

**THOMAZ AUGUSTO GUIARD RESTIVO**

**REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE ÓXIDOS DE URÂNIO  
ASSISTIDA POR BANHO SOLVENTE.**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do Título de Doutor de Engenharia.**

**São Paulo  
2003**

**THOMAZ AUGUSTO GUIARD RESTIVO**

**REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE ÓXIDOS DE URÂNIO  
ASSISTIDA POR BANHO SOLVENTE.**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do Título de Doutor de Engenharia.**

**Área de concentração:  
Engenharia Metalúrgica**

**Orientador:  
Professor Titular  
José Deodoro Trani Capocchi**

**São Paulo  
2003**

"A imaginação é mais poderosa do que o conhecimento. Ela amplia a visão, dilata a mente, desafia o impossível. Sem a imaginação o pensamento estagna."

Albert Einstein

À minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu pai, Dr. Thomaz Restivo (EPM'52, in memorian) e à minha mãe Hélia Nanzian Ruston Guisard Restivo, em princípio por modelar minha personalidade, pelo carinho e incentivo ao estudo.

À minha esposa Soraia e filhos Giovanna e Gustavo pela compreensão e por compartilhar as alegrias.

Ao Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi pela orientação e incentivo.

Aos Professores Doutores Marcelo Breda Mourão e Neusa Alonso Faleiros pelas valiosas contribuições quando do Exame de Qualificação.

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, Laboratório de Materiais Nucleares - LABMAT, por disponibilizar materiais, equipamentos e instalações utilizadas no trabalho, em especial ao Eng. Químico ME Luciano Pagano Jr. pelo apoio em todos os momentos.

Ao Tech. Dr. Ole Toft Sorensen pelos ensinamentos e acolhimento durante o estágio no Riso National Laboratory, Dinamarca, 1998. Ao CNPq –RHAE pela concessão de bolsa viabilizando este estágio. Ao Eng. Metalurgista Dr. Michelangelo Durazzo, pelo apoio inicial no trabalho.

Aos colegas do LABMAT pelo auxílio nos ensaios, montagens e caracterização de materiais: Químicas Adriana Mascarenhas Martins Silva, Ieda Sousa Silva, Dra. Roseli Fernandes Gennari, Engas. Químicas Evelyn Dias da Silva, Ana Elis Lopes Cláudio, Engs. Metalurgistas Pedro Carlos Rodrigues Nunes, MSc. Marcio Antônio Lima, MSc. Nestor Fogaça Filho, MSc. Ricardo Gonçalves Gomide e Enga. de Materiais MSc. Cecilia Chaves Guedes e Silva.

Aos técnicos do LABMAT pelo auxílio na preparação de amostras metalográficas:  
Sandra Cristina da Silva, Karina Melaré, Florinda Vieira e José Marcelo Soares.

## RESUMO

O presente trabalho objetiva estudar uma classe de processos de metalurgia extrativa onde óxidos de metais reativos são reduzidos com o auxílio de banhos metálicos solventes. Dentre os sistemas investigados, é dada ênfase na redução carbotérmica de dióxido de urânio em banhos de silício, estendendo os estudos para o caso do óxido  $U_3O_8$ . Os experimentos são conduzidos em equipamentos de análise térmica de alta temperatura. A metodologia empregada parte de um estudo exploratório inicial nos sistemas contendo urânio, buscando demonstrar a viabilidade técnica do processo e estabelecer alguns parâmetros de processo e rendimentos. Posteriormente, os sistemas reativos compostos dos óxidos de urânio, carbono e silício são investigados com maior detalhe. É constatado que o banho metálico auxiliar solubiliza o metal do óxido e atua de forma a abaixar sua atividade, de modo a deslocar a reação para o sentido da redução. A caracterização físico-química de reagentes e ligas formadas é realizada de forma a comprovar a ocorrência da reação de redução e verificar sua extensão. As ligas resultam equivalentes para ambos os óxidos de urânio estudados. A partir dos resultados experimentais, são propostos modelos de reação. A cinética da reação de redução é estudada através de métodos quasi-isotérmicos, a partir do acompanhamento de perdas de massa e evolução de produto gasoso durante os experimentos de termoanálise. O estudo cinético permite sugerir os mecanismos controladores da reação para os óxidos de urânio utilizados – reação química e nucleação, para  $UO_2$  e  $U_3O_8$ , respectivamente. O processo de redução carbotérmica de óxidos de urânio em banhos solventes é promissor, alternativo à elaboração convencional de ligas de urânio, merecendo investigações em maiores escalas.

## ABSTRACT

The work aims studying an extractive metallurgy kind of process where reactive metal oxides undergo reduction aided by solvent metal baths. Among the systems studied, emphasis is done to carbothermic uranium oxides reduction into silicon baths, including  $\text{UO}_2$  and  $\text{U}_3\text{O}_8$ . The experiments are carried out on high temperature thermal analysis equipments. The methodology adopted starts with an exploratory study allowing to prove the feasibility of the method and define some process parameters and yields. Afterwards the carbothermic reduction of uranium oxides into silicon bath is thoroughly investigated. It has been found the metallic bath solubilizes the metal once reduced, lowering its activity and drifting the reaction forward to the products. The physical-chemistry characterisation over the reactants and resulted alloys is accomplished to comprove the reduction reaction itself and measure its extension. The alloys obtained were equivalent for both uranium oxides. The reaction kinetics is studied through quasi-isothermal methods from mass loss and evolved gas thermoanalysis data. The kinetic study indicates the reaction controller mechanisms for uranium oxides – chemical reaction and nucleation, for  $\text{UO}_2$  and  $\text{U}_3\text{O}_8$ , respectively. The uranium oxides carbothermal reduction process into auxiliary baths is promised, being alternative to conventional uranium alloying, giving rise to further investigations onto a larger scale.



## ERRATA

Tese: Redução Carbotérmica de Óxidos de Urânio Assistida por Banho Solvente

Autor: Thomaz Augusto Guisard Restivo

Orientador: Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi

Defendida em : 03/12/2003

Pg.	Onde se lê:	Leia-se:
25	4. Determinação da energia de ativação e mecanismos através ...	4. Determinação da energia de ativação através ...
38	Figura 17. Aspectos adotados pelo intermetálico no sistema U-Sn.	Figura 17. Aspectos adotados pelo intermetálico no sistema U-Sn: matriz de Sn e precipitados poligonais de $USn_3$ ; partículas esféricas de $UO_2$ residual.
71	A reação (41), que pode estar ocorrendo paralelamente em menor escala, nada mais é outra faceta ...	A reação (41), que pode estar ocorrendo paralelamente em menor escala, nada mais é que outra faceta ...
74	Entretanto, buscando assegurar-se das hipóteses ...	Entretanto, buscando assegurar-se das hipóteses ...
103	[37] GUEDES E SILVA, ...Águas de São Pedro: ABRATEC, SP 2000. Anais. 2000.	[37] GUEDES E SILVA, ...Águas de São Pedro: CBECIMAT, SP 2000. Anais. 2000. TC 102-009
57	As figuras a seguir apresentam a redução de $U_3O_8$ ...	As figuras 31 e 32 apresentam redução de $U_3O_8$ ...

# SUMÁRIO

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE TABELAS

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Fundamentos do Processo</b>	<b>3</b>
2.1.1. Influência da Temperatura	4
2.1.2. Redução Carbonitrotérmica	4
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>11</b>
<b>3.1. Materiais</b>	<b>11</b>
3.1.1. Caracterização de Materiais Utilizados	11
<b>3.2. Metodologia</b>	<b>18</b>
3.2.1. Método de Investigação Cinética	22
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>28</b>
<b>4.1. Estudo da Redução Carbotérmica de <math>UO_2</math> em Banhos Metálicos</b>	<b>28</b>
4.1.1. Investigação da Viabilidade do Processo – Estudo Exploratório	28
4.1.2. Estudo dos Parâmetros de Processo	29
4.1.3. Caracterização dos Produtos Reagidos	37
<b>4.2. Estudo da Redução de <math>UO_2</math> em Banhos de Silício</b>	<b>43</b>
4.2.1. Termodinâmica de Redução	43
4.2.2. Ensaio em TG-DTA-MS	45
<b>4.3. Emprego de Carga de <math>U_3O_8</math></b>	<b>57</b>

<b>4.4. Caracterização das Fases Formadas</b>	<b>60</b>
<b>4.5. Estudo Cinético</b>	<b>68</b>
4.5.1. Método SIA	68
4.5.2. Método “JUMP”	77
4.5.3. Cálculo Cinético Através da Liberação de CO	79
4.5.4. Estudo Cinético da Redução de $U_3O_8+C+Si$	82
4.5.5. Discussão do Estudo Cinético	90
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO 1. SISTEMAS ADICIONAIS ESTUDADOS (<math>ME_xO_y-C-ME_{SOLV}</math>)</b>	<b>94</b>
<b>A1. Sistema <math>ZrO_2-C-Cu</math></b>	<b>94</b>
<b>A2. Sistema <math>Al_2O_3-C-Cu</math></b>	<b>96</b>
<b>LISTA DE REFERÊNCIAS</b>	<b>100</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma.....	13
Figura 2. Distribuição de tamanhos de partículas do pó de $UO_2$ por sedigrafia de raios-X.....	14
Figura 3. Granulometria a laser do pó de $UO_2$ : $d_{50} = 10,01 \mu m$ .....	14
Figura 4. Difratoograma de raios-X do pó de $UO_2$ : presença de apenas uma fase (Uraninite JCPDF 41-1422). ....	15
Figura 5. Fotomicrografia eletrônica do pó de $UO_2$ .....	15
Figura 6. Termogravimetria/ DTA simultâneo do pó de $UO_2$ ao ar;.....	16
Figura 7. Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) de pó de $UO_2$ sob argônio, com espectrômetro de massa (MS) acoplado. ....	17
Figura 8. Montagem experimental TG-DTA-MS utilizada.....	20
Figura 9. Difratoômetro de raios-X Philips PW3710.....	21
Figura 10. Microscópio Eletrônico de Varredura com detector de raios-X de energia dispersiva (EDS).....	21
Figura 11. Diagrama de equilíbrio U-Sn.....	31
Figura 12. Termograma típico de redução carbotêmica de $UO_2$ em banho de Sn. ....	31
Figura 13. Comparação entre curvas termogravimétricas para $UO_2+C+Sn$ .....	32
Figura 14. Comparação entre curvas termogravimétricas para $UO_2+C+Sn$ em diferentes temperaturas finais de reação, atmosferas e formas de agregação. ....	34
Figura 15. Diagrama de equilíbrio Si-U.....	36
Figura 16. Curvas TG-DTA para o sistema $UO_2+C+50\%Si$ ; .....	37
Figura 17. Aspectos adotados pelo intermetálico no sistema U-Sn. ....	38
Figura 18. Microestrutura do sistema $UO_2+C+Sn$ sob $N_2$ (esquerda) e $UO_2+C+Si$ sob argônio (direita).....	39
Figura 19. Microestrutura do sistema $UO_2+C+Si$ reagido sob argônio. ....	40
Figura 20. Liga solidificada a partir da redução de $UO_2$ com C em banho de Sn: ...	41
Figura 21. Taxas de redução carbotêmica nas amostras estudadas em função do tempo .....	42
Figura 22. Diagrama de Ellingham $\Delta G^{\circ}_T \times T$ das possíveis reações presentes .....	43

Figura 23. Experimento típico de redução carbotérmica de $UO_2$ em banho de silício .....	47
Figura 24. Redução de $UO_2$ sob $H_2$ .....	48
Figura 25. Estudo das reações parciais e da reação completa. ....	49
Figura 26. Reação $Si + UO_2$ (36)(ampliação). ....	52
Figura 27. Ensaio TG-DTA para Si puro. ....	54
Figura 28. Reação de redução com cadinhos de grafite .....	55
Figura 29. Termograma de redução para amostra prensada com registro da evolução do teor de CO liberado. ....	56
Figura 30. Detalhamento dos picos de fusão e solidificação para a amostra prensada. ....	57
Figura 31. Redução de $U_3O_8$ por carbono em banho de silício.....	58
Figura 32. Redução de $U_3O_8$ por carbono em cadinhos de alumina. ....	59
Figura 33. Ensaio com $U_3O_8$ reativo. ....	60
Figura 34. Amostra 14: redução carbotérmica de $UO_2$ em banho de Si, cadinho de alumina (100x). ....	61
Figura 35. Amostra 14: detalhe do intermetálico formado (300x).....	61
Figura 36. Amostra 18 – redução carbotérmica de $UO_2$ em banho se Si, cadinho de grafite (115x).....	62
Figura 37. Amostra 19 - redução carbotérmica de $UO_2$ em banho se Si: disposição da liga formada no cadinho, imagem por eletrons retro-espalhados (32x); cadinho de grafite.....	62
Figura 38. Amostra 19: detalhe em imagem por elétrons retro-espalhados.....	63
Figura 39. Análise EDS do intermetálico U-Si obtido, amostra 14, cadinho de alumina. ....	64
Figura 40. Intermetálico (I) contendo Al, formado junto à parede do cadinho de alumina; imagem por elétrons retro-espalhados.....	65
Figura 41. Difração de raios-X das amostras $UO_2+C+Si$ reagidas em cadinhos de alumina e grafite.....	66
Figura 42. Perfis de difração de raios-X para $UO_2$ e $U_3O_8$ reduzidos.....	67
Figura 43. Análise FSIA para a redução de $UO_2$ . ....	69
Figura 44. Conversão $\alpha$ calculada a partir da curva de perda de massa, eq.(48). ....	70

Figura 45. Gráficos $d\alpha/dt \times f(\alpha)$ para diversas funções.....	72
Figura 46. Análise cinética pelo método integral; funções gerais integradas $g(\alpha)$ . ...	73
Figura 47. Aplicação cinética do método FSIA na amostra $UO_2+C+Si$ . ....	75
Figura 48. Energias de ativação obtida na análise FSIA – $UO_2+C+Si$ . ....	76
Figura 49. Aplicação do “jump method” à análise FSIA – $UO_2+C+Si$ . ....	78
Figura 50. Análise SIA através da monitoração de gás CO evoluído na redução carbotérmica $UO_2+C+Si$ . ....	80
Figura 51. Ajustes de retas $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$ . ....	81
Figura 52. Energia de ativação através da monitoração da evolução de CO. ....	82
Figura 53. Redução carbotérmica de $U_3O_8$ em banho de silício.....	83
Figura 54. Energias de ativação para a redução carbotérmica de $U_3O_8$ obtidas com a função $f(\alpha)=1-\alpha$ . ....	84
Figura 55. Energias de ativação para a redução carbotérmica de $U_3O_8$ obtidas com a função de Jander $f(\alpha) = (1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$ . ....	84
Figura 57. Energia de ativação de redução carbotérmica de $U_3O_8$ pela aplicação do modelo de Johnson-Mehl, eq.(59). ....	87
Figura 58. Análise TG-DTA FSIA de redução carbotérmica de $U_3O_8$ em banho de Si .....	88
Figura 59. Análise dos dados termogravimétricos pela eq.(59), análise 30. ....	89
Figura 60. Energias de ativação determinadas na redução carbotérmica de $U_3O_8$ em banho de Si. ....	90

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da Caracterização Física do Pó UR –67.....	12
Tabela 2 - Caracterização Química do Pó de UO <sub>2</sub> utilizado nos testes.....	12
Tabela 3. Teor de impurezas do pó de Si empregado. ....	17
Tabela 4. Modelos de reações controladoras pertinentes.....	26
Tabela 5. Amostras preparadas – estudo de viabilidade (exploratório).....	29
Tabela 6. Atividades de U em banho de Sn.....	30
Tabela 7. Concentrações médias de 5 campos de intermetálicos U-Si.....	63
Tabela 9. Dados numéricos referentes ao gráfico 45, $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ .....	76
Tabela 10. Energias de ativação calculadas através do método “jump”. ....	79
Tabela 11. Dados obtidos através do modelo de Johnson-Mehl. ....	86
Tabela 12. Dados numéricos determinados pelo experimento FSIA da Figura 55....	89

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- BET - método de determinação de superfície específica; valor da propriedade
- DSC - Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA - Differential Thermal Analysis - Análise Termodiferencial
- FSIA - Forced Stepwise Isothermal Analysis - Análise Quasi-isotérmica por  
passos forçada
- LABMAT - Laboratório de Materiais Nucleares
- MS - Mass Spectrometry - Espectrometria de massa
- TCAU - tricarbonato de amônio e urânio
- TG - Thermogravimetry - Termogravimetria
- TGA - Thermogravimetric Analysis - Análise Termogravimétrica



## LISTA DE SÍMBOLOS

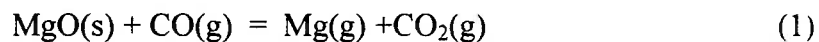
- A - coeficiente pré-exponencial da relação de Arrhenius ( $s^{-1}$ )
- $a_j, a_j$  - atividade raoultiana do componente j
- $E_a, E$  - energia de ativação (kJ/mol)
- i, f - índices subscritos inicial e final
- k - constante de velocidade ( $s^{-1}$ )
- $K_p$  - constante de equilíbrio em pressão constante
- $m_j$  - massa do componente j
- $N_j$  - número de moles do componente j
- $P_j$  - Pressão parcial do componente j
- R - constante dos gases (8,314 J/mol.K)
- t - tempo (s)
- $\dot{V}$  - vazão volumétrica
- $\alpha$  - grau de conversão da reação
- $\gamma$  - coeficiente de atividade raoultiano
- $\eta_{nom.}$  - rendimento nominal
- $\Delta G^\circ_T$  - energia livre de Gibbs na temperatura T
- $\Delta G^\circ_T$  - energia livre padrão na temperatura T
- $\Delta m$  - variação de massa

## 1. INTRODUÇÃO

A redução carbotérmica de óxidos metálicos é largamente utilizada na metalurgia extrativa para a obtenção de metais primários. Os exemplos mais conhecidos são a produção de ferro em alto-forno, além de ferro-ligas em fornos elétricos a arco.

Entretanto, o processo somente é viável quando os óxidos apresentam menor estabilidade que CO e CO<sub>2</sub>, ou seja, energias livres de formação menos negativas. Adicionalmente, o metal reduzido não deve formar carbetos estáveis, os quais invariavelmente contaminariam o produto, conduzindo a baixos rendimentos.

Através de artifícios termodinâmicos, a barreira da alta estabilidade de um determinado óxido pode ser superada [1,2]. Um exemplo conhecido é o MgO, o qual sofre redução carbotérmica segundo as reações:



O magnésio metálico vaporiza assim que é formado, sendo retirado da região de reação, a qual é deslocada no sentido de formação dos produtos. Para evitar a reoxidação do produto metálico, deve-se promover a rápida condensação do magnésio vapor, o que pode ser auxiliado pela sua diluição em gás inerte. Outra forma é utilizar um banho metálico que absorva o Mg vapor, separando-o do CO<sub>2</sub>.

Em geral, os metais reativos formam óxidos muito estáveis, dificilmente reduzidos a metais por carbono. A redução carbotérmica resulta, preferencialmente nesses casos, em carbetos. Como exemplos, tem-se os metais refratários como Ti e Zr, além de Al, U e outros.

O presente trabalho objetiva investigar a redução carbotérmica de óxidos de urânio em presença de banhos metálicos. Os sistemas estudados são: UO<sub>2</sub>+C+Sn, e UO<sub>2</sub>+C+Si, sendo este último investigado com maior profundidade. Pretende-se estabelecer algumas condições e parâmetros básicos para a viabilização do processo de redução. Em princípio, o processo é idealizado para operar em equipamentos ou reatores simples, como fornos de fusão à indução ou painéis.

O estudo foi desenvolvido em duas etapas:

- 1) Em uma primeira etapa, procura demonstrar a viabilidade técnica da referida classe de processos, utilizando para tanto os sistemas  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Sn}$  e  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Si}$ . A investigação, nesse caso, se assemelha a um estudo exploratório, cujas técnicas e parâmetros foram aplicados subseqüentemente.
- 2) A segunda etapa coloca ênfase na redução de  $\text{UO}_2$  por carbono em banhos de silício, objetivando propor uma forma alternativa de obtenção de ligas-mãe de U-Si, de ampla utilização em reatores nucleares de pesquisa. Um estudo mais detalhado, incluindo a investigação da cinética de redução, foi executado.

Complementando, são apresentados mais dois exemplos de aplicações em forma de anexo:  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{C}+\text{Cu}$  e  $\text{ZrO}_2+\text{C}+\text{Cu}$ .

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Fundamentos do Processo

O principal artifício termodinâmico que permite a redução carbotérmica de óxidos de metais reativos é a incorporação do produto metálico reduzido em um banho de outro metal, formando uma liga. Desta forma, a atividade do metal reduzido é substancialmente diminuída assim que é formado, deslocando a reação no sentido da redução:



$$Kp = P_{CO}^y \cdot a_M^x \quad (4),$$

onde  $Kp$  é a constante de equilíbrio da reação,  $P_{CO}$  é a pressão parcial do gás CO e  $a_M$  é a atividade raoultiana do metal em solução no banho solvente.

Por outro lado, o metal reduzido tende a formar carbetos segundo:



$$Kp = \frac{1}{a_M^m} \quad (6)$$

Observa-se que o abaixamento da atividade do metal desloca ambas as reações para o sentido desejado, ou seja, para a redução (3) e para a decomposição do carbetos (5). Por conseguinte, a condição para que a redução ocorra é:

$$a_{M(3)} < a_{M(5)} \quad ; \quad a_{M(5)} \text{ necessária para formar carbetos} \quad (7)$$

O abaixamento da  $a_M$  é obtido através da solubilização do metal M em um banho metálico fundido. Por sua vez, o metal solvente causa uma redução ainda maior na  $a_M$  caso forme intermetálicos estáveis com o metal reduzido. Uma indicação de alta estabilidade do intermetálico advém da análise do diagrama de equilíbrio M-solvente: quanto maior o ponto de fusão do intermetálico formado, maior sua estabilidade. Em última análise, um intermetálico de alto ponto de fusão evidencia a alta afinidade química entre os dois metais, cujo sistema mostra desvio

fortemente negativo em relação ao comportamento de solução metálica ideal [3]. É importante salientar que, mesmo estando o intermetálico no estado líquido, a alta afinidade entre os metais formadores e, por conseguinte, a baixa atividade do soluto, são concretizadas.

Adicionalmente, para que a reação (3) se complete, é necessário reduzir a  $P_{CO}$  efetiva abaixo da  $P_{CO}$  de equilíbrio, o que é obtido submetendo-se o sistema a vácuo ou fluxo de gás inerte.

### 2.1.1. Influência da Temperatura

O aumento da temperatura causa uma elevação na  $a_M$  pois o coeficiente de atividade  $\gamma$  aproxima-se da unidade (tende a solução ideal)[4]:

$$\ln \gamma = \frac{\Delta H^M}{RT} \quad (8),$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de atividades raoultiano,  $\Delta H^M$  é a entalpia de mistura, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

A energia livre padrão da reação diminui com o aumento da temperatura devido a seu caráter endotérmico, o que causa uma elevação da constante de equilíbrio da reação (3) dada pela eq.(4). Então, para o mesmo valor de  $a_M$ , a  $P_{CO}$  de equilíbrio é mais elevada e portanto permite um vácuo mais grosseiro no sistema (menor restrição para a operação).

Dentre os efeitos da temperatura, o mais importante em relação à viabilização da reação de redução é o abaixamento da atividade do metal dissolvido com a diminuição da temperatura, sugerindo portanto menores temperaturas.

### 2.1.2. Redução Carbonitrotérmica

Em condições termodinâmica desfavoráveis mesmo com a introdução do banho metálico solvente, é possível utilizar-se de uma variação do processo carbotérmico direto: a redução carbonitrotérmica [1,2,4]. Esta modalidade requer a manutenção de uma atmosfera ou fluxo de  $N_2$  através do banho onde ocorre a redução carbotérmica, conduzindo a reações do tipo:



$$Kp = \frac{1}{a_{\underline{M}_{\text{Msolv}}} \cdot \sqrt{P_{\text{N}_2}}} \quad (10)$$

ou então:



onde  $P_{\text{N}_2}$  é a pressão parcial de nitrogênio.

Como resultado, a introdução do  $\text{N}_2$  ao sistema torna a redução carbotérmica mais favorável, já que mantém a atividade do metal dissolvido baixa, uma vez que a reação (9) apresenta  $\Delta G$  fortemente negativo. Na realidade, pode-se notar que a reação (11) é a soma das reações (3) (redução por carbono) e (9) (nitretação do metal). Por outro lado, a reação (11) não depende da atividade do metal dissolvido, mas apenas da  $P_{\text{CO}}$  [2]:

$$Kp = \frac{P_{\text{CO}}^y}{P_{\text{N}_2}^z} \quad (12)$$

Como resultado, a reação deve mostrar alta conversão.

Outra característica interessante geralmente encontrada na redução com nitretação (reação (11)) é sua reversibilidade, ou seja, o nitreto pode ser decomposto pela simples imposição de vácuo ou gás inerte ao sistema, retornando o metal para a forma de liga. Para o caso do sistema U-N-Sn (banho), verifica-se que podem ser formados dois tipos de nitretos: UN e  $\text{U}_2\text{N}_3$  [2,4,5]. O mononitreto é obtido para  $T > 1485^\circ\text{C}$  com  $P_{\text{N}_2} = 1\text{atm}$ , favorecido por altos teores de  $\underline{\text{U}}_{\text{Sn}}$  ou para  $P_{\text{N}_2} \ll 1\text{atm}$  em menores temperaturas. A vantagem da obtenção do nitreto na forma UN é evidenciada pela sua reversibilidade a metal e nitrogênio, pelo simples abaixamento da  $P_{\text{N}_2}$ .

