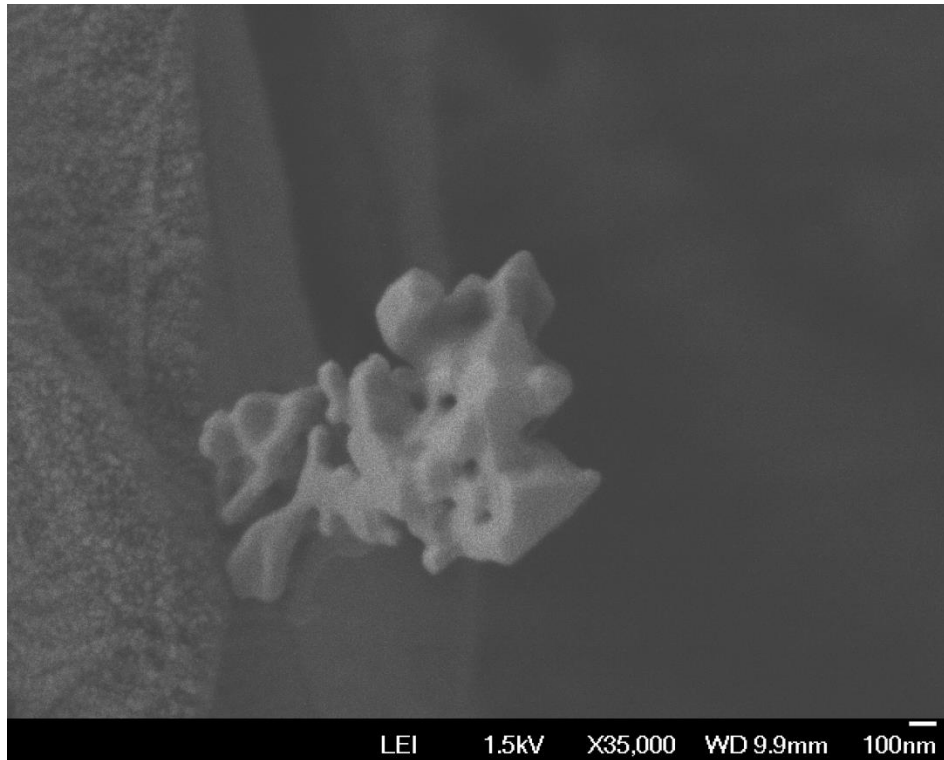


Figura 25 - Micrografia do Óxido de Magnésio sintetizado via Precipitação

6.3.3.3 Sol-Gel

Na amostra preparada via sol-gel, os grãos adquiriram a forma de flocos, também num arranjo aglomerado com um μm de diâmetro aproximadamente. Não foram identificadas partículas de segunda fase ou inclusões. Nota-se também elevada porosidade nos arranjos na casa das centenas de nanômetros.



Figura 26 - Micrografia do Óxido de Magnésio sintetizado via Sol-Gel

6.3.4 Distribuição granulométrica (Cilas)

Os resultados obtidos na tabela 5 foram realizados pelo equipamento Cilas de difração a Laser utilizando a técnica Fraunhofer.

Tabela 6 - Diâmetro médio da partícula e Área superficial das amostras obtidas pelos três métodos

Método	Diâmetro Médio da Partícula (μm)	Área Superficial Específica (m^2/g)
Precipitação	2,26	4,17
Combustão	2,40	6,13
Sol-Gel	-	-

A maior área superficial específica foi alcançada pela amostra preparada pelo método de combustão, entretanto o menor diâmetro médio de partícula foi obtido pelo óxido sintetizado via Precipitação. Tais resultados justificam-se considerando a natureza de cada reação. Na combustão, o conteúdo elevado de gases eliminados no processo estimula a proliferação de poros na amostra o que aumenta sua área superficial. Já na precipitação o controle no tamanho da partícula é melhor, porque a reação ocorre lentamente. Os valores da amostra sintetizada por sol-gel o equipamento foi incapaz de detectar, indicando que seu diâmetro de partícula está menor que a capacidade da técnica Fraunhofer de detecção ou por baixa concentração da amostra na solução.

7. Conclusão

Com relação ao Zircônio esponja, este demonstrou as principais propriedades de fase cristalina, textura e morfologia dos grãos relatados na literatura para a sua forma metálica. No entanto, no que se refere à composição química do metal, o mesmo não pode ser utilizado como elemento estrutural em reatores nucleares, segundo a norma ASTM B-349, por apresentar teor de impurezas acima do especificado.

Já o tratamento do subproduto do processo KROLL (MgCl_2), o composto apresentou elevada pureza e baixo teor de hidratação em sua composição ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), possibilitando maior eficiência dos processos hidrometalúrgicos utilizados para transformá-lo em Óxido de Magnésio.