Anderson e Parlee [1-3] lançaram as bases nas quais repousa esta classe de processos. Muito embora as reações de redução auxiliadas por banhos metálicos terem sido reconhecidas e identificadas em processos onde se trabalha com metais líquidos, como aciaria, redução em fornos a arco e metalurgia de panela, os referidos autores foram os primeiros a utilizá-las exclusivamente para a redução de óxidos de metais reativos.

A pesquisa do tema quanto ao urânio levou os pesquisadores a desenvolver um método pirometalúrgico de reciclagem de combustíveis irradiados [4,6], capaz de separar os actínídeos do material do encapsulamento (liga de zircônio ou aço inoxidável) e dos produtos físeis. O método patenteado emprega a modalidade carbonitrotérmica em banho de estanho líquido a 1550°C, aproveitando-se da alta densidade dos nitretos de actínídeos. Para o combustível já na forma de nitretos, é suficiente contatar um banho de Sn, seguido da evacuação do sistema. Os nitretos são separados pela diferença de densidade: UN e PuN decantam no banho enquanto que nitretos de produtos de fissão flutam à superfície. A aplicação para combustíveis de óxidos deve incluir a redução prévia com carbono, levando a metais para a posterior nitretação.

O processo carbonitrotérmico pode ser utilizado como um método de separação ou concentração. Supondo uma carga composta de um óxido metálico principal e outros de menores teores (p.ex.: minério ilmenita com impurezas). O nitreto é formado com o metal de maior teor (FeO) até que sua atividade no banho atinja aquela do segundo metal mais presente (TiO<sub>2</sub>), ocorrendo então coprecipitação. Evidentemente, impurezas em teores muito baixos não são nitretadas, permanecendo dispersas na forma de óxidos. A separação é efetuada pela redução da P<sub>N2</sub> no sistema, causando a decomposição dos nitretos e incorporação dos metais na liga. O processo pode ser interrompido em qualquer etapa, seja para separar apenas o metal principal ou um grupo de metais requeridos.

A modalidade de processo aqui estudada é passível de inúmeras variantes, seja pela alteração do metal (banho) solvente, carga de óxidos ou outros compostos, gás reagente ou inerte e tipo de redutor. Hidrogênio também pode ser considerado para a obtenção de hidretos, como empregado para preparar hidretos de titânio a partir do óxido. O redutor empregado pode não ser o carbono, mas por exemplo o Ca ou Mg, este último utilizado por Capocchi [7] para reduzir óxido de tório em liga Zn-Mg sob banho de sais fundidos. Neste caso, obtém-se uma liga Zn-Mg-Th que pode ser separada por destilação a vácuo.

Parlee, muitas vezes acompanhado por Anderson, desenvolveu um programa de pesquisa sobre a redução de óxidos de metais reativos em banhos metálicos

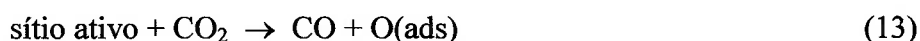
solventes, investigando grande parte dos aspectos do método. Como parte do processo de reciclagem de combustíveis nucleares queimados, estudou a termodinâmica da precipitação de nitretos de praseodímio [8] e gadolínio [9] em estanho líquido. O objetivo é a separação de elementos lantanídeos (produtos de fissão) dos actinídeos (U, Pu), sendo que ambos os grupos apresentam características químicas similares. O aparato consistiu em um tubo de quartzo capaz de manter uma atmosfera controlada, onde era posicionado um cadinho de grafite com as ligas estudadas. O metal era fundido pela ação de uma bobina de indução externa, enquanto injetava-se na câmara  $N_2$  purificado em etapas. O volume de  $N_2$  era medido em relação a um volume morto de argônio (referente ao volume do reator sem carga), permitindo identificar o ponto de início da precipitação de nitreto do lantanídeo, bem como a progressão da precipitação em função da pressão parcial de  $N_2$  imposta. Estes dados permitiram caracterizar os sistemas termodinamicamente, determinando-se atividades dos metais lantanídeos dissolvidos no estanho líquido, constantes de equilíbrio e energias livres padrões de reação de formação de nitretos. Posteriormente [10,11], em sistemas multi-componente U-Th-Gd-Sn, sendo este último o banho solvente, o aparecimento de diversos pontos de quebra (inflexões) na curva de solubilidade de N versus  $P_{N_2}^{1/2}$  (Lei de Sievert) permitiu determinar coeficientes de atividade de cada metal dissolvido e a sequência de precipitação. Assim, demonstram a utilidade do método para a separação de elementos de uma liga metálica pela nitreção seletiva.

Em outro trabalho [12], o pesquisador estuda a solubilidade do oxigênio em metais líquidos, correlacionando com a reatividade química do metal, a difusividade do gás e a viscosidade do banho. Para 8 diferentes banhos metálicos, concluíram que quanto maior a reatividade do metal, menor a solubilidade do oxigênio, menor o coeficiente de atividade raoultiano  $\gamma_O$  do oxigênio e maior a solubilidade para uma dada atividade de oxigênio.

Continuando os estudos [13], investigou-se a absorção e dessorção de nitrogênio em ferro e aço líquidos, na presença de elementos tenso-ativos como S e O. Parâmetros cinéticos como frações de superfície livre e constantes de velocidade de absorção foram determinadas. As aplicações estendem-se para outros gases ( $H_2$ ) e processos de insuflação de gás por lança (bolhas) e degaseificação a vácuo. Em



artigo subsequente [14], os autores aplicam as equações desenvolvidas para O adsorvido na superfície de ferro líquido. Desta forma, determinaram as constantes de velocidade de dissociação de CO<sub>2</sub> na faixa 1550 – 1700°C, segundo:



As pesquisas prosseguiram, agora introduzindo o processo carbonitrotérmico, empregado para reduzir TiO<sub>2</sub> a Ti<sub>x</sub>N<sub>y</sub> com carbono e nitrogênio, em banho solvente de estanho:



O nitreto de titânio formado reverte a Ti metálico pela aplicação de vácuo ao banho:



Utilizando o mesmo procedimento dos estudos para metais de terras-raras [8,9], foi possível determinar-se a atividade de Ti no banho e a energia livre de formação de nitreto de titânio [15]. Determinou-se ainda a estequiometria do nitreto de titânio através do método das isoatividades, através do gráfico at%Ti x at%N em pressões de N<sub>2</sub> constantes, cuja inclinação corresponde ao fator estequiométrico ( Ti/N = 2,6, ou Ti<sub>2,6</sub>N, fase δ). A fase foi confirmada via difração de raios-X.

Parlee também conduziu estudos mais fundamentais, como sua proposta para um método de cálculo para diâmetros atômicos de esfera rígida em metais líquidos [16,17]. Deduz equações que antecipam coeficientes de autodifusão em metais líquidos e calcula diâmetros atômicos em qualquer temperatura, em função da densidade e temperatura de fusão.

Em 1988, Anderson retorna para o tema [18], tecendo considerações sobre as vantagens econômicas da redução carbotérmica de MgO em banho de bismuto contra os processos de eletrólise ígnea e silicotermia. Para a redução da alumina, a seleção de banhos solventes é mais difícil, sendo o metal mais promissor o cobre. Deve-se

destacar que alguns resultados do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-Cu}$  estão inseridos no Anexo 1 do presente trabalho.

Saavedra e Kibby [19] revisaram os processos propostos de redução carbotérmica para a produção de alumínio metálico, cujos esforços são no sentido de oferecer uma alternativa barata para o processo de redução eletrolítica Hall-Hérault. São examinadas várias técnicas, como a condensação de Al vapor em ambiente redutor com CO, o impingir de arco elétrico intermitente ou tocha de plasma, ou a descarbonetação de Al em presença de escória de alumina. Concluem que existe potencial na utilização de fornos a arco com algumas modificações, o que pode diminuir os custos de produção em até 30% em relação à eletrólise ígnea.

Clinche e Dallaire [20] analisaram um processo de síntese de TiC e (Ti,W)C com a formação de compósitos utilizando banhos solventes de Ni e Fe. A reação de Ti (W) e C nesses banhos foi conduzida em forno elétrico a arco, objetivando, em última análise, especificar uma carga similar para obter recobrimentos por plasma spray com este material.

Outra aplicação similar desta classe de processos foi desenvolvida por pesquisadores indianos [21]. Empregaram a nitretação de um produto abundante e barato, o ferro-nióbio, com amônia, resultando nitretos de Fe e Nb. Uma posterior lixiviação ácida do produto demonstrou que o nitreto de nióbio é essencialmente inerte enquanto que o nitreto de ferro é prontamente dissolvido. O resíduo é então dissociado termicamente sob vácuo, resultando em Nb metálico com 0,2%Fe apenas.

A carbonitretação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem sido estudada de forma a obter pós de AlN finos e de boas propriedades [22]. O processo se dá na faixa de temperaturas de 1450-1650°C, onde os pós de alumina e carbono são misturados e estabelecido fluxo de nitrogênio. A reação ocorre segundo etapas, sendo os fatores influentes a porosidade da carga e a vazão de  $\text{N}_2$ . Constataram, interessantemente, que as características do pó de alumina (tamanho de partícula, fase, impurezas) não influem sobre o comportamento cinético da reação. Trabalhos similares [23-25], agora empregando  $\text{UO}_2$ ,  $\text{NpO}_2$  e  $(\text{Cm,Pu})\text{O}_2$ , com vistas ao aproveitamento em reatores nucleares, concluíram que a redução carbonitrotérmica destes óxidos é viável, com baixo teor de carbono residual.

Processos denominados como “smelting reduction” são análogos aos tratados neste trabalho. Um exemplo é o estudo da redução de briquetes de cromita, grafite e fluxos em banho de Fe-C-(Cr-Si) [26]. Este estudo cinético procurou estabelecer alguns parâmetros fundamentais para uma nova proposição de processo de produção de ferro-cromo e aço inoxidável bruto usando banho circulante.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

O pó de  $UO_2$  utilizado na primeira etapa – estudo exploratório- é proveniente da redução de tricarbonato de amônio e urânio (TCAU) em forno protótipo de leito fluidizado a 600-650°C sob  $H_2$  e vapor d'água, efetuada nas instalações do LABMAT/CTMSP/ARAMAR em Iperó, SP. As características físicas do pó são: BET = 5,61m<sup>2</sup>/g e diâmetro médio equivalente de partícula de 7,6µm. A relação estequiométrica O/U medida é de 2,24. O pó de Sn utilizado apresenta pureza acima de 99,9%, enquanto que o pó de Si, 99+%. Foram utilizadas 2 fontes de carbono: pó de grafite grau eletrodo, BET=0,5m<sup>2</sup>/g e um carbono amorfo “negro-de-fumo” de BET=51m<sup>2</sup>/g. Ambos os carbonos são isentos de cinzas, de acordo com as perdas de massa de 100% registradas via termogravimetria ao ar até 1000°C (queima por oxidação).

##### 3.1.1. Caracterização de Materiais Utilizados

O pó de  $UO_2$  selecionado para a segunda etapa – estudo detalhado da redução carbotérmica em banhos de silício - corresponde ao lote UR67, obtido nas instalação “Unidade Piloto de Redução” do Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT/CTMSP). O processo de obtenção consiste na redução a 650°C de tricarbonato de amônio e urânio sob fluxo de vapor e  $H_2$ , em leito fluidizado [27]. O lote foi escolhido devido a suas características de alta superfície específica (BET= 5,8 m<sup>2</sup>/g) e baixa relação estequiométrica (O/U = 2,10). Estes critérios procuram assegurar uma alta reatividade química e uma maior facilidade de redução do óxido. A tabela 1 mostra as propriedades determinadas, enquanto que a Tabela 2 relaciona o teor de impurezas.

Tabela 1 – Resultados da Caracterização Física do Pó UR –67

<b>Características Físicas</b>	<b>Resultado</b>	<b>Especificação ASTM C-753-94 (*)</b>
Área de Superfície Específica (m <sup>2</sup> /g)	5,75 ± 0,04	5,5 ± 1
Relação O/U	2,12	2,05 – 2,25
Diâmetro médio (µm)	7,4	8 - 12
Umidade (%)	0,13%	≤ 0,3%
Difração de Raios - X	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
Densidade Solta (g/cm <sup>3</sup> )	2,09	1,8-2,5 (**)
Escoabilidade (seg/50g)	9,3	10(**)
Densidade/ picnometria de hélio (g/cm <sup>3</sup> )	10,72	-----

(\*) especificação de referência para UO<sub>2</sub> grau nuclear

(\*\*) especificação vigente em usinas produtoras de pó de UO<sub>2</sub>

Tabela 2 - Caracterização Química do Pó de UO<sub>2</sub> utilizado nos testes

<b>Elemento</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Ni</b>	<b>Si</b>
Conc. (µg/g U)	< 0,05	5,24	< 0,29	3,52	0,35	11,18	0,67	< 1,49	16,72
<b>Elemento</b>	<b>Zn</b>	<b>Ta</b>	<b>Th</b>	<b>V</b>	<b>W</b>	<b>Co</b>	<b>C</b>	<b>S</b>	<b>F</b>
Conc (µg/g U)	1,50	4,95	< 0,05	< 0,12	< 5,75	< 1,29	190	<10	50

As impurezas metálicas foram determinadas por espectroscopia por emissão ótica com plasma (ICP-OES), equipamento Spectro modelo MODULA (Figura 1).

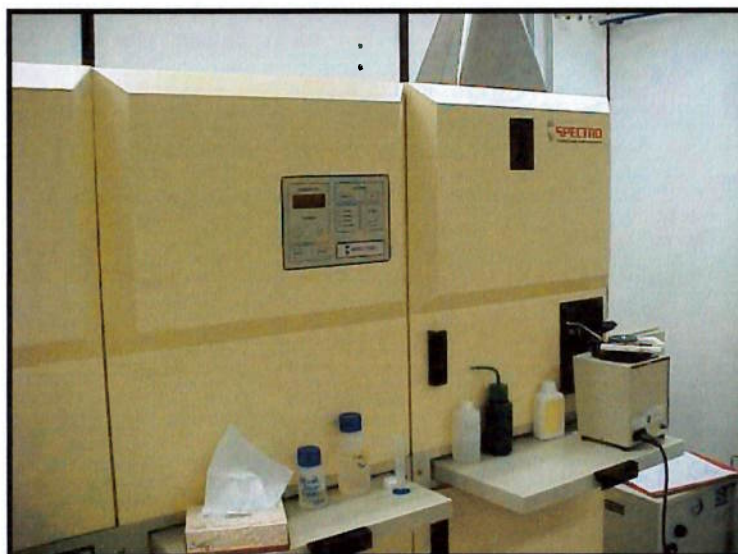


Figura 1. Espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma.

A distribuição de tamanhos de partículas via sedígrafo é mostrada na Figura 2. Este método, baseado na velocidade terminal de Stokes das partículas, tem sido substituído pelo método de difração a laser (Figura 3). O segundo método produz, em geral, resultados de diâmetro médio de partículas mais elevados, já que fornece valores de média na base de volume ou massa das partículas. A Figura 4 mostra o difratograma do pó de  $UO_2$  empregado, de onde se identifica apenas a fase cúbica uraninita. A morfologia das partículas foi observada pelo microscópio eletrônico de varredura (Figura 5). Nota-se uma forma predominante prismática com um dos eixos alongados, presença de trincas internas e finos, explicando a alta superfície específica do pó.

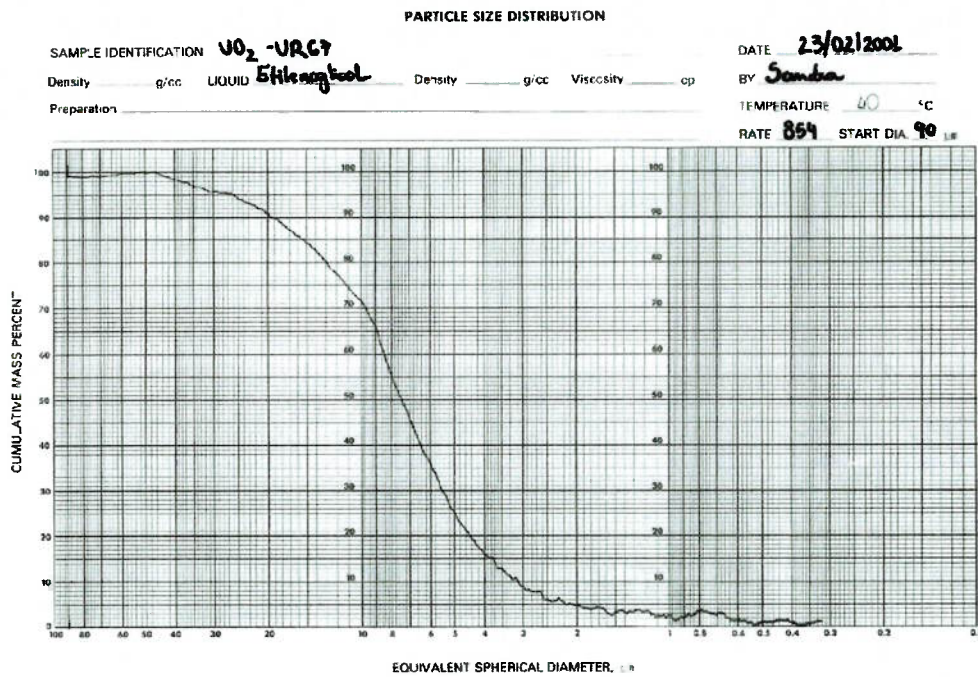


Figura 2. Distribuição de tamanhos de partículas do pó de UO<sub>2</sub> por sedigrafia de raios-X.

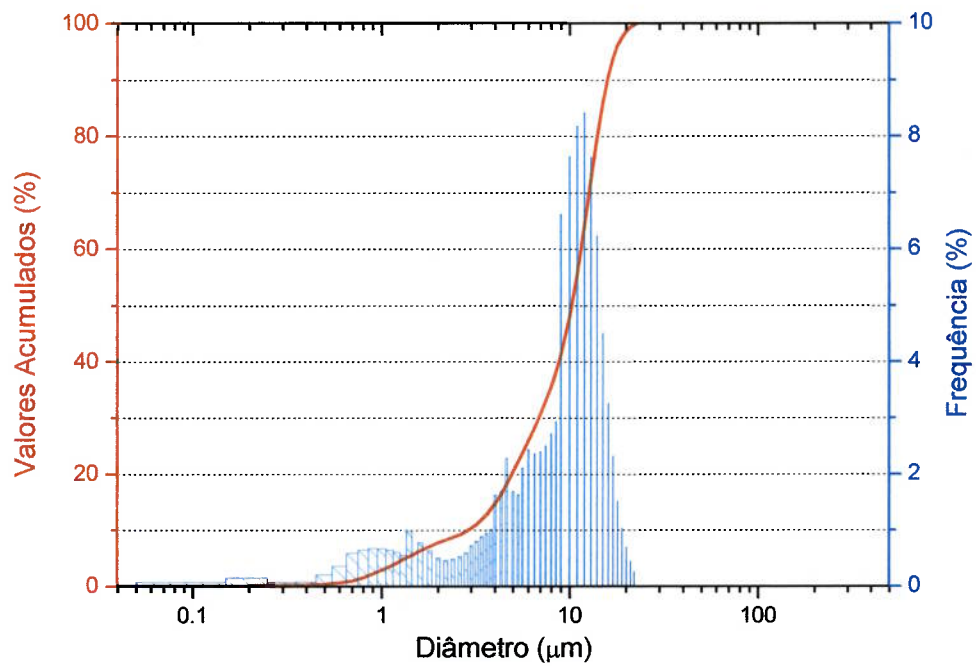


Figura 3. Granulometria a laser do pó de UO<sub>2</sub>:  $d_{50} = 10,01 \mu\text{m}$ .



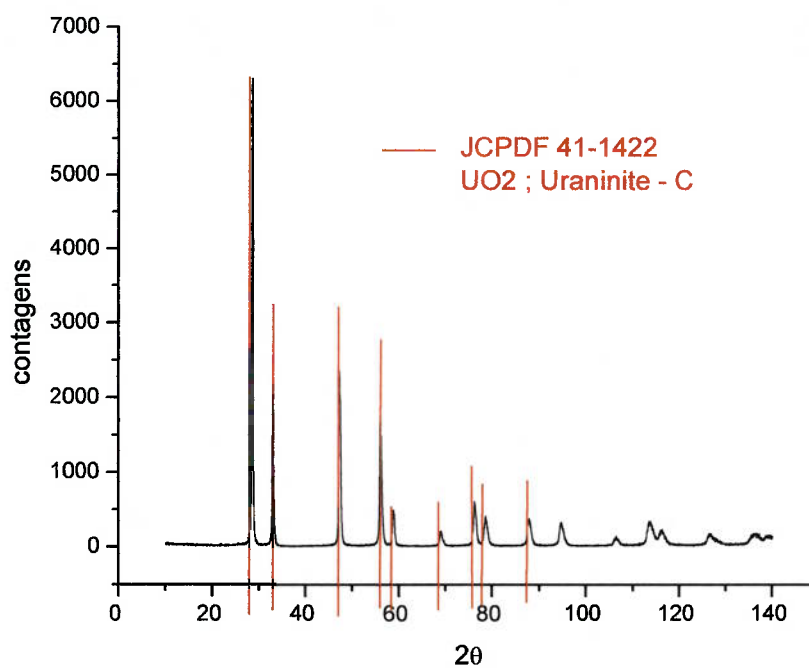


Figura 4. Difratoograma de raios-X do pó de  $\text{UO}_2$  : presença de apenas uma fase (Uraninite JCPDF 41-1422).

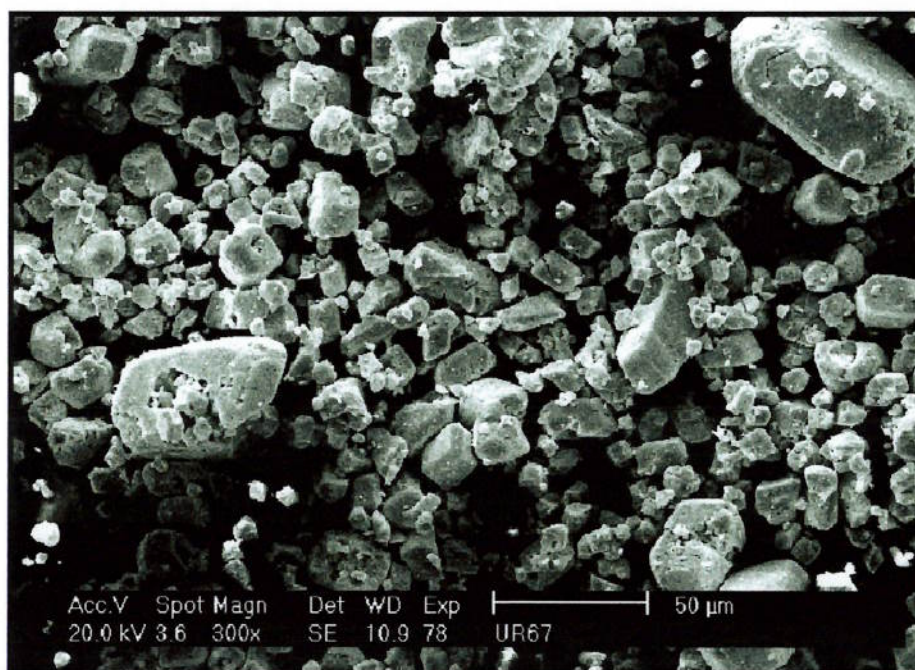


Figura 5. Fotomicrografia eletrônica do pó de  $\text{UO}_2$ .



A Figura 6 mostra o ensaio TG/DTA utilizado para a determinação da relação estequiométrica O/U, variável no dióxido de urânio por este ser um óxido não-estequiométrico. O método termoanalítico de determinação da relação O/U foi desenvolvido em trabalho anterior [28]. A técnica consiste no aquecimento de 300mg de pó de  $\text{UO}_2$  a  $700^\circ\text{C}$  em taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo de ar sintético de 150ml/min.

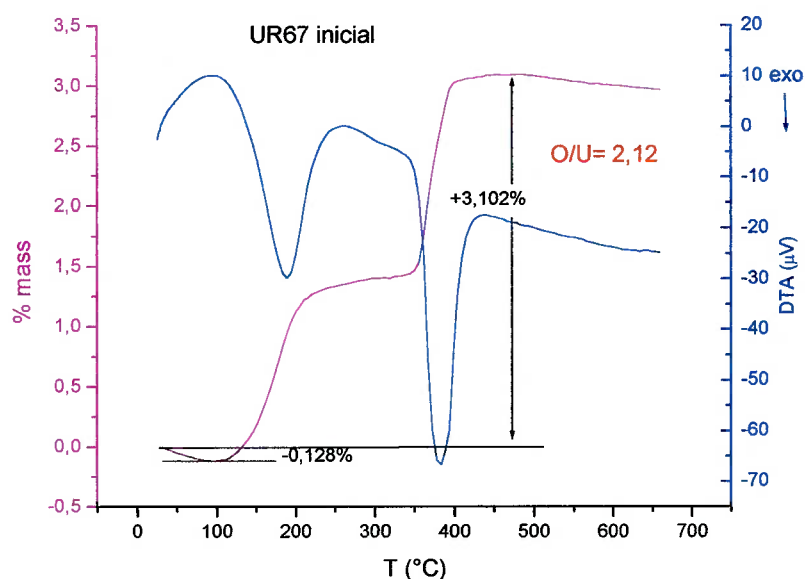


Figura 6. Termogravimetria/ DTA simultâneo do pó de  $\text{UO}_2$  ao ar; medida do teor de umidade (0,128%) e ganho de massa na oxidação (+3,102%), o qual é inversamente proporcional à relação O/U; os 2 picos DTA exotérmicos correspondem ao calor liberado nas 2 etapas de oxidação:  $\text{UO}_{2,x} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7$  e  $\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ .

É importante conhecer o comportamento do pó de  $\text{UO}_2$  em altas temperaturas sob argônio, uma vez que esta atmosfera é utilizada em todo o trabalho. Observa-se pelo ensaio TG/DTA/MS (figura 7) que o  $\text{UO}_2$  é essencialmente inerte até cerca de  $1300^\circ\text{C}$ , mostrando em seguida uma pequena perda de massa. Pode-se atribuir à perda a liberação de algum elemento ou composto volátil. O aumento do teor de água registrado pela espectrometria de massa ao final sugere a evolução de hidrogênio residual, o qual é utilizado como gás de redução de TCAU, combinando com algum oxigênio hiper-estequiométrico presente no óxido.

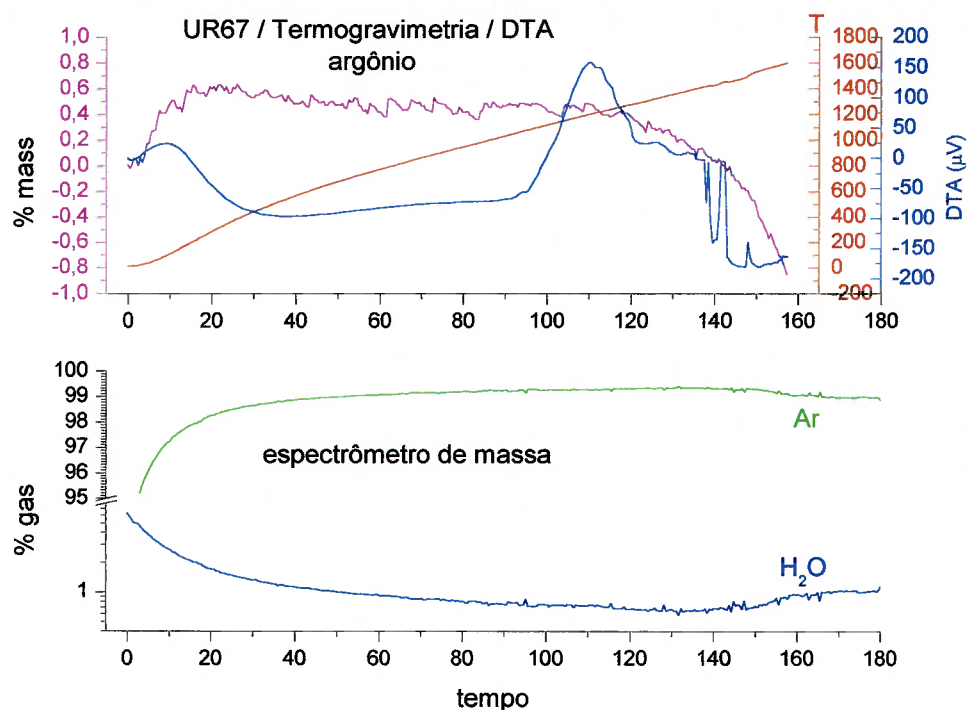


Figura 7. Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) de pó de  $\text{UO}_2$  sob argônio, com espectrômetro de massa (MS) acoplado.

Empregando as mesmas técnicas, foi realizada a caracterização química do pó de Si empregado, grau 99+, fornecido pela Aldrich (Tabela 3).

Tabela 3. Teor de impurezas do pó de Si empregado.

elemento	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn	Ca	Na	V
<b>Teor (%)</b>	0,307	0,003	0,002	0,359	0,040	0,017	0,004	0,176	0,046	0,409	0,008

Por sua vez, o pó de carbono negro-de-fumo foi caracterizado via determinador de carbono LECO, resultando no valor 93% de carbono. A análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) registrou 6,7% S. O termograma do pó de negro-de-fumo ao ar até 1000°C resultou em 100% de perda de massa, com isenção de cinzas, enquanto que o mesmo ensaio sob fluxo de 150ml/min de argônio apontou uma

perda de massa de 1,5% até 1000°C. Sendo assim, as misturas subsequentes, mesmo denominadas estequiométricas, incluíram 10% em excesso de carbono.

### 3.2. Metodologia

Os estudos foram conduzidos no âmbito laboratorial. O trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT) do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo. Localizado no Centro Experimental de ARAMAR, em Iperó, Estado de São Paulo, o LABMAT é uma instalação destinada ao desenvolvimento e fabricação de materiais de interesse aos programas desenvolvidos pela Marinha do Brasil, em especial quanto à área nuclear. Dispõe de instalações laboratoriais distribuídas em uma área total construída de cerca de 3000 m<sup>2</sup>, além de uma completa infraestrutura de utilidades e tratamento de rejeitos.

Mais especificamente, as reações foram estudadas em balança termogravimétrica (TGA) dotada de análise térmica diferencial (DTA) simultânea, estando ainda o sistema acoplado a um espectrômetro de massa (MS). Um importante aspecto da metodologia empregada é o estudo das reações parciais presentes entre 2 componentes isolados, uma vez que os sistemas MOx-C-Me apresentam múltiplas reações concorrentes.

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica onde se determina a variação de massa de uma amostra, em função da temperatura e tempo, quando submetida a um programa de temperatura pré-estabelecido [29-31]. Variações negativas de massa ou perdas estão invariavelmente ligadas à formação de gás durante a reação. Contrariamente, ganhos de massa estão relacionados com absorção, adsorção ou processos de oxidação, quando um gás reagente é capturado pela amostra.

A técnica de análise térmica diferencial (DTA) mede a diferença de temperatura entre amostra e referência inerte enquanto ambas são submetidas a um ciclo térmico [29-32]. O DTA permite ainda detectar reações ou transformações onde não ocorram variações de massa: fusão, solidificação, transformações de fase, etc. As reações são detectadas em modo DTA através de picos ou alterações de linha-base, enquanto que a ausência de reações conduz a linhas-base horizontais ou de inclinações com variação suave.

As duas técnicas, TGA e DTA, podem ser utilizadas simultaneamente empregando-se um suporte com 2 cadinhos: amostra e referência inerte. Esta forma permite caracterizar todos os eventos térmicos ocorridos durante uma reação, uma vez que a referência inerte não sofre variação de massa, medindo-se apenas a variação na amostra. O sistema TGA-DTA simultâneo pode ser acoplado ainda a um espectrômetro de massa [29], o que possibilita a identificação dos compostos gasosos resultantes da reação.

Empregando o sistema TGA-DTA-MS, as reações de redução carbotérmica são completamente caracterizadas, a saber:

- a) A perda de massa corresponde ao produto gasoso de redução do óxido: o gás CO.
- b) O sinal DTA, assinalado em forma de picos ou variações de linha base, permite determinar qual o tipo de reação: exotérmica, endotérmica, fusão, solidificação, etc.
- c) O espectrômetro de massa determina os gases evoluídos e sua composição: no caso de redução carbotérmica a altas temperaturas, tem-se interesse de determinar os gases CO e CO<sub>2</sub>.

O equipamento TGA-DTA simultâneo utilizado (Netzsch STA 409C/7, Figura 8) permite ensaios até 2000°C em atmosfera controlada, no presente caso, argônio ultra-puro 99,999%, em fluxo dinâmico. Os suportes empregados possuem termopares de W3%Re-W25%Re, resistentes aos vapores evoluídos a 1700°C (Si, CO, CO<sub>2</sub>, Sn, ...). As ligas de tungstênio mostram boa resistência em altas temperaturas e não formam ligas facilmente com os metais envolvidos neste estudo.



Figura 8. Montagem experimental TG-DTA-MS utilizada.

O espectrômetro de massa (MS) Balzers Quadrastar foi acoplado à saída do gás de arraste, no topo da balança termogravimétrica, através de um capilar de quartzo aquecido a 190°C. Este procedimento objetiva evitar a condensação (vapor d'água) desde a saída até o sensor quadripolar. O equipamento possui 2 formas de medição: varredura de massas moleculares em intervalos de tempo ou medida dos teores de gases evoluídos, previamente selecionados, em intervalos de tempo.

De posse dessas ferramentas analíticas, o presente trabalho buscou estudar as reações presentes nos sistemas investigados, as taxas de reação, temperaturas envolvidas e os produtos formados, além de mecanismos de reação.

A caracterização de reagentes e produtos complementam a metodologia do trabalho, ora confirmando, ora determinando por sí só os compostos presentes e suas propriedades:

- a) Difração de raios-X (Difratômetro Philips PW 3710, tubo de Cu,  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ , Figura 9): determinação das fases formadas após a redução carbotérmica do óxidos considerados.
- b) Microscópio eletrônico de varredura (Philips XL-30, Figura 10): observação da microestrutura e composição em cada constituinte formado.

- c) Área de superfície específica (BET, Strölein Areameter): medida da área superficial dos reagentes, relacionada à sua atividade química.
- d) Distribuição granulométrica via granulômetro a laser (CILAS) e sedigrafia por raios-X (Strölein): assegura a homogeneização dos reagentes.



Figura 9. Difratorômetro de raios-X Philips PW3710.

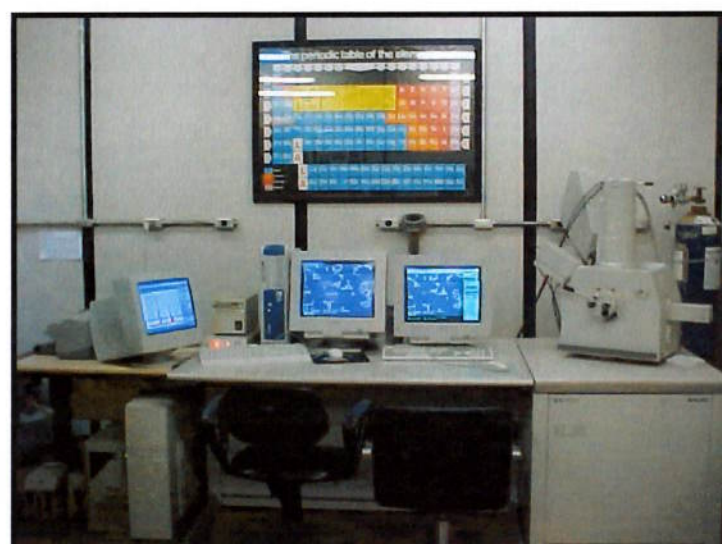


Figura 10. Microscópio Eletrônico de Varredura com detector de raios-X de energia dispersiva (EDS).



### 3.2.1. Método de Investigação Cinética

Este trabalho utiliza o método cinético desenvolvido por Sorensen [33-35], o qual tem sido utilizado com sucesso também em cinética de sinterização de cerâmicas [36-38]. Trata-se do método conhecido por “stepwise isothermal analysis”, ou SIA, onde estabelece-se uma série de isotermas durante a evolução da reação. As isotermas podem ser determinadas pela própria amostra, ou seja, o aquecimento é suspenso toda vez que a velocidade de perda de massa da amostra  $dm/dt$  (velocidade da reação) atinge um máximo pré-estabelecido. Durante o prosseguimento da isoterma, a velocidade da reação se reduz até um valor mínimo, também escolhido, quando então o aquecimento é restabelecido até o próximo máximo de taxa. Este controle produz um perfil de aquecimento composto de uma série de isotermas. Entre duas isotermas subseqüentes há um perfil de aquecimento em velocidade constante (p. ex.  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Os modelos cinéticos são aplicados durante as isotermas, em uma operação de tentativa-e-erro, devendo-se optar por aquele que mais aproximar os pontos experimentais de uma reta. Devido a esta característica inerente dos estudos cinéticos, parte da modelização matemática é desenvolvida durante a aplicação na seção de resultados.

O método SIA mostra algumas vantagens na análise cinética [34]:

- (1) permite separar reações consecutivas e sobrepostas,
- (2) determinação cinética (mecanismos e energia de ativação) para cada reação sem sobreposição,
- (3) As reações ocorrem em isotermas, fornecendo assim dados mais adequados e confiáveis para estudos cinéticos,
- (4) Temperaturas de reações mais acuradas são determinadas,
- (5) Um estudo cinético completo pode ser realizado em uma única análise, embora de maior duração.

O estudo cinético é importante não apenas devido à determinação de velocidades de reação e parâmetros cinéticos (energias de ativação, coeficiente pré-exponencial, ordem da reação) mas, principalmente, pela investigação de mecanismos da reação, incluindo o reconhecimento dos mecanismos controladores. A

modelização cinética dos mecanismos controladores, em conjunto com fatores geométricos, produz equações cinéticas cuja validade é verificada pela concordância com os dados experimentais.

O presente tratamento cinético emprega o chamado método “SIA forçado” (FSIA) [34,35]. Nesta variante do método SIA original [33], a amostra não controla por “feed-back” o próprio ciclo de aquecimento em função de sua taxa de perda de massa, mas sim o operador comanda o início e final das isotermas. Portanto, a taxa de reação não permanece confinada entre dois limites pré-estabelecidos. A vantagem do SIA forçado é sua capacidade de estudar reações rápidas, ou que ocorram em uma só etapa, em função da temperatura. Tais reações, acaso muito rápidas, não sofrem redução de velocidade durante a isoterma, após atingida a taxa máxima permissível. Ao contrário, escapam ao controle e se completam. Neste caso, como não se obtém diversas isotermas, o método original ficaria comprometido.

Existem 2 métodos clássicos de investigação cinética [39,40]:

$$1) \text{ Método Diferencial: } \quad d\alpha/dt = k.f(\alpha) \quad (16)$$

$$2) \text{ Método Integral: } \quad g(\alpha) = k.t \quad (17)$$

$$\text{onde: } \quad g(\alpha) = \int 1/f(\alpha) d\alpha \quad (18)$$

$\alpha$  é a conversão ou fração reagida.

$k$  é a constante de velocidade que obedece a equação de Arrhenius:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (19)$$

onde:  $A$  é o coeficiente pré-exponencial

$E_a$  é a energia de ativação para a reação

$R$  é a constante dos gases ;  $T$  é a temperatura absoluta

As funções  $g(\alpha)$  e  $f(\alpha)$ , conhecidas como formas integral e diferencial, carregam em si a descrição do mecanismo controlador da reação global.

O estudo cinético da reação de redução carbotérmica de  $UO_2$  auxiliada por banho de silício parte das seguintes premissas:



1. A maior parte da reação de redução a U metálico ocorre no aquecimento da amostra após a fusão do silício; espera-se portanto que o carbono encontre-se dissolvido no silício líquido, uma vez que o diagrama de equilíbrio Si-C apresenta um campo líquido estendido de solubilidade de carbono [41].
2. A redução se dá na superfície das partículas de  $UO_2$ , única fase em suspensão, *sem formação de camada de produto ou cinza*. Isto é fundamentado pela termodinâmica da redução, onde o urânio deve ser dissolvido no banho de silício de forma a deslocar a reação de formação de carbetos para a esquerda. A porosidade das partículas de  $UO_2$  não exerce papel relevante pois as partículas são muito finas e, por conseguinte, também os poros internos. Torna-se improvável que o Si líquido contendo C dissolvido venha a penetrar nesses poros internos devido a sua tensão superficial. Adicionalmente, os poros internos são fechados em baixas temperaturas ( $\sim 900^\circ C$ ), conforme versa a experiência em processamento cerâmico destes pós, ou seja, muito antes do início da redução.
3. O produto da reação é o gás CO, detectado unicamente via MS, como será visto, e previsto pela reação de Boudouard em altas temperaturas.
4. Reação:  $UO_2(\text{sól}) + 2C_{Si} = U_{Si} + 2CO(g)$ , heterogênea.
5. O mecanismo para a reação heterogênea considerada pode ser descrito abaixo, adaptado da literatura [40,42]:
  - (i) Difusão do reagente (C no banho e O no  $UO_2$ ) para a superfície,
  - (ii) Reação de interface:
    - (a) adsorção do reagente (C),
    - (b) reação propriamente dita,
    - (c) dessorção de produtos (CO, dissolução de U),
  - (iii) difusão de produtos da interface (U, CO),
  - (iv) remoção do produto gasoso do banho.
6. Mecanismos controladores de reação baseados em nucleação e crescimento de núcleos estão excluídos desta análise, uma vez que os produtos são U dissolvido e gás CO.

A literatura menciona uma série de equações cinéticas, tanto diferenciais como integrais, representando um ou mais destes mecanismos [39, 43, 44]. Dickison [45] compilou as equações desenvolvidas, apresentando suas deduções a partir do modelamento das reações e transferências de massa envolvidas de forma clara e coerente. A Tabela 4 aqui inserida mostra as reações aplicáveis ao mecanismo de reação delineado.

A compilação mais recente, resultado de um projeto cinético interlaboratorial em termoanálise [46], sugere que a equação geral de Sestak-Berggren acomodaria a maioria dos modelos cinéticos propostos:

$$d\alpha/dt = k.\alpha^m.(1-\alpha)^n.[-\ln(1-\alpha)]^p \quad (20)$$

Colocadas as bases para a análise cinética, o presente trabalho desenvolve a etapa de aplicação à reação de redução carbotérmica de  $UO_2$  em banho de Si. A metodologia adotada procura analisar os dados gerados durante as análises SIA forçada nas termobalanças acopladas com espectrômetro de massa de acordo com a sequência:

1. Construção de gráficos  $d\alpha/dt \times f(\alpha)$  para os 3 termos da eq.(20):  $f(\alpha) = \alpha$  ;  $f(\alpha) = (1-\alpha)$  ;  $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]$ .
2. Construção dos respectivos gráficos das funções acima segundo o método integral:  $g(\alpha) \times t$ .
3. Avaliação dos coeficientes de correlação, conduzindo a seleção de um modelo e mecanismo.
4. Determinação do denominado “tripé cinético” [46], a saber, energia de ativação, coeficiente pré-exponencial e a função descritiva do mecanismo.
5. Determinação da energia de ativação e mecanismos através do “jump method” [33, 47].
6. Determinação da energia de ativação através da evolução de gás CO.

Tabela 4. Modelos de reações controladoras pertinentes; compilado de [43-45].

$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Descrição
$(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Eq. de Jander; controle de difusão 3-D
$(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	Eq. Anti-Jander, difusão reversa 3-D
$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(3/2)(1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3})$	Eq. Broushtein-Ginstling, difusão 3-D
$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Eq. Valensi, difusão 2-D
$1/\alpha$	$\alpha^2/2$	Lei de difusão parabólica, difusão 1-D
$(1-\alpha)^{2/3} \quad (1/2, 1/3)$	$(2,3/2)3[1-(1-\alpha)^{1/3}] \quad (1/2, 2/3)$	Movimento de interface (contração) de simetria esférica, cilíndrica e plana
$3(1-\alpha)^{4/3}$	$(1/(1-\alpha)^{1/3})-1$	D10 contração de esfera sem controle de difusão na camada de cinza; ref. [45]
$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	Controle por reação de 1ª ordem
$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$	Controle por reação de 2ª ordem
$\alpha^m$	$\alpha^{1-m}/1-m$	1º termo da eq. de Sestak-Berggren (20)
$(1-\alpha)^n$	$(1-\alpha)^{1-n}/1-n$	2º termo da eq. de Sestak-Berggren (20)
$[-\ln(1-\alpha)]^p$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha-1 \quad p=-1$	3º termo da eq. de Sestak-Berggren (20)

O estudo cinético desenvolvido neste trabalho utiliza alguns recursos ou artifícios adicionais, na qualidade de critérios, no intuito de esclarecer os mecanismos e determinar parâmetros coerentes:

- (i) energias de ativação superiores a 700 kJ/mol não são razoáveis, sugerindo que a equação indicadora do mecanismo não é válida.

- (ii) A linearização obtida em todas as etapas de construção de gráficos com os dados cinéticos constitui em importante critério, capaz de orientar decisões quanto aos mecanismos válidos.
- (iii) Curvas de Arrhenius  $\ln k \times 1/T$  devem apresentar inclinações negativas; a inversão da inclinação indica que o mecanismo não é válido, mesmo quando a limitação (i) é respeitada.

Os recursos acima citados tem sido utilizados em diversos trabalhos de investigação cinética, em especial na linha de pesquisa da equipe de Sorensen. Dentre estes, destaca-se Bellon [48], que fez uso de todos os recursos citados em um estudo amplo, de cunho fundamental, cujo objetivo foi estabelecer novas equações descritoras dos mecanismos de sinterização de cerâmicas.

Não se pretende esgotar o assunto ou mesmo obter parâmetros cinéticos, como energias de ativação, de alta precisão. Antes, objetiva-se identificar o mecanismo controlador por meio das ferramentas mencionadas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Estudo da Redução Carbotérmica de $\text{UO}_2$ em Banhos Metálicos

#### 4.1.1. Investigação da Viabilidade do Processo – Estudo Exploratório

A tabela 5 apresenta os sistemas estudados preliminarmente.

As misturas entre os óxidos e a fonte de carbono foram homogeneizadas previamente em frascos com bolas de alumina sob álcool etílico PA por 3 horas, utilizando um misturador TURBULA. As suspensões retiradas eram secas em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 24 horas, sendo então desaglomeradas e peneiradas em malha  $100\mu\text{m}$ . As cargas assim preparadas sofreram ainda uma mistura mecânica simples com o pó de metal solvente, ou compactação uniaxial prévia. O teor de carbono foi adicionado em quantidade 10% acima da necessária pela estequiometria das reações, salvo nos casos especificamente mencionados.

Os experimentos foram conduzidos no sistema de análise térmica mencionado, adotando-se taxa de aquecimento de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1560\text{-}1670^\circ\text{C}$  (de acordo com a amostra ensaiada), onde eram estabelecidos patamares de 15 ou 30 min. As atmosferas empregadas foram argônio e  $\text{N}_2$ , ambos grau 99,999%, sob fluxo de  $200\text{mL}/\text{min}$ . O material dos cadinhos DTA é alumina. O resfriamento em  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  também foi registrado objetivando a determinação de fases formadas. As massas das amostras ensaiadas foram fixadas em cerca de 300 mg.

A conversão nominal da reação para as amostras ensaiadas, em termos de perdas de massa de CO, foi calculada em 7,7% para  $37\%(\text{UO}_2+\text{C})$  e 10,4% para  $50\%(\text{UO}_2+\text{C})$ .

A metodologia empregada envolveu a determinação dos seguintes parâmetros de processo ou modos de operação, em função do rendimento obtido:

1. Determinação do melhor agente redutor entre carbono grafite e amorfo.
2. Estudo da influência da composição da mistura reagente quanto ao teor de carbono em excesso ao estequiométrico e proporção de banho solvente.
3. Determinação da influência da temperatura e tempo de patamar.
4. Escolha do estado de agregação da mistura reagente: carga de pastilhas (pó compactado), mistura simples, etc.

5. Estudo da atmosfera: Ar inerte e N<sub>2</sub> reativo.
6. Investigação de banho solvente composto de silício metálico.

Tabela 5. Amostras preparadas – estudo de viabilidade (exploratório)

Amostra	Código	Composição
UO <sub>2</sub> +Cgraf.+Sn	37UCgrSn	37%(UO <sub>2</sub> +C)
UO <sub>2</sub> +Camorf.+Sn	37UCamSn	37% (UO <sub>2</sub> +C)
UO <sub>2</sub> +Camorf.+Sn	50UCamSn	50% (UO <sub>2</sub> +C)
Pastilha (UO <sub>2</sub> +Cam)+Sn	pUCamSn	50% (UO <sub>2</sub> +C)
UO <sub>2</sub> +Cam+Sn	37UCSn	37% (UO <sub>2</sub> +C)
UO <sub>2</sub> +Cam+Sn	50UCSn	50% (UO <sub>2</sub> +C)
UO <sub>2</sub> +Cam+Sn	50UCeSn	50%(UO <sub>2</sub> +C(50%excesso))
UO <sub>2</sub> +Cam+Si	50UCeSi	50%(UO <sub>2</sub> +C(50%excesso))

#### 4.1.2. Estudo dos Parâmetros de Processo

Estudos anteriores realizados em forno resistivo de grafite (ASTRO, Thermal Technology Inc.) demonstraram a viabilidade do processo de redução carbotérmica de UO<sub>2</sub> em banho de estanho fundido. Os experimentos foram conduzidos em cadinho de grafite, onde foram dispostas pastilhas de UO<sub>2</sub>+C+Sn compactadas sob carga de 250MPa em prensa uniaxial. As massas totais utilizadas situavam-se em torno de 12g. As temperaturas alcançadas situaram-se na faixa 1500 - 1650°C, durante 1 hora. A atmosfera foi estabelecida com fluxo de argônio, mantendo a pressão do sistema pouco acima da atmosférica (~0,15 atm). Avaliações metalográficas e por difração de raios-X apontaram a temperatura de 1530°C e 50% de excesso de carbono como as condições de maior rendimento.