Uma das possíveis aplicações para o Óxido de Magnésio é sua atuação como catalisador heterogêneo na síntese de biodiesel. Para isso era necessário que as amostras apresentassem diâmetro de cristalito reduzido, porosidade e área superficial elevada.

Apesar do diâmetro de partícula estar na faixa de μm , os óxidos revelaram, nas micrografias estar livre de inclusões e precipitados de segunda fase, indicando elevada porosidade entre os grãos num arranjo aglomerado.

O menor tamanho de cristalito e a maior área superficial foram obtidos pelos processos sol – gel e combustão, respectivamente.

Para todos os óxidos sintetizados por diferentes métodos, identificou-se ao menos duas das características mencionadas anteriormente. O que ressalta a perspectiva de aplicação do Óxido de Magnésio como catalisador na síntese de biodiesel.

Ainda como aplicações, o óxido pode ser utilizado como microesferas auxiliando na capacidade de remoção do fosfato de soluções aquosas, devido principalmente a sua distribuição de poros e alta área superficial.

8. Sugestões para trabalhos futuros

- Desenvolver melhorias no processo KROLL, por exemplo, as etapas de redução e purificação realizadas em um mesmo reator, aumentando a eficiência do processo KROLL e diminuindo o risco de contaminação da esponja de Zircônio.
- Caracterizar a esponja de Zircônio metálico grau nuclear
- Aperfeiçoar a metodologia de reaproveitamento do $MgCl_2$
- Estudar novas rotas de síntese de MgO nanométrico.
- Investigar aplicações do óxido de magnésio como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel
- Pesquisar a Síntese de microesferas de óxido de magnésio mesoporoso para avaliar a capacidade desse material no tratamento de água, principalmente na remoção do fosfato de soluções aquosas.

9. Referências

AL – ABADLEH, H. A.; GRASSIAN, V. H.; **Surf. Sci. Rep.** 2003, 52, 63.

ANDRADE, J. E.; PÉREZ, A.; SEBASTIAN, P. J.; EAPEN, D.; **Biomass Bioenerg.**, in the press.

ANDRADE, Renata K. C. **Estudo do Efeito de compostos de Selênio em vidro soda-Cal-Silica**. São Paulo, 2013. Tese (Doutorado em engenharia). Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ARAÚJO, Daniel R. **Síntese e Caracterização de óxido de Magnésio: obtido por diferentes técnicas e sua aplicação na produção de biodiesel**, Brasília, 2011. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade de Brasília.

BARBOSA, L. B.; de JESUS, L. M.; MATOS, S. J.; MACEDO, Z. S. **Produção de espuma cerâmica com baixo impacto ambiental para aplicação em petróleo**. 2010, 5p. Departamento de Física, Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Universidade Federal de Sergipe, Campus. Universitário, São Cristóvão – SE, 2010.

BHARGAVA, A.; ALARCO, J. A.; MACKINNON, I. D. R.; PAGE, D.; LLYUSHECHKIN, A. **Mater. Lett.** 34, 133. 1988.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **New York**. Wiley, 1983.

BRAGA, Renata M. **Uso de Argilominerais e Diatomita como adsorvente de Fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. Natal, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press Inc., San Diego, California, 1992.

CARDOSO, Eliezer de M. Energia Nuclear. Rio de Janeiro. **Apostila Educativa: energia nuclear**. Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, Botafogo – Rio de Janeiro – RJ.

CRISTIANE, Paula A. B. **Nanocristais de Hexaferrita de Estrôncio (SrFe₁₂O₁₉) Obtidas por processo Sol-Gel Proteico**. São Cristóvão-SE, 2006. Dissertação (Mestrado em Física), Núcleo de Pós Graduação do Departamento de Física – Universidade Federal de Sergipe.

DA ROCHA, Soraya M. R. **Síntese e caracterização de precursores para catalisadores termicamente estáveis à base de lantanídeos pelo método sol – gel**. São Paulo, 2005. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear

– Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Autarquia associada à Universidade de São Paulo.

DA SILVA, Clayton P. **Aplicação da Quimioterapia para a caracterização química de combustíveis tipos MTR por fluorescência de raios X**. São Paulo, 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

DEDAVID, Berenice A.; GOMES, Carmem I.; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DE LIMA, S. C. N.; SOARES, E. P.; ANDREOLI, M.; CHIBA, R.; SEO, E. S. M. **Caracterização da esponja de zircônio metálico**. 2012, 9p. Laboratório de Cloração e Redução – Prédio 7A, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais – CCTM, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo, 2012.

DENARI, Gabriela B.; CAVALHEIRO, Éder T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Paulo, 2012. Curso na área Química. IQSC – Universidade de São Paulo.