Assume-se a seguinte reação de redução:



Onde Msolv pode ser Sn ou Si. A entalpia padrão da reação foi estimada em +55 kcal [49], ou seja, trata-se de uma reação endotérmica e, portanto, favorecida pela temperatura. Mesmo possuindo energia livre padrão positiva, a redução torna-se

possível devido à drástica diminuição da atividade do urânio quando em solução no banho de estanho. A Tabela 6 apresenta dados obtidos para as atividades de urânio em banho de estanho em duas temperaturas e concentrações de soluto [2]. Estão também discriminadas as atividades de urânio requeridas para a formação de carbeto segundo:

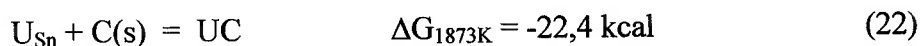


Tabela 6. Atividades de U em banho de Sn [2].

Temperatura (K)	%U/ $x_U$	$a_{\underline{U}_{Sn}}$	$a_U$ req. para UC
1800	9 / $4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$
	18 / $10^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$
1900	9 / $4,7 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$
	18 / $10^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$

A dissolução de U em banho de Sn causa um abaixamento da atividade do primeiro em 2 ou 3 ordens de grandeza em relação à fração molar estabelecida, mantendo-a abaixo daquela requerida para a formação de UC. Tal fato é resultado, em última análise, da forte interação entre os átomos de U e Sn no banho. Em geral, pode-se prever o tipo de comportamento descrito acima pela análise do diagrama de equilíbrio dos metais envolvidos. O diagrama U-Sn é mostrado na Figura 11, no qual observa-se a formação de um intermetálico de alto ponto de fusão, de fórmula  $USn_3$ . A refratariedade do intermetálico representa uma medida do quão forte é a interação entre os metais, a qual se mantém mesmo quando o sistema se encontra totalmente líquido. O ponto de fusão do intermetálico  $USn_3$  é de  $1350^\circ\text{C}$ , o que indica alta estabilidade. As temperaturas investigadas neste trabalho são da ordem de  $1600^\circ\text{C}$ , onde ainda é verificada uma forte interação atrativa entre os metais, conduzindo a um desvio fortemente negativo em relação a uma solução ideal.

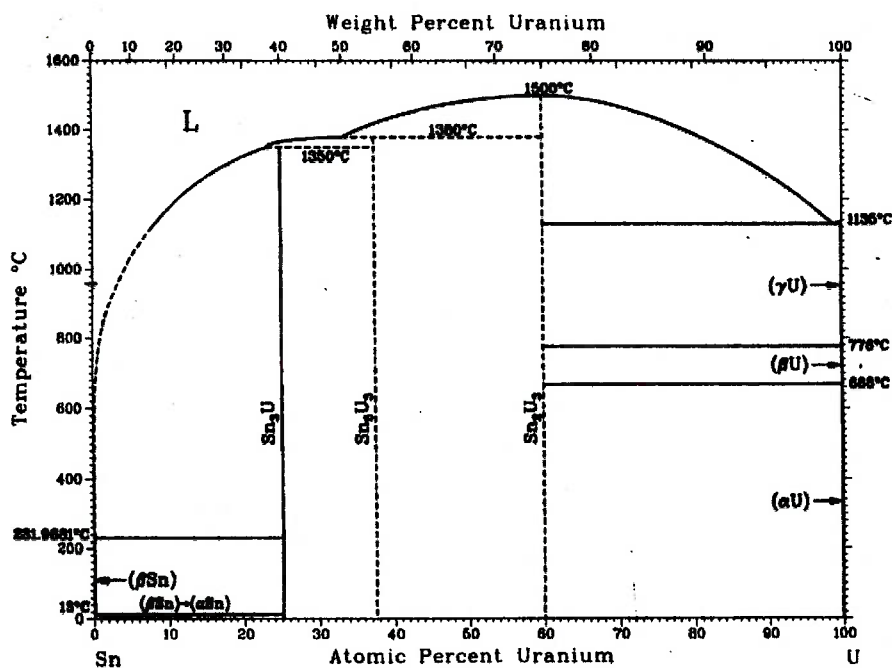


Figura 11. Diagrama de equilíbrio U-Sn [50].

A Figura 12 mostra um exemplo de curva termogravimétrica assinalada para a amostra 37UCgrSn, com a correspondente rampa de aquecimento.

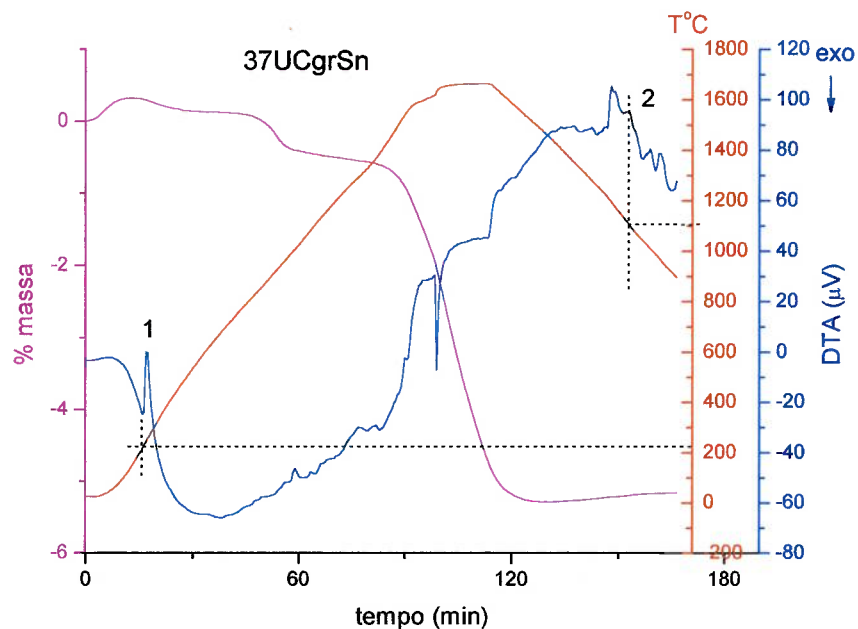


Figura 12. Termograma típico de redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$  em banho de Sn: picos 1 (endo) e 2 (exo) correspondem à fusão de Sn e solidificação da liga U-Sn.



A Figura 13 mostra uma comparação entre curvas termogravimétricas para as misturas  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Sn}$  sob argônio. Os experimentos foram compilados tendo como eixo das abscissas a temperatura. Desta forma, as linhas verticais presentes na extremidade direita das curvas correspondem às perdas de massa durante as isotermas. Observam-se três perdas de massa em todas as curvas: 450°C, 600°C e o início da reação de redução a partir de 1400°C. As duas primeiras perdas de massa são atribuídas à redução  $\text{UO}_{2,24} \rightarrow \text{UO}_{2,00}$ <sup>(\*)</sup> devido ao ambiente redutor imposto pela presença de carbono. A perda de massa durante a redução em alta temperatura é atribuída à saída de CO segundo a reação (21). Portanto, o critério de avaliação quanto ao rendimento da redução é a maior perda de massa.

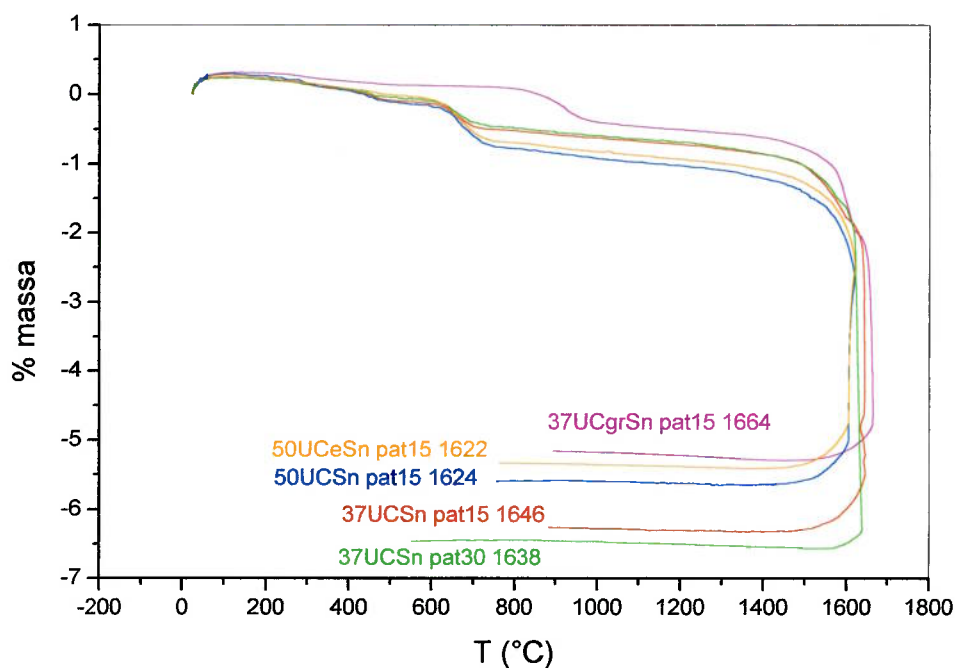


Figura 13. Comparação entre curvas termogravimétricas para  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Sn}$ ; amostras: vide Tab. 5; pat15: patamar de 15 min; 1624: temperatura de patamar.

A mistura contendo o redutor carbono grafite apresentou a pior conversão, ocorrendo também um atraso na redução inicial a  $\text{UO}_{2,00}$  para além de 800°C (Fig.

<sup>(\*)</sup> O pó de  $\text{UO}_2$  empregado sofreu oxidação no armazenamento, aumentando a relação O/U para 2,24.

13, curva “37UCgrSn pat15 1664”). Esse resultado indica que o carbono amorfo é um redutor mais eficiente que o grafite, fato este corroborado pela medida do BET:  $51 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $C_{\text{am}}$  contra apenas  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $C_{\text{gr}}$ .

Segundo os resultados mostrados na Figura 13, as maiores conversões foram obtidas para as amostras contendo 37% em massa da mistura reagente  $\text{UO}_2 + C_{\text{am}}$  (curvas “37UCSn...”, correspondendo a 30% em massa nominal de U em Sn). Aparentemente, para maiores concentrações de  $\text{UO}_2 + C_{\text{am}}$ , a atividade do U dissolvido no Sn torna-se limitante antecipadamente em razão da menor disponibilidade de banho.

Outro parâmetro estudado, a quantidade de C acima do necessário pela estequiometria da reação, indicou um efeito prejudicial para 50% de excesso contra 10% excesso (Fig. 13, curva “50UCeSn...”). O pior rendimento para um maior teor de redutor pode ser explicado pelo menor número de contatos  $\text{UO}_2 - \text{C}$  em relação à composição próxima à estequiométrica. Este resultado, embora contrariando dados anteriores obtidos em forno de grafite, é mais confiável devido a um melhor controle obtido pela balança termogravimétrica.

A maior conversão para um maior tempo de patamar é claramente visualizada pela Figura 13: comparação entre as curvas “37UCSn pat15” e “37UCSn pat30”, sendo os últimos dígitos referentes aos tempos em minutos dos patamares em alta temperatura. Entretanto, o pequeno aumento na perda de massa indica que 15 minutos levaram a reação para uma quase conversão total ou, alternativamente, para uma condição desfavorável pela termodinâmica, ou seja, um alto teor de U dissolvido no Sn, elevando a  $a_{\text{USn}}$ , mesmo que localmente. Segundo os princípios do processo delineados em 2.1., a atividade do metal reduzido em solução no banho deve manter-se baixa de forma a deslocar a reação no sentido da redução. Um aumento do teor de U no banho no decorrer do processo leva, invariavelmente, a um aumento de sua atividade, o que pode causar a suspensão da reação de redução.

A Figura 14 permite comparar os ensaios em diferentes temperaturas finais de reação. Todas as amostras foram aquecidas sob taxa de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , o que significa que atingiram o patamar de alta temperatura nas imediações do 100<sup>o</sup> minuto de análise. As diferentes temperaturas finais estão assinaladas sobre as curvas. Também está

representada a perda de massa de estanho puro, ou seja, referente apenas à evaporação, a qual foi avaliada em cerca de 1% para a mesma massa empregada. O rendimento é mais elevado com o aumento da temperatura de patamar:  $\Delta m = -8,5\%$  em  $1672^\circ\text{C}$  (curva “50UCSn pat15 1672”) contra  $-5,5\%$  em  $1624^\circ\text{C}$  (curva “50UCSn pat15 1624”). Nesse caso, deve-se considerar também o aumento da pressão de vapor ou taxa de evaporação do banho de Sn, que certamente contribui para a perda de massa. Portanto, o aumento de rendimento com a temperatura deve ser inferior aos aparentes 3% calculados pela diferença de perdas de massa finais entre as duas curvas.

A compactação da mistura  $\text{UO}_2+\text{C}$  em forma de pastilha resultou em baixo rendimento (fig. 14, curva “pUCamSn pat15 1624”). A explicação possivelmente reside uma vez mais na diminuição da superfície de contato, mas agora entre a mistura ( $\text{UO}_2+\text{C}$ ) e o banho de Sn. O exame do material do cadinho após a reação evidenciou que o banho não dissolveu a pastilha, ou ainda, que o metal líquido não percolou com eficiência através da mesma.

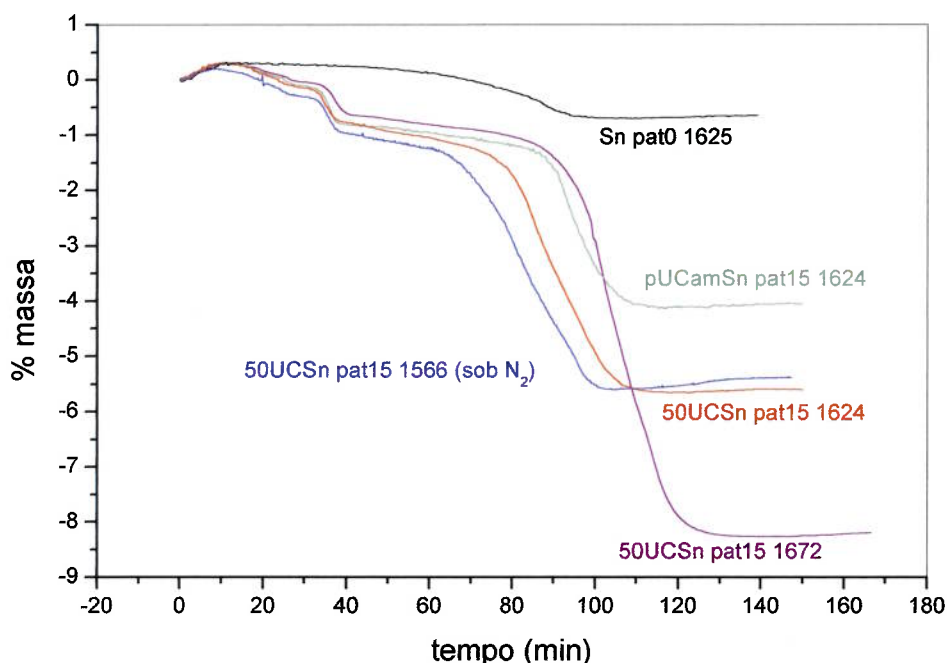
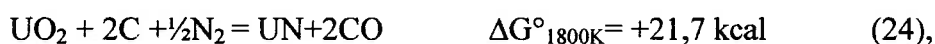
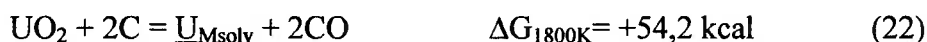


Figura 14. Comparação entre curvas termogravimétricas para  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Sn}$  em diferentes temperaturas finais de reação, atmosferas e formas de agregação.

A Figura 14 mostra ainda o resultado obtido substituindo-se a atmosfera de argônio por nitrogênio. Observa-se que a perda de massa atinge valores compatíveis com as demais ( $\Delta m = -5,5\%$ ) mas em uma temperatura inferior:  $1566^\circ\text{C}$ . A perda de massa decorrente da reação se inicia em temperatura mais baixa, indicando que o fluxo de gás  $\text{N}_2$  favorece a redução. De fato, considerando as seguintes reações a  $1800\text{K}$ :



conclui-se que a energia livre padrão da reação (24) é menos positiva, podendo ser deslocada para o sentido desejado com maior facilidade. Tem-se ainda que:

$$\Delta G^\circ_{1800\text{K}} = -RT \ln P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{N}_2}^{1/2} = -RT \ln P_{\text{CO}}^2 \quad \text{pois } P_{\text{N}_2} = 1 \text{ atm} \quad (25)$$

$$P_{\text{CO}} = 0,05 \text{ atm} \quad (26)$$

A  $P_{\text{CO}}$  efetiva deve ser inferior a  $0,05 \text{ atm}$ , o que, no presente caso, é obtida pelo arraste proveniente do fluxo de nitrogênio pelo entorno do cadinho. O mesmo cálculo com atmosfera de argônio, supondo  $a_{\underline{\text{U}}} = 6 \cdot 10^{-4}$  [2], indica  $P_{\text{CO}} = 0,02 \text{ atm}$  a  $1800\text{K}$ . Tal resultado indica que a reação de redução é deslocada com maior dificuldade sob argônio.

A faixa de perdas de massa obtidas nas melhores condições, descontadas as perdas relativas à evaporação de Sn, atingem  $4,5$  a  $5,5\%$  para  $50\%(\text{UO}_2 + \text{C})$  ( $\eta_{\text{nom.}} = 10,4\%$ ) e  $37\%(\text{UO}_2 + \text{C})$  ( $\eta_{\text{nom.}} = 7,7\%$ ), respectivamente. Com relação à condição ensaiada sob  $\text{N}_2$ , a perda de massa nominal é  $6,95\%$  para  $50\%(\text{UO}_2 + \text{C})$ , segundo a reação (24), enquanto que a perda medida foi de  $5,5\%$ . Neste caso, pode-se desprezar totalmente o efeito da evaporação de Sn devido à menor temperatura. Conclui-se que o rendimento com atmosfera de  $\text{N}_2$  se aproxima mais do rendimento teórico devido à formação de nitretos estáveis.

O estudo do emprego de banho solvente de silício metálico foi encorajado na medida que o urânio forma intermetálicos muito estáveis com o silício, aliada ao aspecto de interesse econômico com relação aos combustíveis nucleares tipo cermets U-Si. O diagrama de equilíbrio Si-U, mostrado na Figura 15, apresenta uma série de compostos intermetálicos de alto ponto de fusão, sendo portanto potencialmente

adequado para o processo em estudo. O teor de  $50\%(\text{UO}_2+\text{C})+50\%\text{Si}$  corresponde a cerca de 39% de U metálico no banho, caso haja conversão total, recaindo à esquerda do eutético rico em Si a  $1315^\circ\text{C}$ . O termograma (TG) e a curva termoanalítica diferencial (DTA) é mostrada para o sistema  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Si}$  na Figura 16, para as mesmas condições de aquecimento das amostras anteriores, com patamar de 15min. Pode-se observar altas conversões através da perda de massa TG. O primeiro pico DTA, endotérmico, de  $-40\mu\text{V}$  até cerca de  $+40\mu\text{V}$ , corresponde à fusão do silício. Durante o resfriamento, ocorrem 2 picos exotérmicos de solidificação, indicando uma sequência eutética. O ponto de solidificação extrapolado da segunda fase durante o resfriamento após a reação ( $1315,8^\circ\text{C}$ ), indicado pelas tangentes pontilhadas (fig.16), é praticamente idêntico à temperatura do eutético Si +  $\text{USi}_3$  do diagrama de equilíbrio Si-U ( $1315^\circ\text{C}$ ). Tal fato indica que o urânio metálico se encontrava em solução no Si líquido ao final do patamar de alta temperatura ( $1620^\circ\text{C}$ ), proveniente da redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$ .

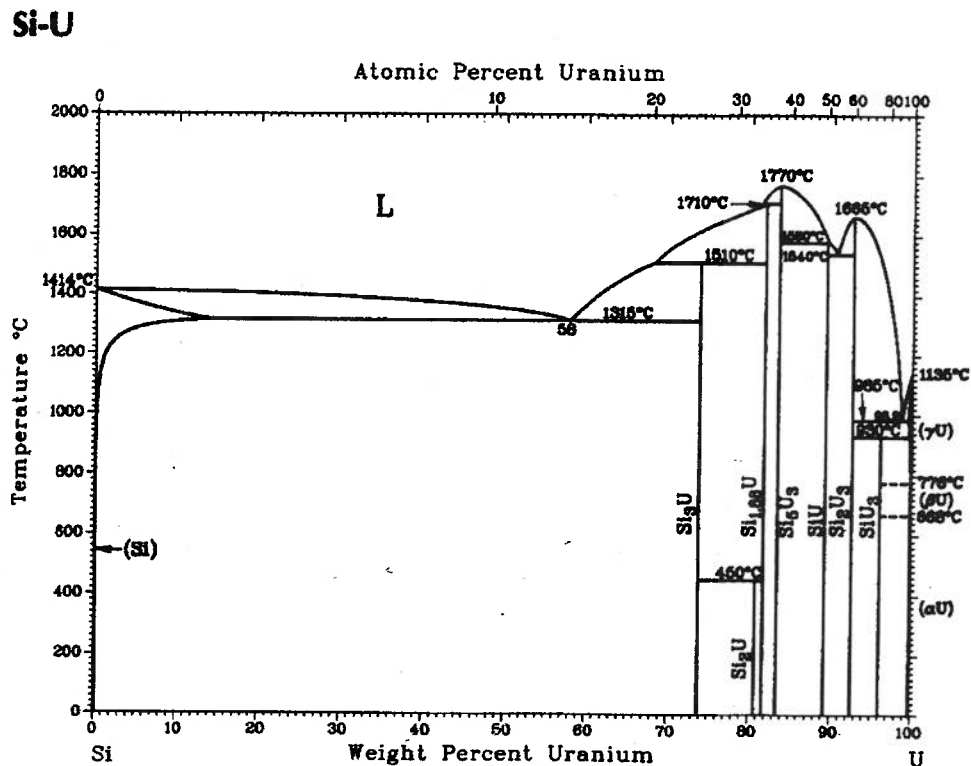


Figura 15. Diagrama de equilíbrio Si-U [50].

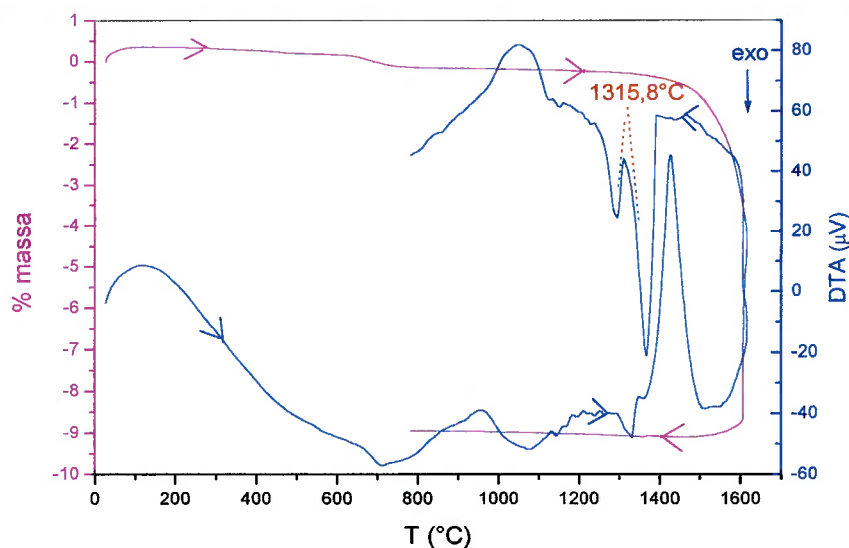


Figura 16. Curvas TG-DTA para o sistema  $\text{UO}_2+\text{C}+50\%\text{Si}$ ; as setas indicam o sentido do aquecimento e posterior resfriamento; pico DTA endotérmico de fusão (Si) e 2 picos exotérmicos de solidificação (eutético Si +  $\text{USi}_3$ ).

#### 4.1.3. Caracterização dos Produtos Reagidos

Os cadinhos contendo o material reagido foram cortados e caracterizados quanto à microestrutura e compostos presentes por difração de raios-X. Algumas amostras foram analisadas via MEV equipado com EDS semiquantitativo.

O procedimento de preparação de amostras metalográficas inclui o embutimento em resina de cura a frio, desbaste em lixas de SiC de grana 320 até 600 e polimento com pasta de diamante 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Durante todo o processo de preparação, empregou-se lubrificantes a base de óleos isentos de água, objetivando evitar a oxidação dos constituintes da liga. Verificou-se que esses sistemas estudados, contendo urânio metálico, não necessitam de ataque químico para revelar os constituintes, uma vez que, após a preparação, já mostram um contraste excelente entre as fases. A Figura 17 mostra o aspecto da microestrutura das ligas obtidas para o sistema  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Sn}$ . O intermetálico foi identificado como  $\text{USn}_3$ , segundo a difração de raios-X. Outros compostos identificados, além do Sn metálico, foram UC,  $\text{UC}_2$  e  $\text{UO}_2$  residual. A composição do intermetálico foi também verificada por EDS, resultando em 37%U-63%Sn, correspondendo à proporção molar de U:Sn = 1:3,4. Não obstante a imprecisão do resultado, o intermetálico trata-se de  $\text{USn}_3$ ,

precipitado a partir de U dissolvido em banho de Sn, resfriado segundo o diagrama de equilíbrio U-Sn (fig.11). Desta feita, pode-se afirmar que o urânio metálico dissolvido originou-se a partir da redução carbotérmica.

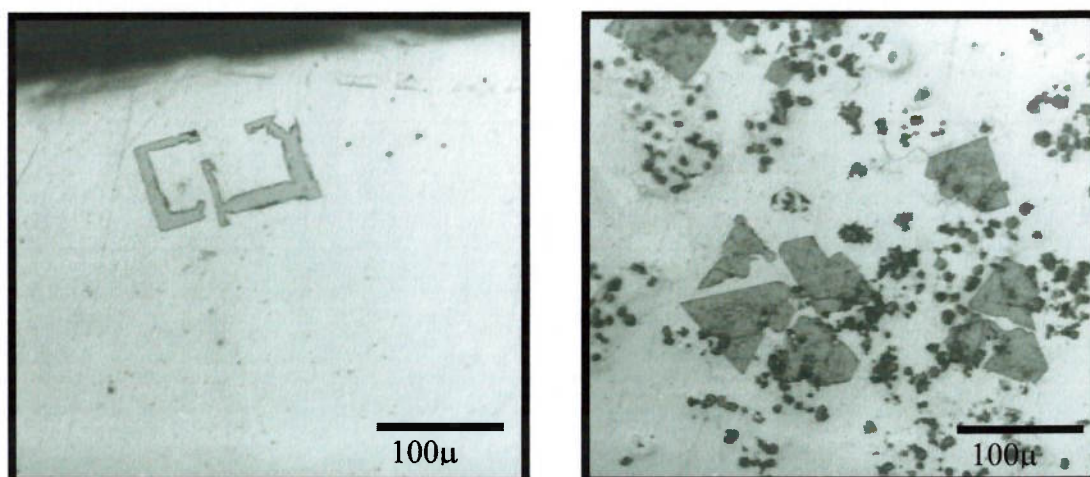


Figura 17. Aspectos adotados pelo intermetálico no sistema U-Sn.

A figura 18 mostra o aspecto da microestrutura do sistema  $\text{UO}_2\text{-C-Sn}$  reagido sob  $\text{N}_2$ .

Para o produto da reação sob  $\text{N}_2$ , a difração de raios-X determinou as fases presentes como:  $\text{UN}_2$ ,  $\text{U}_2\text{N}_3$ ,  $\text{UO}_2$  residual. Aparentemente o mononitreto UN foi decomposto durante o resfriamento após a reação carbonitrotérmica, fornecendo  $\text{UN}_2$  e  $\text{U}_2\text{N}_3$ . A decomposição do UN é previsto na literatura [5] quando do resfriamento sob atmosfera de alta pressão parcial de  $\text{N}_2$ . A correspondente microestrutura mostra precipitados finos em matriz de Sn e algumas dendritas alongadas. Embora detectado por difração de raios-X, o constituinte microestrutural referente ao  $\text{UO}_2$  residual não foi determinado pelo MEV com EDAX, indicando que está escassamente presente devido à alta conversão obtida na reação.



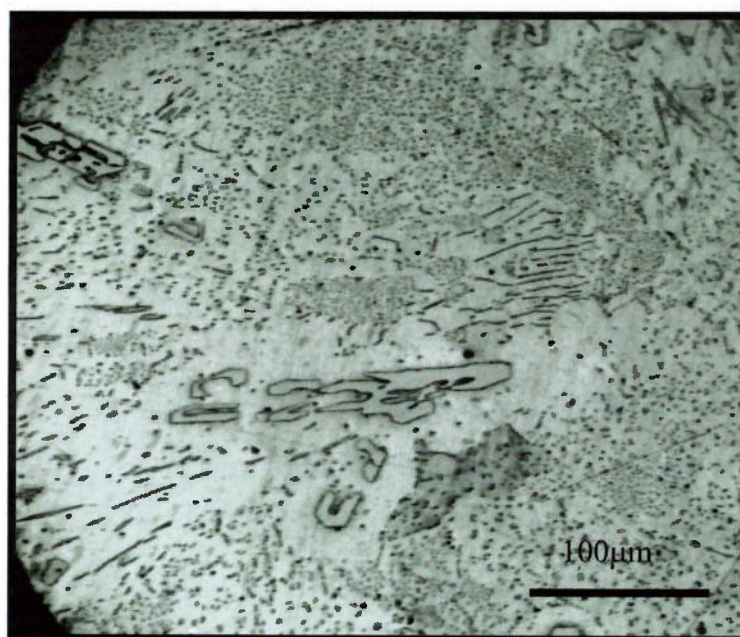


Figura 18. Microestrutura do sistema  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Sn}$  sob  $\text{N}_2$  (esquerda) e  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Si}$  sob argônio (direita).

A Figura 19 mostra o sistema  $\text{UO}_2-\text{C}-\text{Si}$  após a reação sob argônio. As fases identificadas foram Si,  $\text{USi}_3$ ,  $\text{USi}_2$  e SiC. A ausência de  $\text{UO}_2$  residual é condizente com a elevada conversão obtida neste sistema. O constituinte intermetálico cinza-claro é rico em U, sendo então considerado como um siliceto de urânio. A análise via EDS desta fase resultou em teores de Si = 32,5% e U = 67,5%, correspondendo a 80,3 moles%Si contra 19,7 moles%U, o que induz à fórmula  $\text{USi}_4$ . Como a fase apontada no diagrama de equilíbrio Si-U (fig.15) e detectada pela difração de raios-X é  $\text{USi}_3$ , acredita-se que Si não ligado esteja presente, compondo o eutético  $\text{USi}_3+\text{Si}$ . As diversas trincas observadas no constituinte eutético é uma indicação da fragilidade mecânica das fases presentes, característica esta comum entre os intermetálicos.



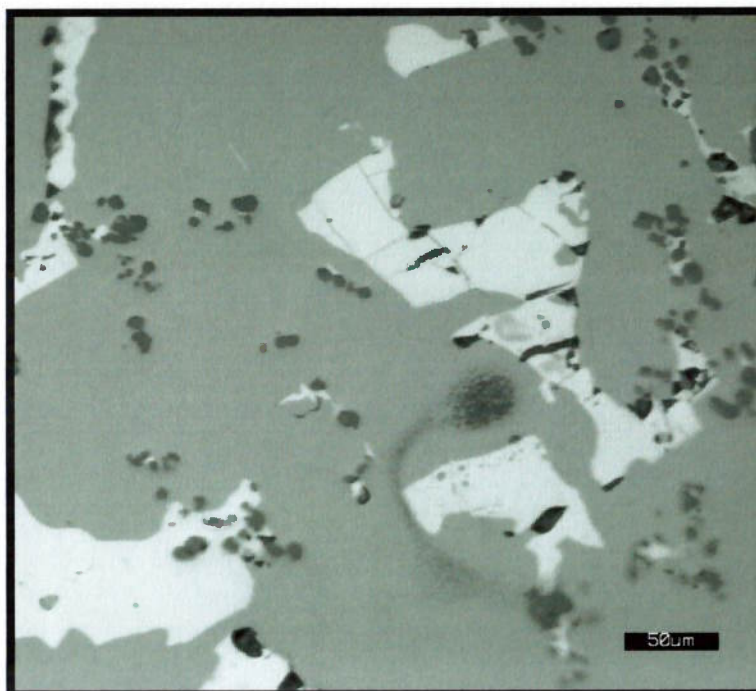


Figura 19. Microestrutura do sistema  $UO_2+C+Si$  reagido sob argônio.

A quantificação do teor de urânio efetivamente em solução na liga de Sn pode ser medida através de um ensaio DSC subsequente à reação, utilizando parte do produto reagido. O ensaio consiste de um aquecimento até  $1400^{\circ}C$ , seguido de um resfriamento, no qual deve solidificar antecipadamente o composto  $USn_3$ , segundo o diagrama de equilíbrio U-Sn. Entretanto, não foi possível observar o pico de solidificação exotérmico do intermetálico  $USn_3$  formado, mas sim uma série de picos ou franjas na faixa de temperaturas  $1100-600^{\circ}C$ . Isto sugere que a amostra não atingiu homogeneidade suficiente e que o urânio está em solução no estanho em teores na faixa 1-10 % em massa. Como constatado experimentalmente em estudos anteriores em forno de grafite (ASTRO), a falta de agitação do banho causa dificuldades quanto a complementação da reação de redução, provocando o esgotamento dos reagentes em alguns pontos da mistura. Referente aos estudos anteriores, a Figura 20 mostra que os compostos intermetálicos formam-se a partir de partículas remanescentes no banho, permanecendo ao redor das mesmas.

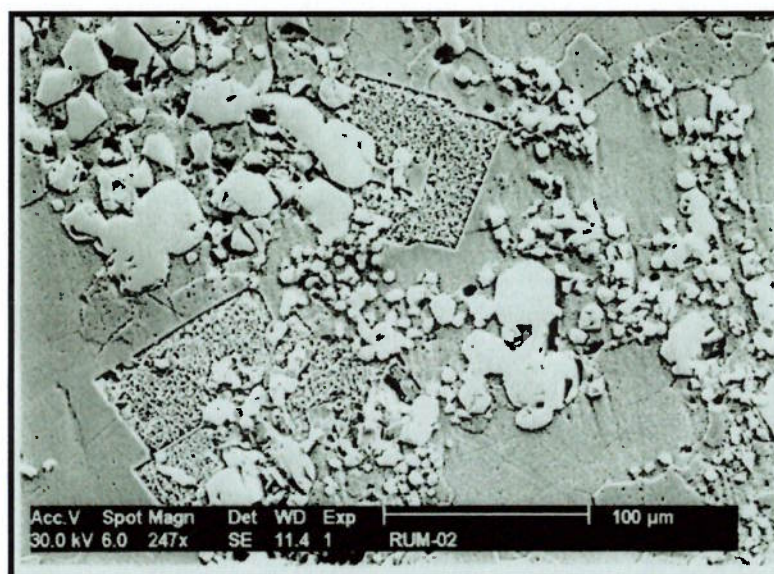


Figura 20. Liga solidificada a partir da redução de  $\text{UO}_2$  com C em banho de Sn: partículas de  $\text{UO}_2$  parcialmente reagidas das quais o intermetálico  $\text{USn}_3$  é precipitado em formato poligonal.

Finalizando os estudos iniciais do sistema  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{M}_{\text{solv}}$ , construiu-se um gráfico de taxa de perda de massa em percentagem por minuto versus tempo e temperatura (Figura 21). A condição de 37%( $\text{UO}_2+\text{C}$ ) oferece a maior velocidade de reação em banhos de Sn. Por sua vez, a reação conduzida sob  $\text{N}_2$  inicia-se em menores temperaturas, permanecendo por mais tempo em taxas de redução elevadas. Neste caso, a taxa de perda de massa não foi mais elevada devido a absorção de nitrogênio pelo banho para a formação de nitretos. Quanto ao banho de Si (amostra 50UCeSi), observa-se que a taxa de reação é superior em mais de 100% que nos casos anteriores, indicando que este banho favorece sobremaneira a reação devido à alta estabilidade termodinâmica dos silicetos de urânio. Demonstra-se também através do gráfico que a contribuição da evaporação de estanho na perda de massa é bastante reduzida (curva “Sn pat0 1625”).

Segundo a literatura [1-4,18], a separação do urânio da liga Sn-U pode ser conduzida pela adição de Mg metálico à carga após a mistura. O Mg líquido rejeita U devido à solubilidade mútua nula, causando a formação de 2 fases líquidas: liga Sn-Mg, que flota devido à baixa densidade, e U, pesado, que precipita. Resfriando

abaixo da temperatura de solidificação do U metálico ( $1132^{\circ}\text{C}$ ), pode-se vaziar a liga flotante Sn-Mg ainda líquida, recuperando o botão de U.

De acordo com o mesmo conjunto de trabalhos, para a condição sob nitrogênio, a liga Sn-U é obtida a partir da decomposição de UN disperso no banho pela simples redução da pressão parcial de  $\text{N}_2$ , através de vácuo ou fluxo de atmosfera inerte, acima de  $1500^{\circ}\text{C}$ . A separação Sn-U com Mg seguiria então os procedimentos descritos acima.

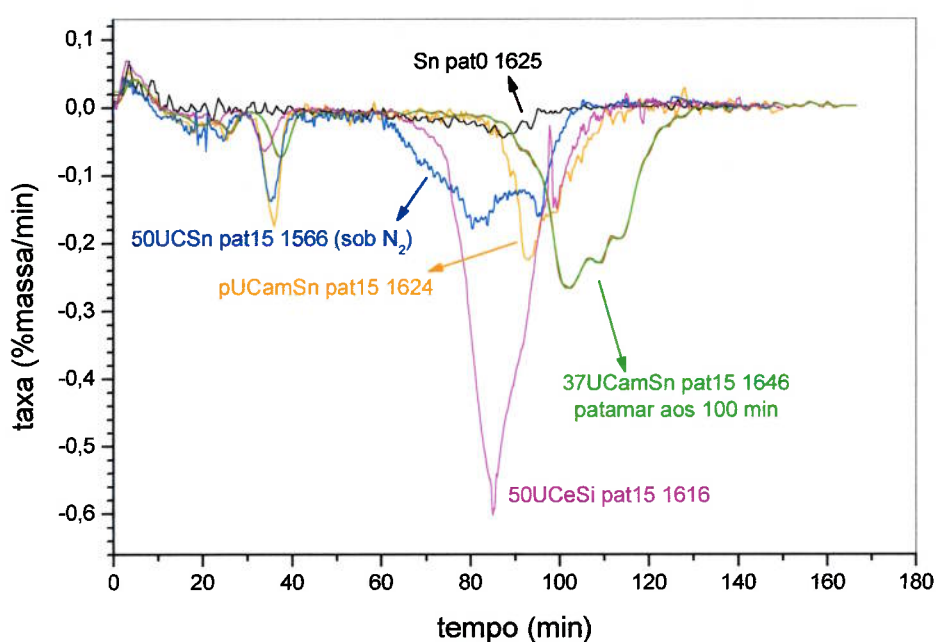


Figura 21. Taxas de redução carbotérmica nas amostras estudadas em função do tempo, em % de perda de massa por minuto; a redução em banho de Si (curva “50UCeSi pat15 1616”) apresenta a maior velocidade de redução (máximo 0,6%/min).

## 4.2. Estudo da Redução de $\text{UO}_2$ em Banhos de Silício

### 4.2.1. Termodinâmica de Redução

O sistema  $\text{UO}_2\text{-C-Si}$  é complexo, uma vez que todos os componentes podem reagir entre si. A Figura 22 mostra o diagrama de Ellingham das possíveis reações envolvidas:

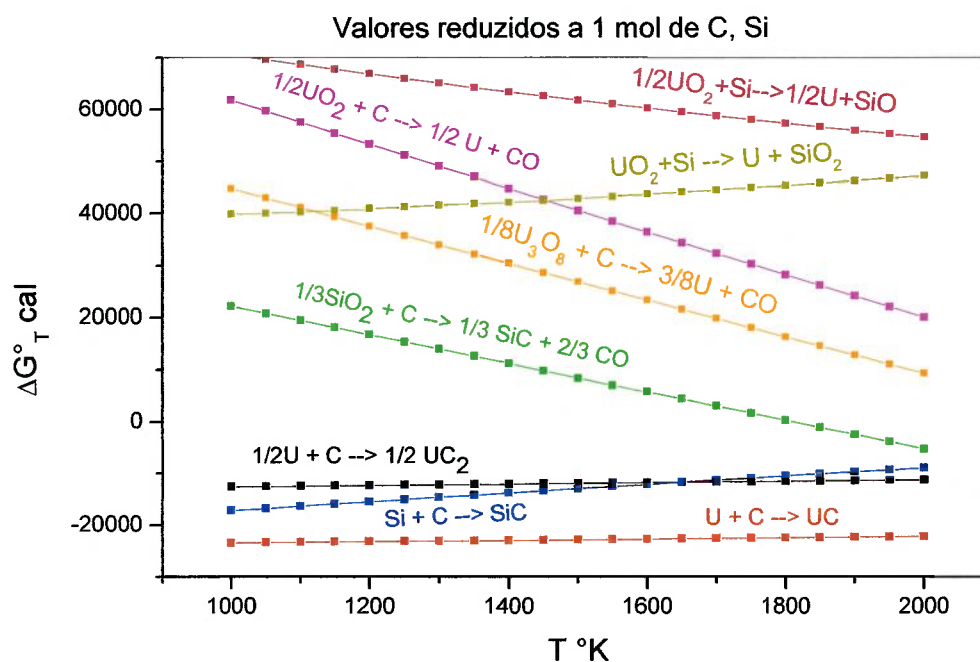
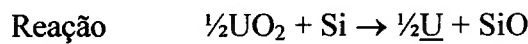


Figura 22. Diagrama de Ellingham  $\Delta G^{\circ}_T \times T$  das possíveis reações presentes [49].

Observa-se que as reações favoráveis ( $\Delta G^{\circ}_T$  negativo) são referentes à formação dos carbeto de urânio e SiC. Em altas temperaturas, a formação do carbeto de silício SiC a partir de  $\text{SiO}_2$  e C também é favorecida. Uma vez que o diagrama acima considera atividades unitárias de reagentes e produtos, a energia livre das reações pode ser alterada através do abaixamento da atividade de U pela formação de intermetálico estável na liga U-Si. Assim, a curva de redução de  $\text{UO}_2$  pelo C será deslocada para energias livre mais negativas, enquanto as curvas de formação de carbeto (preta e vermelha) deslocar-se-ão para valores menos negativos. A curva de redução de  $\text{UO}_2$  pelo Si é, da mesma forma, favorecida, muito embora em menor grau para maiores temperaturas, devido a sua inclinação positiva. Por outro lado, a

redução silicotérmica de  $\text{UO}_2$  com formação de  $\text{SiO}$ , embora desfavorável em condições padrões, pode sofrer deslocamento para energias livres negativas não só pelo abaixamento da atividade de U dissolvido, mas também pela redução da pressão parcial de  $\text{SiO}$ , que é um óxido volátil. Supondo  $T = 1800\text{K}$ ,  $a_{\text{U}} = 10^{-4}$ :

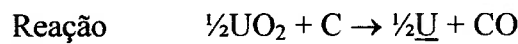
$$\Delta G_{1800} = \Delta G^\circ_{1800} + RT \ln Q \quad (25)$$



$$\Delta G_{1800} = \Delta G^\circ_{1800} + R.1800 \ln P_{\text{SiO}}.a_{\text{U}}^{1/2} \quad (26)$$

supondo ainda  $P_{\text{SiO}} = 10^{-2}$  atm, tem-se:

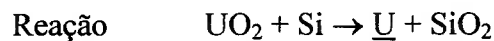
$$\Delta G_{1800} = 57230 + 1,987.1800 \ln 10^{-2}.10^{-2} = + 24288 \text{ cal} \quad (27)$$



$$\Delta G_{1800} = \Delta G^\circ_{1800} + R.1800 \ln P_{\text{CO}}.a_{\text{U}}^{1/2} \quad (28)$$

com  $P_{\text{CO}} = 10^{-2}$  atm, resulta:

$$\Delta G_{1800} = 28258 + 1,987.1800 \ln 10^{-2}.10^{-2} = - 4684 \text{ cal} \quad (29)$$



$$\Delta G_{1800} = \Delta G^\circ_{1800} + R.1800 \ln a_{\text{U}} \quad (30)$$

pois  $\text{SiO}_2$  é fase pura, de atividade unitária; vem:

$$\Delta G_{1800} = 45296 + 1,987.1800 \ln 10^{-4} = + 12354 \text{ cal} \quad (31)$$

Os cálculos termodinâmicos demonstram que a redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$  é a mais favorecida pelas condições reinantes durante o processo, resultando em energia livre negativa. Para as mesmas condições, o cálculo da energia livre de formação do carbeto mais estável, UC, obtêm-se:



$$\Delta G_{1800} = \Delta G^\circ_{1800} + R.1800 \ln 1/a_{\text{U}}$$

pois C e UC são fases puras,

$$\Delta G_{1800} = -22440 + 1,987.1800 \ln 1/10^{-4} = + 10502 \text{ cal} \quad (33)$$

Ou seja, a formação do monocarbeto passa a ser desfavorável termodinamicamente, ou então a decomposição do carbeto é o processo espontâneo. Salienta-se que os valores assumidos a nível hipotético para  $a_U$  e  $P_{CO,SiO}$  são bastante razoáveis. A atividade de U dissolvido em estanho foi determinada em cerca de  $5 \cdot 10^{-4}$  a 1800K (Tab. 6). Um valor ainda menor é esperado para o banho de Si, já que os intermetálicos U-Si possuem pontos de fusão mais elevados que os compostos análogos com estanho. O valor  $10^{-2}$  atm corresponde a uma pressão parcial efetiva de produto gasoso de 7,6torr, razoável frente ao arraste causado pelo fluxo contínuo de argônio durante os experimentos.

Vale notar que o sistema pode assumir outras rotas de reação. Assim, a reação (30) pode ser acoplada com a formação de SiO via SiC:



Esta reação possui energia livre negativa,  $\Delta G^\circ_{1800} = -128864$  cal, podendo causar forte deslocamento para a formação dos produtos na redução silicotérmica de  $UO_2$  (reação (30)).

#### 4.2.2. Ensaios em TG-DTA-MS

As amostras reagentes foram preparadas por mistura a seco durante 3 horas em homogeneizador tipo Turbula. As composições estudadas foram aquelas estequiométrica quanto à reação  $UO_2 + C$ , acrescentado o silício para obter-se ligas 70Si-30U e 50Si-50U.

Os ensaios de redução foram conduzidos em sistema de análise térmica simultâneo (TGA-DTA: termogravimetria e análise térmica diferencial), sendo os gases emanados analisados por espectrometria de massa (MS). O espectrômetro de massa foi calibrado com ar atmosférico, descontados os sinais de gás residual presente no sistema. Procedendo desta forma, os sinais de corrente são convertidos em percentagens volumétricas de cada gás presente no sistema:  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$ . Dentre estes, os produtos gasosos  $CO$  e  $CO_2$  são os mais importantes quanto ao acompanhamento da redução carbotérmica. Os cadinhos utilizados foram alumina, grafite e tungstênio, permanecendo o cadinho de referência vazio. O suporte porta-amostras possui termopares de W-Re de forma a suportar o ambiente



extremamente agressivo da redução, contendo vapores metálicos. Um fluxo de gás inerte (argônio 99,999%vol, 150 ml/min) foi estabelecido no decorrer das análises, objetivando deslocar a reação de redução e proteger a balança analítica. As taxas de aquecimento foram de 10°C/min, registrando-se também o resfriamento de modo a detectar os pontos de solidificação das fases formadas.

Uma análise típica de redução carbotérmica de  $UO_2$  é mostrada na Figura 23. Pode-se inferir, através do termograma, quais as fases desenvolvidas pela reação de redução.

- I. Redução de  $UO_{2+x}$  a  $UO_{2,00}$  devido ao ambiente redutor propiciado pela presença de carbono, evidenciado pela evolução de  $CO_2$ : faixa 550 – 700°C.
- II. Início tênue da redução a 1200°C, confirmado pelo aumento súbito do teor de CO.
- III. Aceleração da taxa de redução (perda de massa) após a fusão do silício a 1395°C, evidenciada pelo grande aumento de CO evoluído. A entalpia global da reação de redução registrada é endotérmica. Ocorre uma evolução de traços de hidrogênio residual originário da redução do TCAU em leito fluidizado.
- IV. Prosseguimento da redução durante o patamar de 1680°C: perda de massa relativa à redução por si só (evolução de CO) aliada à evaporação do Si e possível formação de SiO volátil.
- V. Resfriamento da liga onde detectam-se os picos exotérmicos de solidificação da liga eutética formada em 1335 e 1269°C: Si primário +  $USi_3$ .