DOS SANTOS, D. F. D.; VALERIO, M. E. G. **Síntese de nanopós de $Y_{3,98}R_{0,02}Al_2O_9$ ($R=Eu^{3+}$, Cr^{3+}) via Sol-Gel Protéico**. 2011, 6p. Laboratório Preparação e Caracterização de Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão-SE, 2011.

EGUILUZ, K. I. B. **Desenvolvimento de catalisadores preparados pelo método sol-gel para oxidação de metanol**. São Carlos, 2008. 96p. Tese (Doutorado em química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.

EL-SAYED, M. A. **Accounts of Chemical Research**. v.34. p.257, 2001.

FERNANDEZ, M. G.; MARTÍNEZ, A., A.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A.; **Chem. Rev.** 104, 2004.

GONÇALVES, Joaquim S. F. **Estudo da Variação da área específica, da acidez superficial e do volume do poro de alguns bauxitos brasileiros em função da temperatura de ativação**. São Paulo, 1970. Dissertação (Mestrado POLITECNICA), Universidade de São Paulo.

HAHN, H.; LOGAS, J.; AVERBACK, R. S. **Journal of Materials Research**. v.5, p.609, 1990.

HATAKEYAMA, T.; LIU, Z. **Handbook of Thermal Analysis**. John Wiley & Sons: Chichester. 2000.

HEATH, J. R. **Science**. v.270, p.1315, 1995.

HIRATSUKA, R. S. **Preparação e caracterização estrutural de sóis e géis a base de oxidróxido de estanho**. Dissertação (Mestrado em Química). IQ-Unesp, 1992.

ISO 13320: **Particle Size Analysis – Laser diffraction methods**, 2009(E).

JÚNIOR, Oswaldo J. **Contribuição ao estudo da fusão à arco sob atmosfera de gás inerte da esponja de Zircônio**. São Paulo, 1990. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

KECK, C. M.; MÜLLER R. H. **Int. J. Pharm.** 355, p.150-163, 2008.

KUNG, H.; FOEKE, T. **MRS Bulletin**. v.24, n.2, p.14, 1999.

LEI, T.; OUYANG, C.; TANG, W.; LI, L. F.; ZHOU, L. S. **Surf. Coat Technol.** 204, 2010.

MESHKANI, F; REZAEI, M. **Powder technol.** 196, p.85, 2009.

MILANEZ, K. W. **Obtenção de materiais biocidas via processo sol-gel**. Santa Catarina, 2008. 121p. Tese (Doutorado). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

Ministério das Minas e Energia, 2007. Empresa de pesquisa energética – EPE. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PNE/20080111_1.pdf>. Acesso em: 15/ 06/ 2015.

MONZANI, Deives. **Estudo Experimental do processo de Obtenção de Zircônio Metálico por Magnésiotermia**. São Paulo, 1989. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

MAMANI, Javier B. **Estrutura e Propriedades de Nanopartículas Preparadas via Sol-Gel**. São Paulo, 2009. Dissertação (Doutorado em Ciências), Instituto de Física – Universidade de São Paulo.

QAZI, S. J. S.; RENNIE, A. R.; COCKCROFT, J. K.; VICKERS, M.; COLLOID, J. **Interface Sci.** 2009, 338, 105.

QUÍMICA, **Laboratório de cromatografia da Unicamp**. Disponível em: <http://em.iqm.unicamp.br/Laboratorio/LaboratorioTela.htm>. Acesso em: 24/06/2015.

SECRETARIA DE PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO ENERGÉTICO – SPE/MME. **Plano Nacional de energia**: 2030, Geração Termonuclear. Brasília.

SETZ, Luiz F. G. **Obtenção de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ por reação por combustão**. São Paulo, 2005. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

SHOMATE, C. Howard; HUFFMAN, Eugene H. **Heats of Formation of MgO , MgCl_2 , $\text{MgCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$** . Bureau of Mines, 1943. CONTRIBUTION FROM THE WESTERN REGION, Paper Department Of The Interior, Bureau of Mines.

TEIXEIRA, Verônica C. **Produção e Caracterização de aluminossilicatos luminescentes para aplicações industriais**. São Cristovão, 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Núcleo de Pós-Graduação em Ciência e engenharia de materiais- Universidade Federal de Sergipe.

TOMA, Henrique E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. 2ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.

WHITESIDES, G.; ALIVISATOS, A. P. **Nanotechnology Research Directions**. ed. A. P. Alivisatos et al. IWGN Workshop Report, 1999.

WU, G.; TAN, X.; LI, G.; HU, C. J. **Alloys Compd.** in the press.

ZANELLA, Ney. **O submarino nuclear vai virar uma indústria**. 2015.

ZANIN, Maria; MANCINI, Sandro D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. 1ª ed. São Carlos: EdUFSCar, 2009.

ZHOU, Y. C.; RAHAMAN, M. N. **Journal of Materials Research**. v.8, p.1680, 1993.