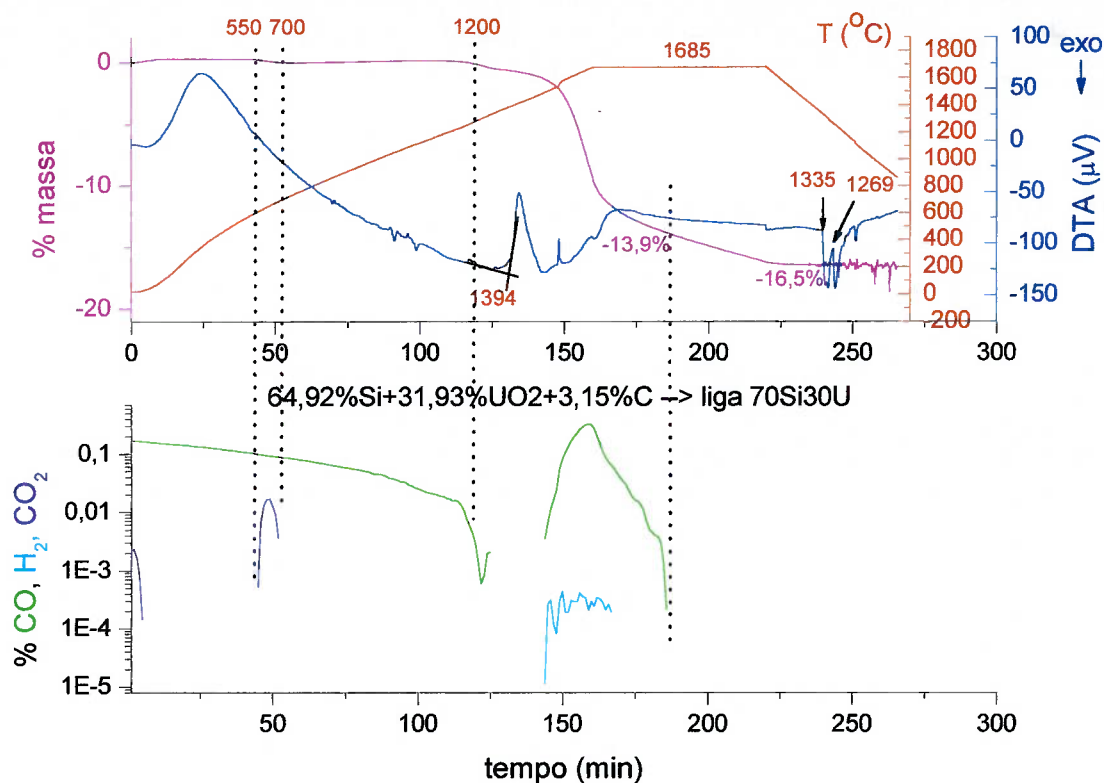


Figura 23. Experimento típico de redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$  em banho de silício, conduzido em balança termogravimétrica com DTA simultâneo e espectrômetro de massa; cadinho de alumina; observam-se 2 picos DTA de solidificação referentes à liga eutética formada.

É importante discutir-se o papel da perda do silício durante o patamar. Enquanto ocorre evolução de  $\text{CO}$ , a redução é a maior responsável pela perda de massa observada. A redução de  $\text{UO}_2$  pode se dar diretamente com o  $\text{C}$  formando  $\text{CO}$ , ao lado de outros mecanismos, como o acoplamento das reações (30) e (34), onde o  $\text{Si}$  atua como redutor, produzindo  $\text{CO} + \text{SiO}$ . A partir do esgotamento do teor de  $\text{CO}$  na atmosfera, ocorrem perdas de  $\text{Si}$  através da evaporação do metal ou pela possível formação de  $\text{SiO}$  volátil pela interação do  $\text{Si}$  com o material do cadinho ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Assim sendo, a curva de perda de massa passa a ser linear, uma vez que a temperatura é constante e, por conseguinte, a taxa de evaporação.

A perda de massa na redução foi assinalada em  $-13,9\%$  (ponto de esgotamento de  $\text{CO}$ ) e a perda de massa total em  $-16,5\%$ . A perda de massa nominal na redução é



de 7,5% para a relação estequiométrica O/U = 2,30. Perdas superiores à conversão esperada indicam que ocorrem perdas de Si, seja através do óxido volátil SiO, seja pela própria evaporação do Si. A perda de Si foi calculada em 9,9% durante a redução (esgotamento de CO) e 13,9% total, em relação à massa inicial de Si (6,4 e 9% da massa total, respectivamente).

Outro aspecto que deve ser analisado é a redução inicial do  $\text{UO}_2$ . A redução de  $\text{UO}_2$  em atmosfera de  $\text{H}_2$  através das técnicas TG/DTA + MS e dilatometria tem sido estudada [51]. Os resultados são mostrados na Figura 24, onde se observa que o óxido sofre 2 etapas de redução, associadas à liberação de  $\text{H}_2\text{O}$ . A segunda etapa de redução é exotérmica, encerrando-se a  $500^\circ\text{C}$ . A faixa de temperaturas onde o processo ocorre estende-se de  $60$  a  $560^\circ\text{C}$ , sendo portanto antecipada em relação à presente redução carbotérmica. A grande mobilidade e difusividade do gás hidrogênio, comparado ao carbono, dá razão a este comportamento. É interessante notar o aparecimento de traços de  $\text{O}_2$ , resultado do equilíbrio  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ .

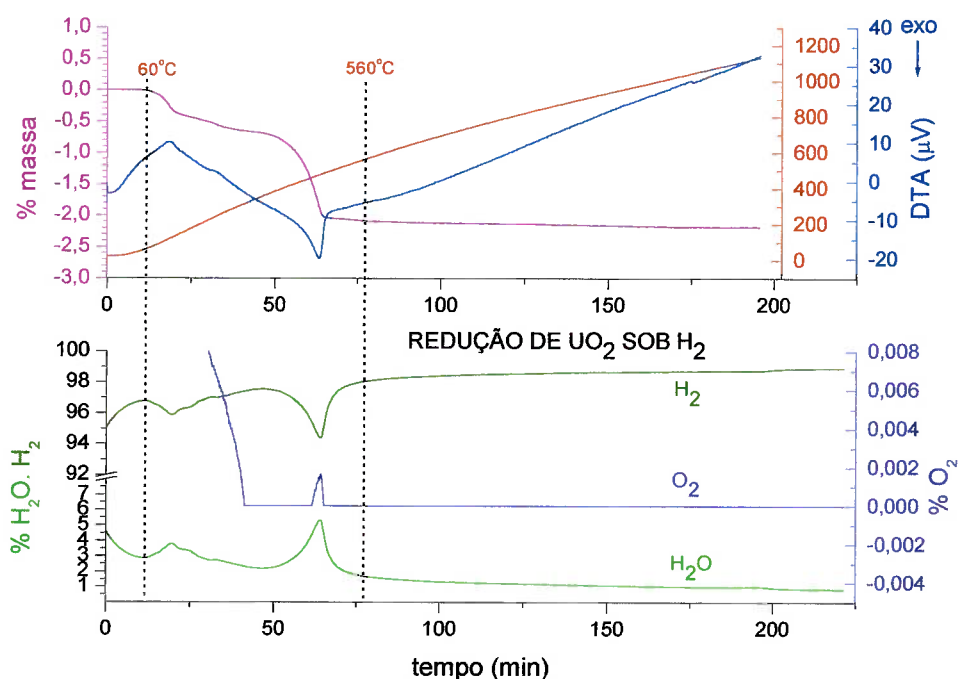
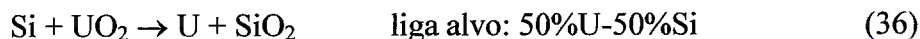
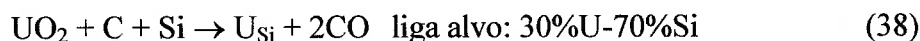


Figura 24. Redução de  $\text{UO}_2$  sob  $\text{H}_2$ : perdas de massa e pico de redução (gráfico superior); variação do teor dos gases  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  por espectrometria de massa (gráfico inferior).

A metodologia empregada considera o estudo das reações parciais presentes, estendendo para o sistema completo com 3 componentes. Desta feita, foram realizados ensaios TGA/DTA simultâneos (termogravimetria e análise térmica diferencial) das reações entre os componentes dois a dois:



A Figura 25 condensa os resultados obtidos para as 3 reações parciais, aliadas à reação de redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$ :



Os ensaios foram realizados nas mesmas condições anteriores, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . As percentagens apontadas são em massa.

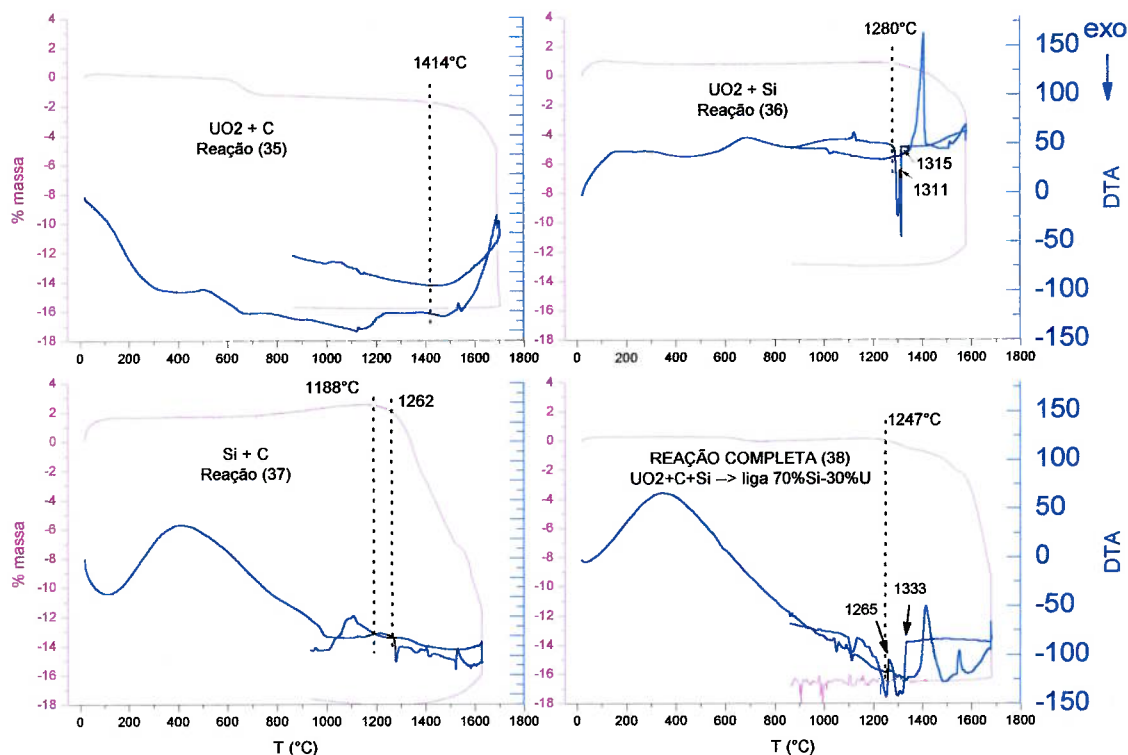


Figura 25. Estudo das reações parciais e da reação completa.

A reação de  $\text{UO}_2$  com carbono (eq.(35)), de caráter endotérmico, inicia-se próximo aos  $1400^\circ\text{C}$ . A reação completa  $\text{UO}_2 + \text{C} + \text{Si}$  (eq.(38)) parece seguir o padrão da reação  $\text{UO}_2 + \text{C}$ , acelerando a perda de massa em altas temperaturas. Entretanto, mostra um início antecipado ( $1247^\circ\text{C}$ ) devido à presença do silício metálico. Este fato é uma evidência da ação do banho solvente (Si) no favorecimento da reação. A reação completa iniciou a solidificação no resfriamento em temperatura de  $1333^\circ\text{C}$ , indicando um distanciamento do ponto eutético devido à composição 70%Si-30%U (vide fig. 15).

A reação 50%Si + 50% $\text{UO}_2$  (eq.(36)) produziu liga praticamente eutética, uma vez que os picos de solidificação estão sobrepostos. A perda de massa assinalada deve-se a uma possível interação com o material do cadinho (alumina), à própria evaporação do Si e formação de SiO. Desde que a composição não foi desviada da liga eutética, não se espera a formação extensiva deste último composto.

A reação entre Si e C se aproxima da classe conhecida por SHS (Self-propagating High temperature Synthesis) [52,53], com ignição por explosão térmica – aquecimento de todo o volume da amostra até a ocorrência da ignição espontânea. Segundo cálculos termodinâmicos [52], a reação de formação de SiC mostra tanto a temperatura adiabática de combustão ( $\approx 1800\text{K}$ ) como a razão  $\Delta H^\circ_{298}/C_{p298}$  ( $\approx 2,4 \cdot 10^3$ ) inseridos no limite mínimo necessário para auto-propagação, ou seja, a reação é pouco exotérmica. Mecanismos de reação propostos [52-54] incluem a dissolução do C no Si (sólido ou líquido) seguida da precipitação de SiC. Corroborando com o mecanismo, a análise termodiferencial não mostra o pico de fusão do Si, mas apenas o pico exotérmico da reação de combustão (sentido negativo,  $1261^\circ\text{C}$ ). Tal resultado demonstra que o C teria sido dissolvido no Si em menores temperaturas, culminando com a reação SHS a  $1261^\circ\text{C}$ , muito embora a literatura cite que a reação entre os elementos ocorre quando da fusão do Si [55]. Entretanto, o carbono empregado neste trabalho, negro-de-fumo de alta superfície específica, deve exercer um papel decisivo na antecipação da reação devido a sua alta reatividade superficial. Deve-se salientar que a elevada perda de massa registrada na reação Si + C é, possivelmente, resultante da interação do Si com o material do cadinho (alumina), formando SiO volátil. Outra possibilidade é a perda devido ao CO (e/ou SiO) proveniente de algum  $\text{SiO}_2$  presente ou ainda originado

pela interação com o material do cadinho. De toda forma, esta reação é rápida segundo a forte inclinação de perda de massa registrada em menores temperaturas.

Reunindo todas as considerações sobre as reações parciais, pode-se sugerir um mecanismo possível para a reação completa  $UO_2 + C + Si$ :

- (i) Carbono é dissolvido a partir de  $1200^{\circ}C$  no silício sólido,
- (ii) Carbono dissolvido reage na interface Si- $UO_2$  formando CO, referido na figura 23 por um início tênue da redução de  $UO_2$  a  $1200^{\circ}C$  seguido de uma inversão súbita da tendência de queda do teor de CO (reação (38)). A participação do Si como redutor também é possível, formando  $SiO_2$  que é reduzido pelo C produzindo CO.
- (iii) Silício metálico compete pela redução de  $UO_2$  a partir de  $1280^{\circ}C$ , sem liberação de CO, o que sugere a formação  $SiO_2$  ou SiO volátil (reação (36, 38)).
- (iv) A redução de  $UO_2$  é acelerada após a fusão do silício ainda não reagido ( $\sim 1400^{\circ}C$ ).
- (v) O urânio metálico reduzido é imediatamente solubilizado no silício líquido, solidificado na forma de intermetálico durante o resfriamento.

A etapa (iii) pode ser atestada através do termograma ampliado, mostrado na Figura 26. Durante a perda de massa, não ocorre aumento do teor de CO, significando que outro gás está sendo liberado. Esforços no sentido de detectar-se o SiO foram infrutíferos uma vez que sofre decomposição em Si +  $SiO_2$ , não chegando a penetrar pelo capilar do espectrômetro de massa. Entretanto, o material depositado nas regiões frias da balança termogravimétrica foi analisado por difração de raios-X onde detectou-se Si e Fe (ferro é a principal impureza do pó de Si empregado).

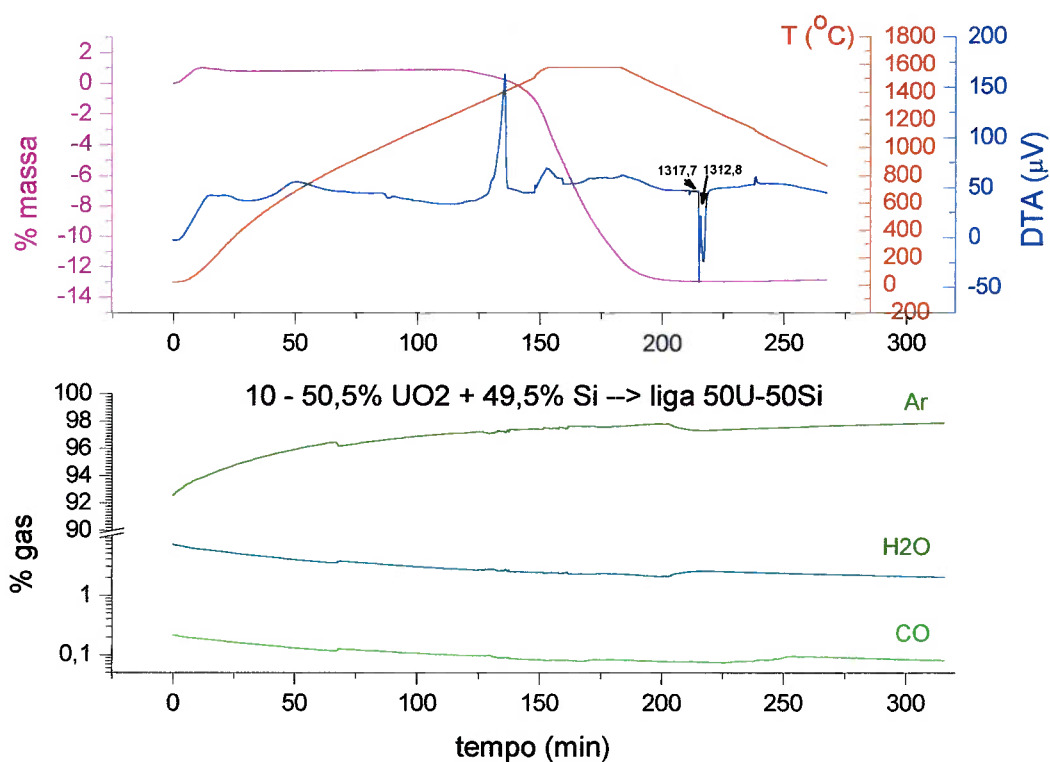
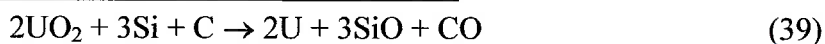
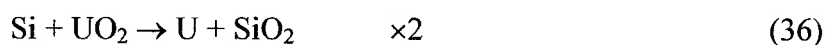


Figura 26. Reação Si + UO<sub>2</sub> (36)(ampliação).

Outras rotas de redução podem ocorrer em paralelo, conforme discutida em (4.2.1.). Um exemplo consiste no acoplamento das reações (36) e (34), na ocorrência de (37):

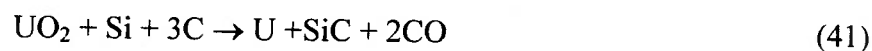


$$\Delta G^\circ_{1800} = -48787 \text{ cal}$$

Supondo  $a_{\text{U}} = 10^{-4}$  e  $P_{\text{gás}} = 10^{-2}$  (efetiva), com  $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} = 3$ , tem-se  $\Delta G_{1800} = -155657$  cal, indicando espontaneidade.

Neste ponto, vale observar que a redução de  $\text{UO}_2$  é atribuída prioritariamente à reação (38) - redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$ , embora outras rotas possam se fazer presentes. Os argumentos que sustentam esta hipótese são:

- a) A perda de massa nominal para a reação (39) é de 25,2%, muito acima da perda registrada por termogravimetria (13,9%, fig.23). Caso esta reação fosse dominante, o produto reagido conteria  $\text{UO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  não-reagidos. Como será visto adiante, não foram detectados  $\text{UO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  residuais no produto reagido.
- b) A reação (34) é mais lenta [56], enquanto que a reação (39) resultante é complicada, indicando uma cinética mais desfavorável.
- c) A reação (39) depende da formação de  $\text{SiC}$  via reação (37), a qual é exotérmica, conforme discutido. Entretanto, não foram registrados picos exotérmicos na reação completa (fig. 23, 25).
- d) Outras rotas poderiam ser consideradas, como o acoplamento da reação (36) com (40):



$$\Delta G^\circ_{1800} = + 45983 \text{ cal}$$

Supondo os mesmos valores de atividades e pressão, pode-se calcular  $\Delta G_{1800} = - 19900 \text{ cal}$ , deslocando a redução silicotérmica. Embora detectado em pequenas quantidades, não se observou precipitados de  $\text{SiC}$  pelo microscópio eletrônico, como será visto. A perda de massa nominal da reação (41) é 16,8%, significando que é uma rota mais provável.

Uma estimativa da evaporação do silício metálico em altas temperaturas pode ser retirada a partir da figura 27. O valor máximo determinado foi de 0,11%/min a 1600°C. A evaporação pode gerar perdas de massa superestimadas, muito embora deva ocorrer um abaixamento da pressão de vapor do Si devido à solubilização do urânio reduzido.

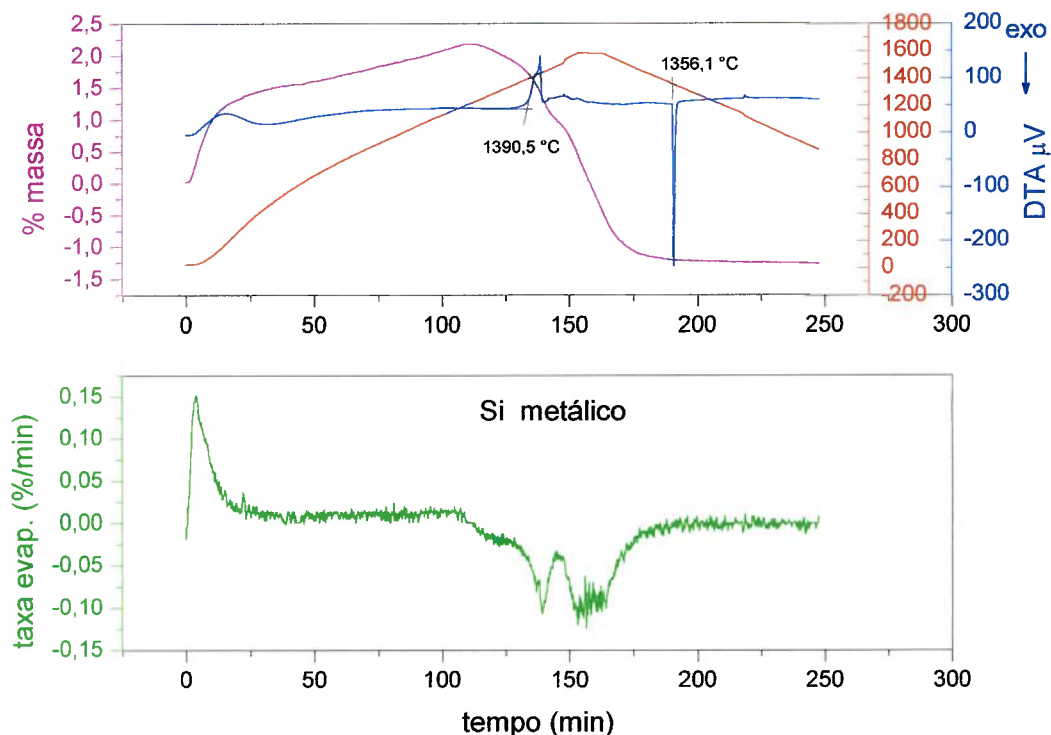


Figura 27. Ensaio TG-DTA para Si puro.

Observa-se também que o ponto de fusão do silício mostra um desvio de 20°C em relação à literatura, resultado do erro do sensor DTA e, em maior grau, da pureza do pó utilizado: 99% Si.

O ensaio de redução com cadinho de grafite é apresentado na figura 28 a seguir, para uma liga-alvo 70%Si-30%U (comparável à Figura 23: cadinho de alumina).

Observa-se que a redução em cadinhos de grafite tende a se completar (linha TG horizontal a partir do patamar), uma vez que o carbono extra porventura necessário à redução é fornecido pelo próprio cadinho. Tal resultado foi verificado por Anderson e Parlee [2,3]. Para a reação em cadinhos de alumina, parece haver uma reação lenta entre o Si e a alumina em altas temperaturas (~ 1600°C), evidenciado pela contínua perda de massa.

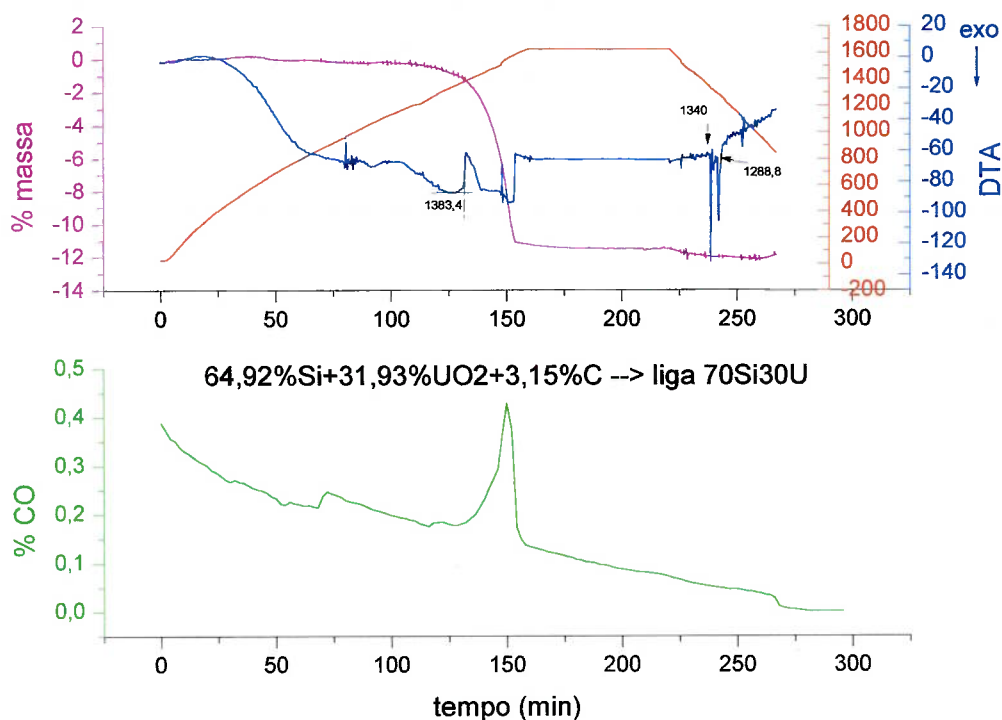


Figura 28. Reação de redução com cadinhos de grafite

A mistura de pós reagentes foi prensada a 100MPa em prensa uniaxial e granulada grosseiramente, de forma a poder ser carregada no cadinho de grafite DTA. O objetivo foi de aumentar o contato entre os reagentes  $\text{UO}_2$ , C e Si. O termograma resultante de redução com espectrometria de massa acoplado é mostrado na Figura 29. A comparação com a Figura 28 (mesma amostra não-compactada) revela que o pó compactado previamente teve uma redução antecipada, o que é visualizado por um ombro\* notado antes do pico de CO na curva espectrométrica. A fusão do Si durante o aquecimento também teve alterações, podendo ser melhor observado na Figura 30, onde é feita uma aproximação da escala. O aparecimento de 2 ombros no pico de fusão do Si, mostrando grande alargamento, sugere que este reagiu antecipadamente com C ou U. Considera-se o último ombro integrante deste pico como a fusão propriamente dita do Si não reagido até o momento, uma vez que

\* Uma terminologia adotada em análise térmica: um ombro caracteriza 2 ou mais picos sobrepostos.



a temperatura do ombro aproxima-se daquela registrada em outros termogramas (fig. 23). A temperatura “onset extrapolada” (tomada pelas tangentes) de 1323°C e o primeiro ombro, 1350°C, parecem referir-se às fases formadas antecipadamente, com boa concordância em relação ao eutético Si-USi<sub>3</sub>, normalmente assinalado durante o resfriamento da liga após a redução. Ainda comparando as figuras 29 e 28, observa-se que o primeiro pico de solidificação, Si primário, é menos intenso para a amostra prensada. Este fato indica que a liga resultante da redução da amostra prensada é mais rica em urânio, significando uma redução mais completa. Enfim, a briquetagem da carga parece contribuir positivamente no processo de redução.

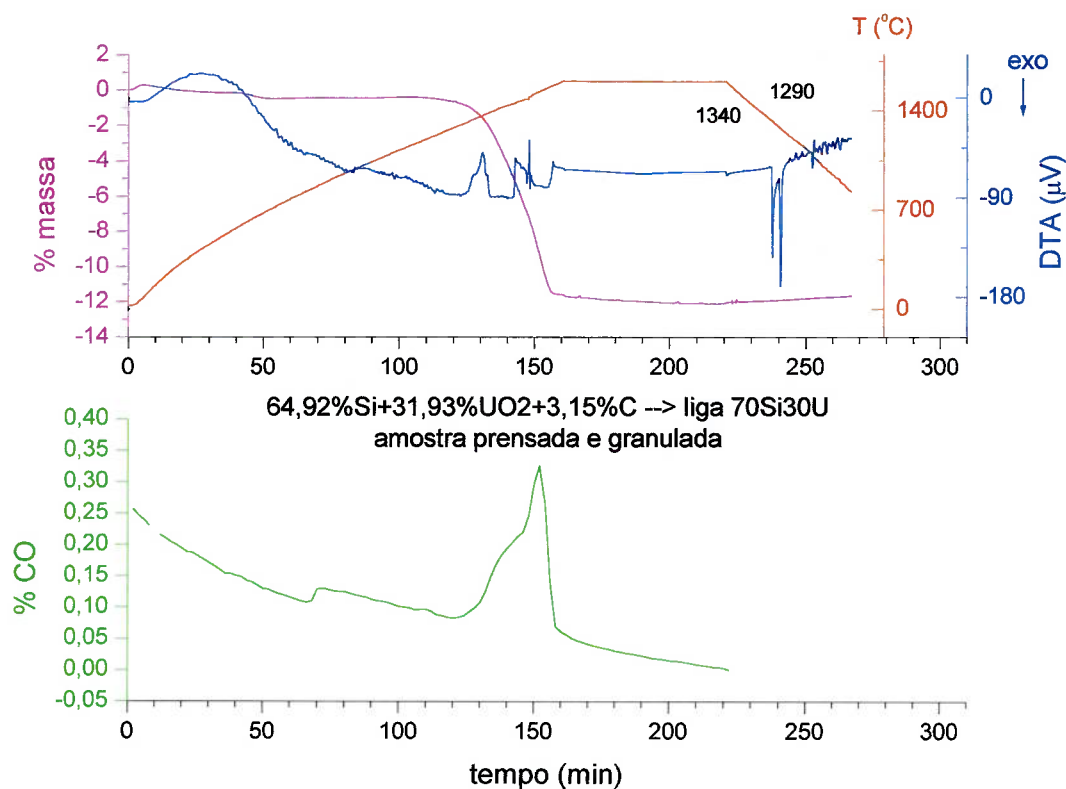


Figura 29. Termograma de redução para amostra prensada com registro da evolução do teor de CO liberado.

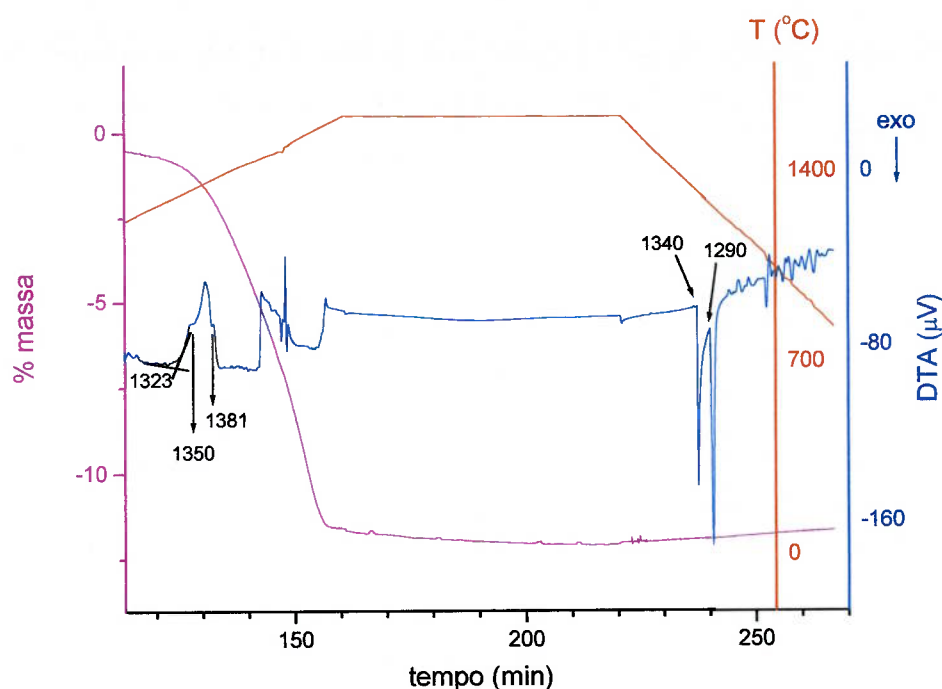


Figura 30. Detalhamento dos picos de fusão e solidificação para a amostra prensada.

### 4.3. Emprego de Carga de $U_3O_8$

A utilização de  $UO_2$  como carga de partida apresenta problemas relativos à sua não estequiometria e baixa estabilidade ao ar. O pó de  $UO_2$  é obtido em geral na faixa de relações molares O/U de 2,08 a 2,25. Entretanto, deve-se inertizar eficazmente o pó, caso contrário este sofre lenta oxidação. Este fato dificulta a composição da mistura com carbono, podendo levar a um déficit deste redutor. O emprego do óxido  $U_3O_8$  é então considerado por ser este estável ao ar, além de constituir em subproduto ou perda de processo em plantas de produção de pastilhas de  $UO_2$ . O processo empregado mundialmente pressupõe a transformação (oxidação) em  $U_3O_8$  de pastilhas refugadas, lama de retífica, finos e qualquer rejeito ou desvio de processo. Este  $U_3O_8$  seria então reciclado por nova redução a  $UO_2$ . Portanto, seu emprego na produção de ligas-mãe U-Si, de acordo com a presente proposta, seria vantajoso, uma vez que é considerado um rejeito.

As figuras a seguir apresentam a redução de  $U_3O_8$  (obtido pela calcinação do mesmo pó de  $UO_2$ , ao ar, a  $900^\circ\text{C}$  por 1 hora) com carbono estequiométrico em banhos de silício metálico.

Constata-se que a reação entre Si e C não foi suprimida neste caso (pico exotérmico, comparável à fig. 25, curva Si+C ), em especial quando utilizado cadinho de W, uma vez que não ocorreram picos de solidificação no resfriamento. O surgimento de picos agudos de liberação de CO coincidentes com os picos exotérmicos indica que ocorre alguma decomposição do SiC pela ação do urânio ou seu óxido.

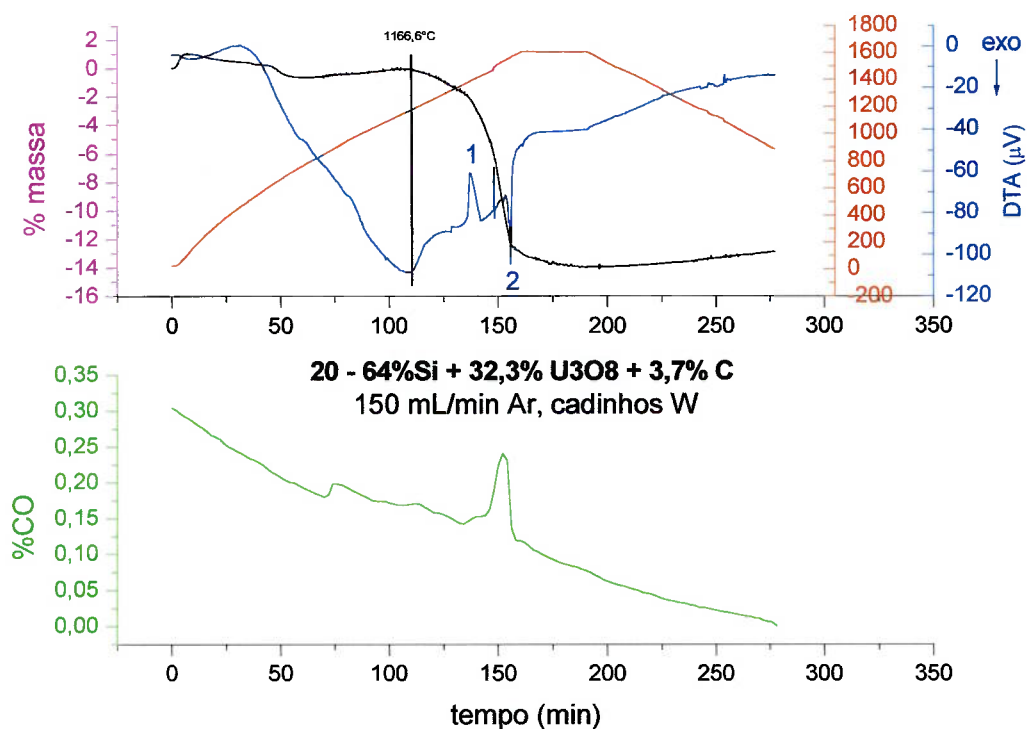


Figura 31. Redução de  $U_3O_8$  por carbono em banho de silício; cadinho de W; picos DTA: 1. fusão do Si (endo); 2. reação Si+C (exo).

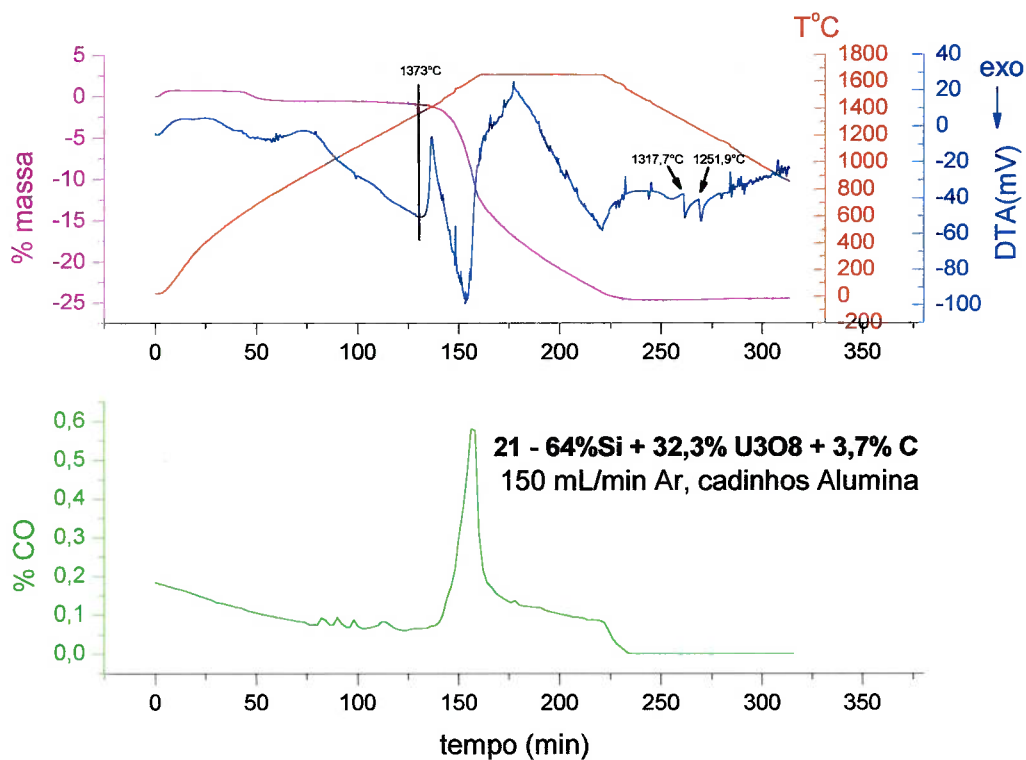


Figura 32. Redução de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> por carbono em cadinhos de alumina.

Uma técnica utilizada para favorecer a reação de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> com carbono em detrimento da reação Si + C consistiu na obtenção deste óxido a partir da calcinação de UO<sub>2</sub> a 400°C por 1 hora. Objetivou-se preservar a superfície específica do U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, elevando assim sua reatividade. O ensaio com a mistura reagente é apresentado na Figura 33.

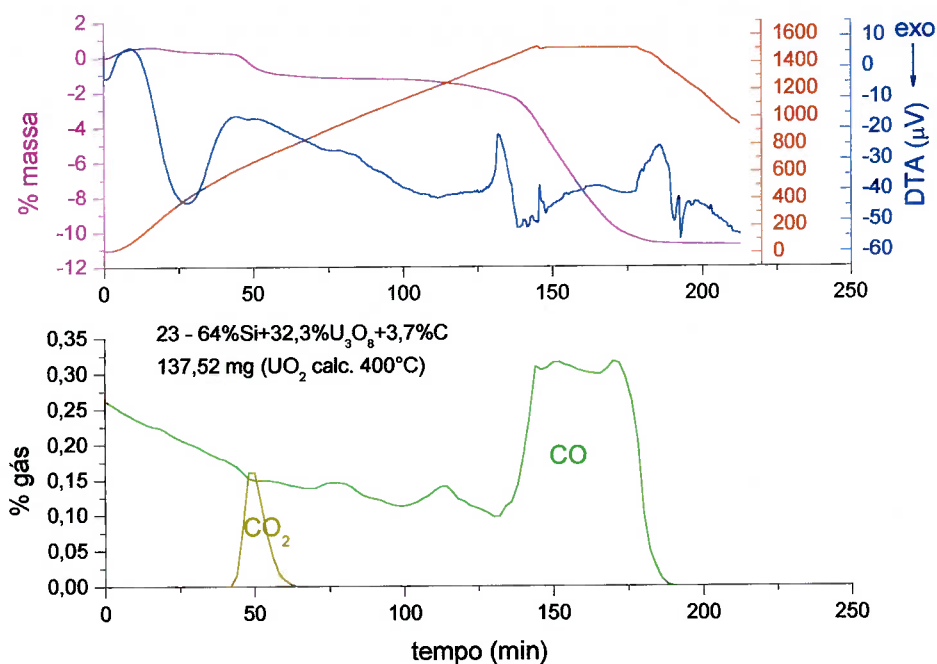


Figura 33. Ensaio com U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> reativo.

Nota-se que a reação exotérmica – formação de SiC – foi suprimida a menos de uma pequena tendência de queda do sinal DTA após a fusão do silício. Portanto, este recurso foi considerado bem-sucedido.

#### 4.4. Caracterização das Fases Formadas

As imagens a seguir foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 a partir do seccionamento de cadinhos contendo amostras ensaiadas. Os corpos-de-prova metalográficos foram preparados através de lixamento com granas desde 180 a 600, seguido de polimentos sucessivos com pasta de diamante até 1µm. Utilizou-se de fluídos de polimento sem água, de forma a evitar a oxidação das ligas.

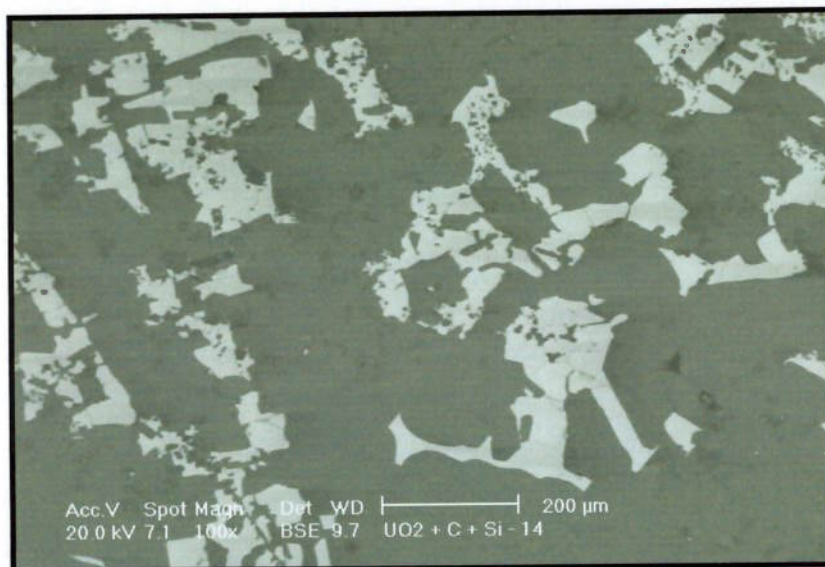


Figura 34. Amostra 14: redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$  em banho de Si, cadinho de alumina (100x).

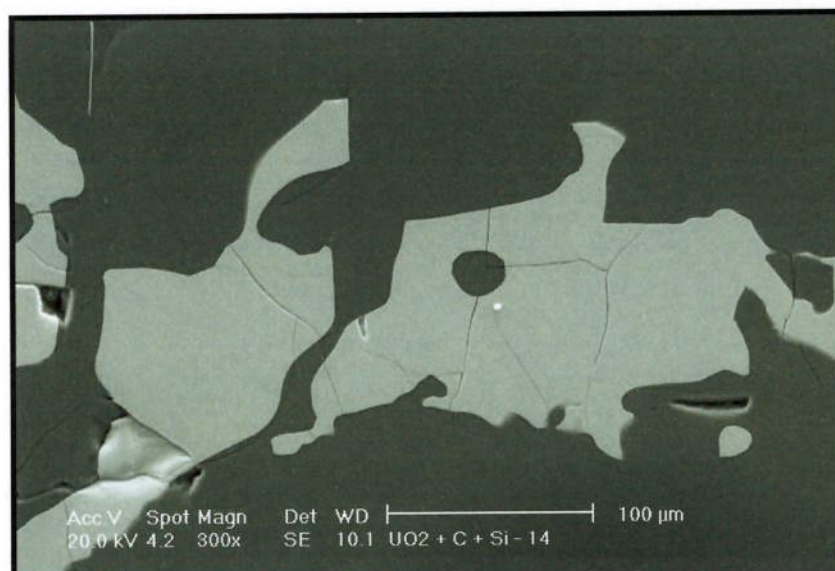


Figura 35. Amostra 14: detalhe do intermetálico formado (300x).

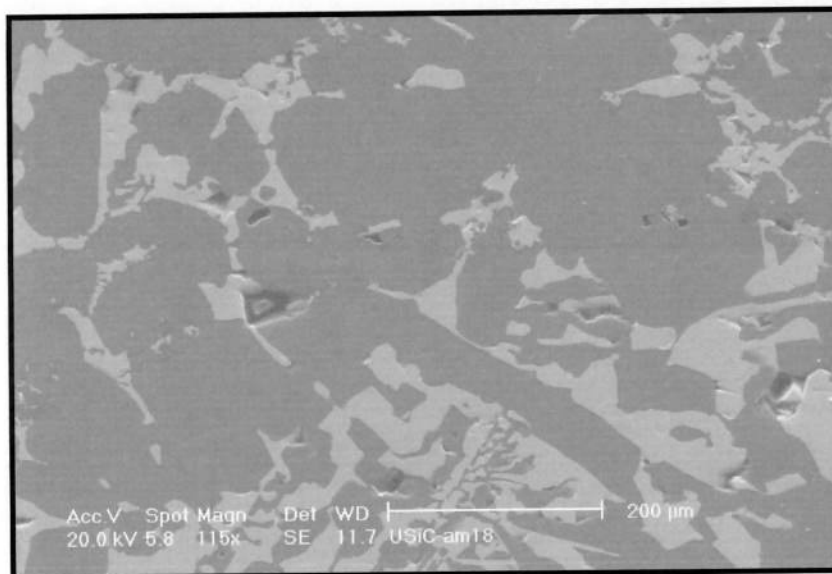


Figura 36. Amostra 18 – redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$  em banho se Si, cadinho de grafite (115x).

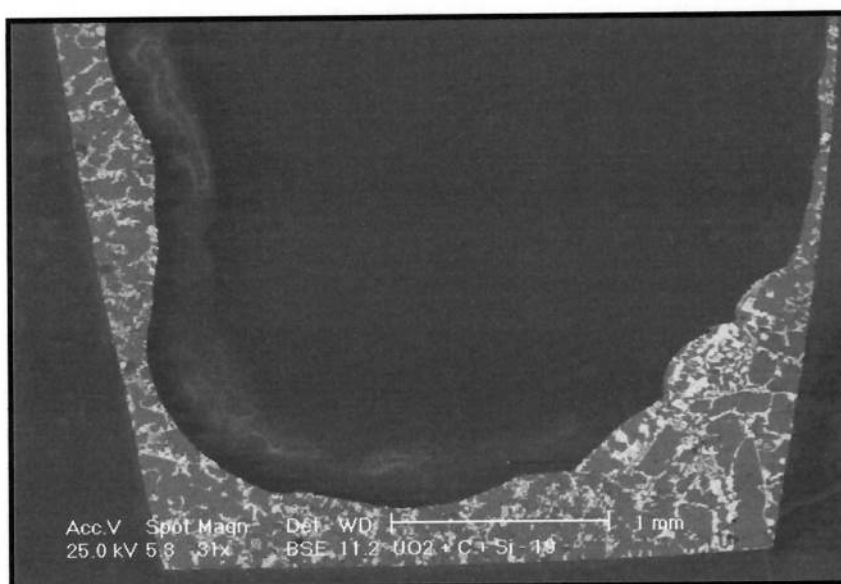


Figura 37. Amostra 19 - redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$  em banho se Si: disposição da liga formada no cadinho, imagem por eletrons retro-espalhados (32x); cadinho de grafite.



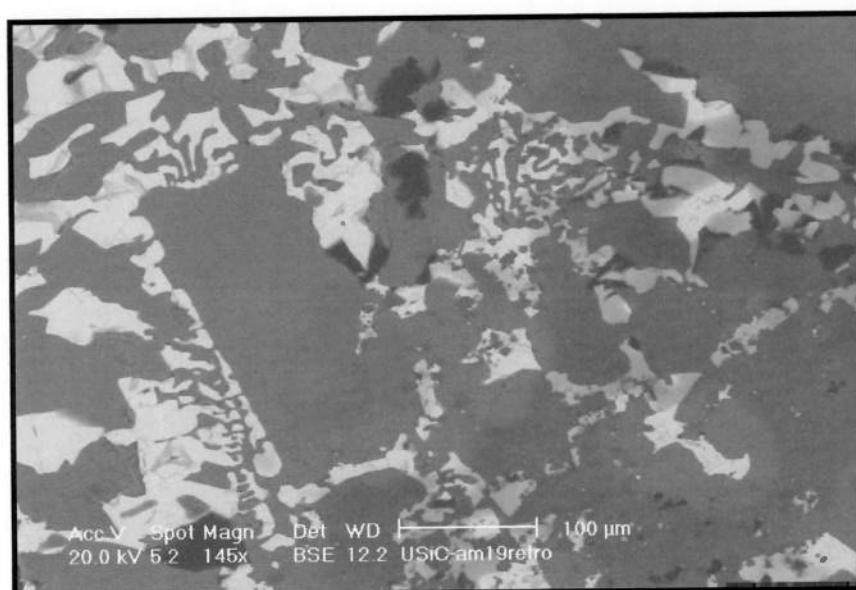


Figura 38. Amostra 19: detalhe em imagem por elétrons retro-espalhados.

As microestruturas são formadas de silício primário e de eutético Si+USi<sub>3</sub>. A fase clara corresponde a USi<sub>3</sub> de acordo com diversas medidas via EDS (energy dispersive spectroscopy). Um exemplo da medida é mostrado na Figura 39, para a amostra 14. Análises pontuais em 5 regiões interiores à segunda fase precipitada foram analisados objetivando determinar a fase U-Si presente. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para as amostras 14 (cadinho de alumina), 18B e 19 (cadinho de grafite). O sistema EDS é equipado com detetor para elementos leves com janela ultrafina polimérica, permitindo a passagem dos raios-X característicos de baixa energia proveniente dos átomos de elementos leves.

Tabela 7. Concentrações médias de 5 campos de intermetálicos U-Si

Amostra*	Concentração em átomos %				
	C	O	Al	Si	U
14	5,87	16,28	7,27	52,91	17,67
18B	10,29	11,67	2,07	59,29	16,67
19	2,36	17,47	2,14	59,63	18,40

\* As amostras são resultantes da redução carbotérmica em banho de Si; 14 – cadinho de alumina; 18B e 19 – cadinho de grafite.



A presença de oxigênio se deve ao caráter extremamente reativo da liga, não obstante os esforços no sentido de evitar-se a oxidação. Carbono residual e alumínio provenientes do cadinho também estão presentes. No cadinho de grafite (amostra 18B e 19), atribui-se à presença de alumínio ao material de construção do suporte DTA e tubo cerâmico da termobalança, compostos de alumina, bem como o teor deste elemento contido no Si. Normalizando os teores de U e Si, tem-se:

- amostra 14 : 75,0at%Si – 25,0at%U
- amostra 18B: 78,1at%Si – 21,9at%U
- amostra 19 : 76,4at%Si – 23,6at%U

Ou seja, as determinações sugerem a fórmula  $USi_3$ .

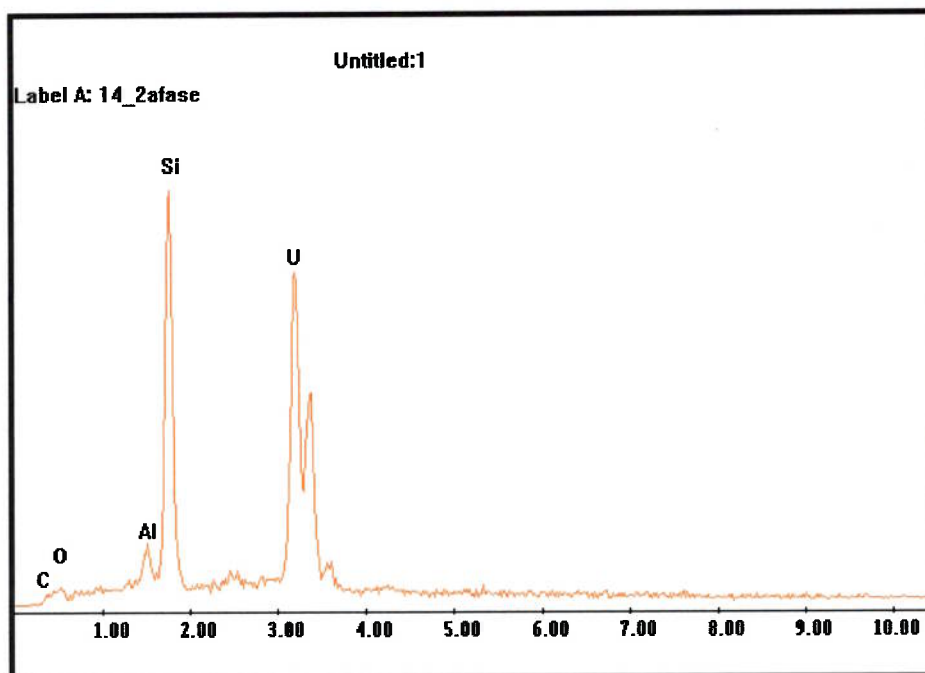


Figura 39. Análise EDS do intermetálico U-Si obtido, amostra 14, cadinho de alumina.

Evidências da reatividade entre silício metálico e alumina do cadinho são mostradas pela Figura 40, onde se verifica um terceiro tipo de intermetálico formado junto às paredes do cadinho. A composição assinalada é 49,71at%Al-29,73at%Si-20,55at%Fe.

Interessantemente, a matriz é composta apenas por silício para todas as amostras, indicando que a formação de SiC não é favorável nessas condições. Outro fato relevante é o consumo total do óxido de urânio, não detectado pelo MEV após a redução. Ainda a amostra 19 apresenta maior teor de urânio que a 18B uma vez que permaneceu tempo mais elevado em altas temperaturas: 250min contra 220min.

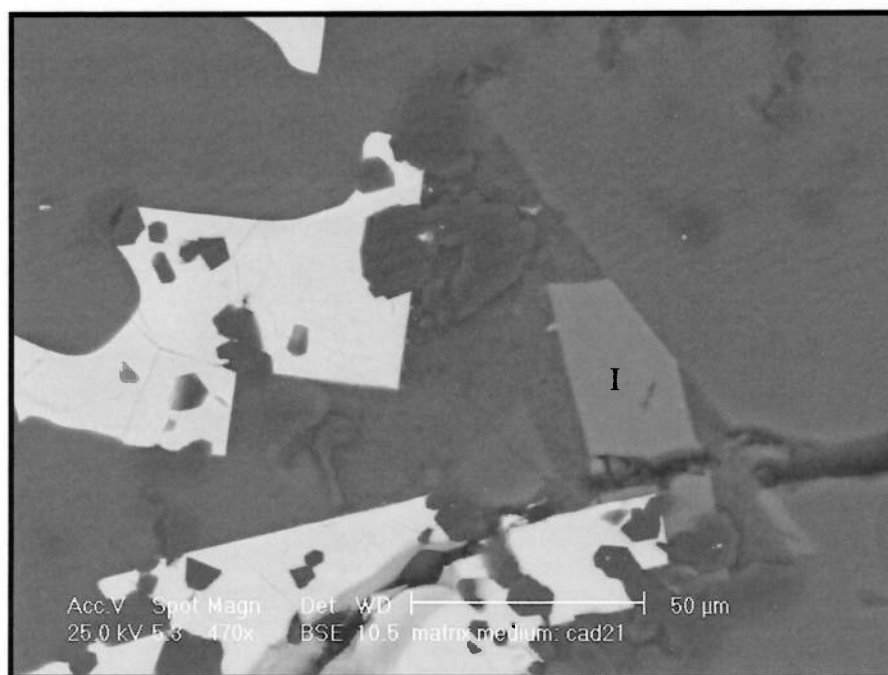


Figura 40. Intermetálico (I) contendo Al, formado junto à parede do cadinho de alumina; imagem por elétrons retro-espalhados.

A difração de raios-X fornece maiores evidências da natureza dos produtos formados, conforme as figuras a seguir. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e o pó resultante preparado em porta-amostra de silício (background zero). As paredes dos cadinhos quebrados foram, na medida do possível, separadas do material

da carga; entretanto, especialmente no caso de cadinhos de grafite, certa quantidade deste material foi inevitavelmente misturada à amostra a ser analisada. Desta feita, a identificação do carbono e alumínio como fases separadas deve ser considerada com reservas.

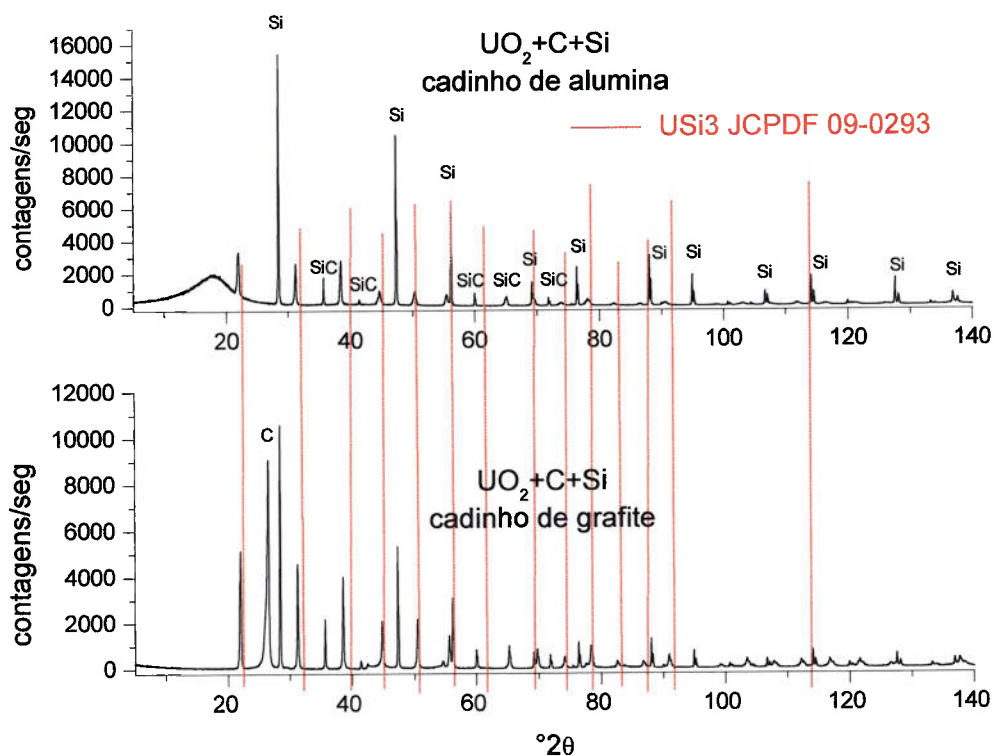


Figura 41. Difração de raios-X das amostras UO<sub>2</sub>+C+Si reagidas em cadinhos de alumina e grafite (o comprimento das linhas pontilhadas vermelhas no gráfico superior indicam as intensidades relativas esperadas para os picos da fase USi<sub>3</sub>).

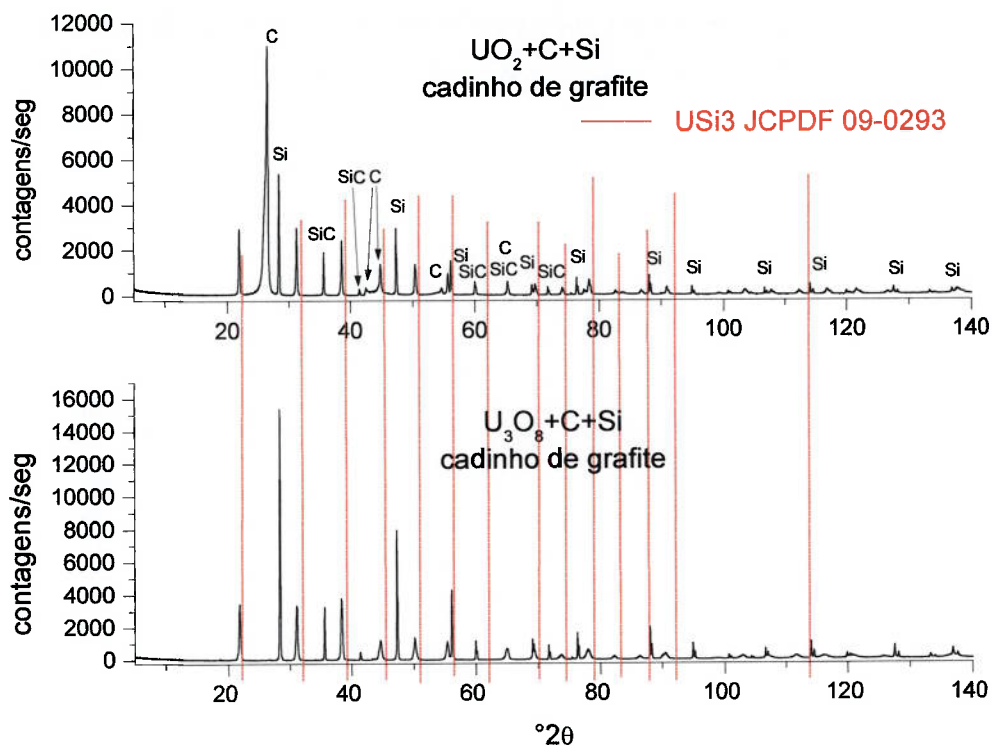


Figura 42. Perfis de difração de raios-X para  $\text{UO}_2$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  reduzidos.

Observa-se que os picos referentes ao intermetálico resultante da redução,  $\text{USi}_3$ , estão deslocados para menores ângulos com relação àqueles constantes da ficha JCPDF correspondente. Isto indica que os parâmetros da rede cristalina do composto estão dilatados devido à presença de solução sólida de algum átomo estranho. Uma vez que foi detectado carbono não precipitado no intermetálico, conclui-se que este elemento está participando do retículo cristalino, em concordância com os resultados dos perfis de RX. A expansão da célula unitária do cristal de  $\text{USi}_3$  sugere que o carbono ocupa posições intersticiais na rede. O composto  $\text{SiC}$  também está presente em todos os casos, em especial nos casos onde cadinhos de grafite foram empregados. Embora em pequenas quantidades, a presença de  $\text{SiC}$  no perfil referente à reação em cadinho de alumina sugere alguma competição entre Si e U no estado líquido pelo carbono. Desconsiderando causas relativas à homogeneização dos reagentes no interior do cadinho, a formação de  $\text{SiC}$  pode representar que as condições termodinâmicas tornaram-se desfavoráveis durante a

progressão da reação, a saber: alta atividade do urânio formado na liga líquida de Si ou  $P_{CO}$  elevada. Porém, as mesmas condições não foram suficientes para ocorrer a formação de carbetos de urânio. Entretanto, é mais provável que tenha ocorrido a formação de SiC localizadamente, desde que a matriz de Si encontra-se pura, sem precipitados, segundo a análise EDS. Mais uma vez, a concordância é verificada também pelos perfis de difração, onde os picos referentes à matriz de Si metálico não estão deslocados em relação a sua ficha de referência (JCPDF 27-1402).

Outra possibilidade que pode ser cogitada é a participação limitada do Si como redutor resultando em pequenos teores de SiC, conforme o mecanismo delineado pela reação (41).

Um resultado importante é a equivalência de produtos reagidos em se utilizando  $UO_2$  ou  $U_3O_8$  como carga de partida. Como citado, a utilização do último óxido permitiria o reaproveitamento de rejeitos de plantas de processamento de pós e pastilhas, além de um maior controle na composição da carga de redução.

## 4.5. Estudo Cinético

### 4.5.1. Método SIA

As figuras 43 e 44 mostram os dados processados para a análise FSIA na amostra 19, composta de :

31,933%  $UO_{2,25}$

3,147% C amorfo

64,92 % Si

massa = 80,09 mg

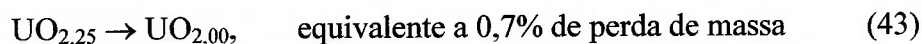
A taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$  foi estabelecida, enquanto isotermas de 20 minutos foram programadas a cada  $50^\circ C$ , a partir de  $1250^\circ C$ .

A conversão  $\alpha$  foi determinada a partir da estequiometria da reação:



$m_{UO_2i} = 27,89 \text{ mg}$  ;

esta massa teve descontada a redução inicial a baixas temperaturas:



$$m_{\text{UO}_{2t}} = 27,89 - m_{\text{O}} - m_{\text{USi}} = 27,89 - m_{\text{O}} - (238/32)m_{\text{O}} \quad (44)$$

$$\text{com: } m_{\text{O}} = (16/28).m_{\text{CO}} \quad (45)$$

$$m_{\text{UO}_{2t}} = 27,89 - 4,82 m_{\text{O}} \quad (46)$$

Os valores de perda de massa durante a redução na balança termogravimétrica correspondem a  $\Delta m = m_{\text{CO}}$ , desde que os dados sejam zerados antes do início da redução, seja a  $1150^{\circ}\text{C}$ . Este procedimento visa isolar a redução de  $\text{UO}_2$  a U metálico, objetivo do trabalho, descontando a redução parcial em baixas temperaturas:  $\text{UO}_{2,25} \rightarrow \text{UO}_{2,00}$ .

A fração reagida ou conversão é dada por [57]:

$$\alpha = -(m_{\text{UO}_{2i}} - m_{\text{UO}_{2t}}) / m_{\text{UO}_{2i}} = -(27,89 - 27,89 + 4,82. \Delta m) / 27,89 \quad (47)$$

$$\alpha = -0,173 . \Delta m \quad (48)$$

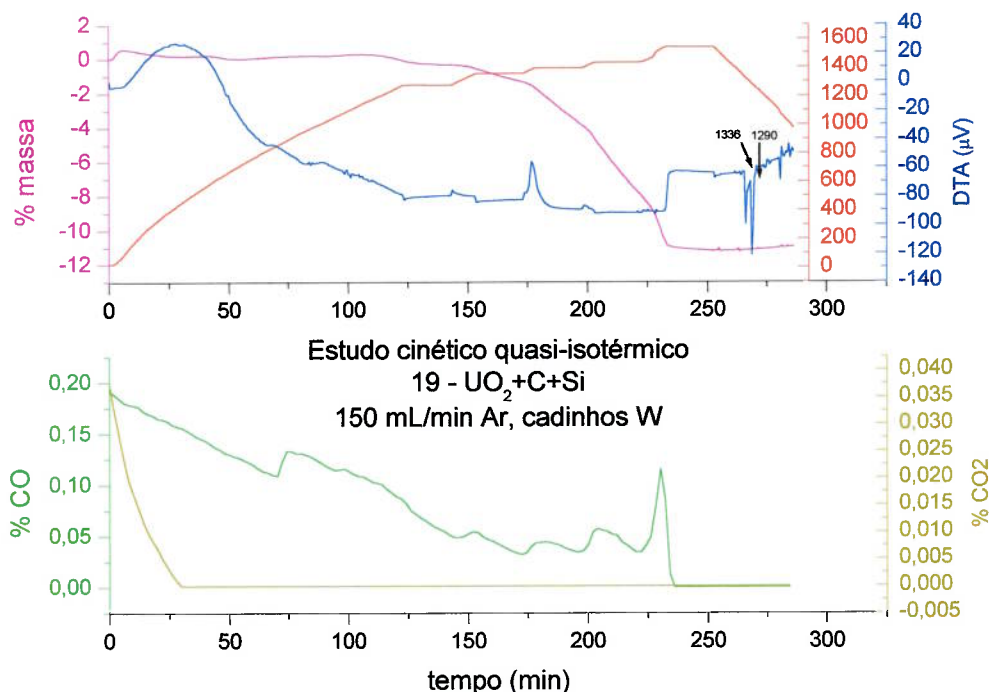


Figura 43. Análise FSIA para a redução de  $\text{UO}_2$ .

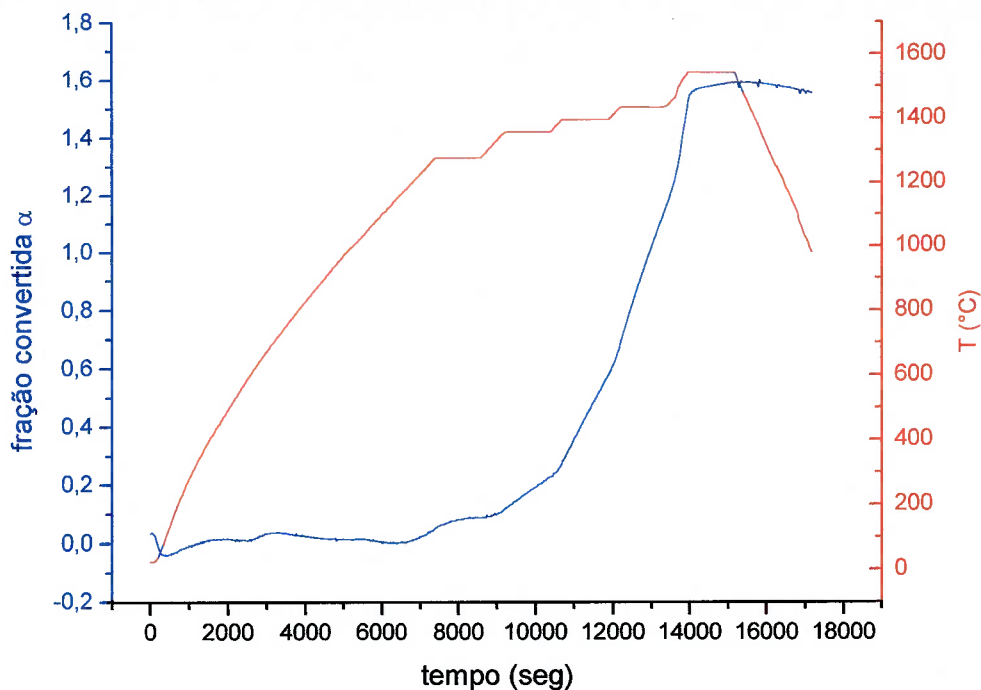
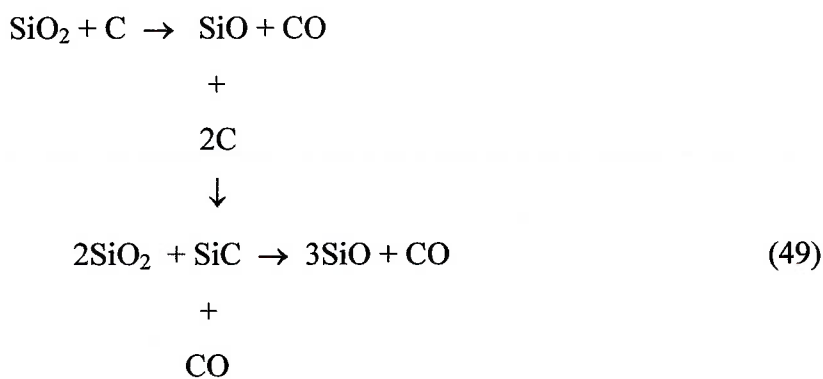


Figura 44. Conversão  $\alpha$  calculada a partir da curva de perda de massa, eq.(48).

A conversão  $\alpha$  resultante ultrapassa o valor unitário máximo esperado. Isto indica que existem outras perdas de massa concomitantes à liberação de CO. Em estudo da redução carbotérmica de  $\text{SiO}_2$ , Filsinger [58] observa que ocorrem perdas de SiO a partir de  $1400^\circ\text{C}$  por evaporação. O  $\text{SiO}_2$  (SiO) pode(m) ser formado(s) no presente sistema a partir de oxigênio proveniente do  $\text{UO}_2$ , representando uma possível explicação para as conversões superiores à unitária. Na realidade, a redução da sílica pelo carbono é outro sistema complexo, com várias reações competindo entre si, resultando na formação de  $\text{SiO}_v$  (óxido volátil). Alguns autores [56,59] têm proposto uma intrincada sequência de reações, ilustrada a seguir:



A sequência de reações pode ser descrita como:

1. O carbono reduz primeiramente  $\text{SiO}_2$  a  $\text{SiO}_v$ ,  $\text{SiO}_2$  originado da redução silicotérmica de  $\text{UO}_2$ ,
2. O  $\text{SiO}_v$  reage com as partículas de C circunvizinhas formando  $\text{SiC}$ ,
3. Com o esgotamento do teor de C, o próprio  $\text{SiC}$  reduz o  $\text{SiO}_2$  remanescente, formando mais  $\text{SiO}$ .

Ou seja, o excesso de C e a distribuição dos reagentes na mistura influi na perda de Si, já que o C age como um “getter” de SiO. Uma vez que utilizou-se neste trabalho uma quantidade de carbono próxima à estequiométrica, alguma perda de Si como  $\text{SiO}_v$  deve ocorrer em paralelo à redução, levando a valores de  $\alpha$  superiores a 1. Perdas de Si por evaporação em altas temperaturas também colaboram para aumentar a fração convertida  $\alpha$ .

Um primeiro procedimento utilizado neste trabalho é a normalização da conversão  $\alpha$ , dividindo os dados pelo seu valor máximo. Este procedimento é válido para a análise cinética visto que o método SIA determina as constantes de velocidade utilizando logaritmos de derivadas de perda de massa normalizadas em  $\alpha$ , além de proceder os ajustes em isotermas, onde a maior parte da variação de massa é resultante da redução carbotérmica de  $\text{UO}_2$ . Esta afirmação é justificada considerando que, durante uma isoterma, a evaporação de Si é mantida constante. A reação (41), que pode estar ocorrendo paralelamente em menor escala, nada mais é outra faceta da redução carbotérmica, mas com uma participação do Si mais efetiva como elemento reativo, ou seja, não apenas como banho solvente.

A figura 45 mostra os gráficos  $d\alpha/dt \times f(\alpha)$  para os 3 termos gerais constantes em equações de velocidade:  $f(\alpha) = \alpha$ ,  $1-\alpha$ ,  $-\ln(1-\alpha)$ , sendo  $\alpha$  normalizado (vide eq. Sestak-Berggren (Tab. 4)). O quarto gráfico considera a função de Broushtein-Ginstling (Tab. 4) para difusão tri-dimensional. As funções que fornecem os gráficos mais lineares durante as isotermas têm seus modelos validados como descritores dos mecanismos.



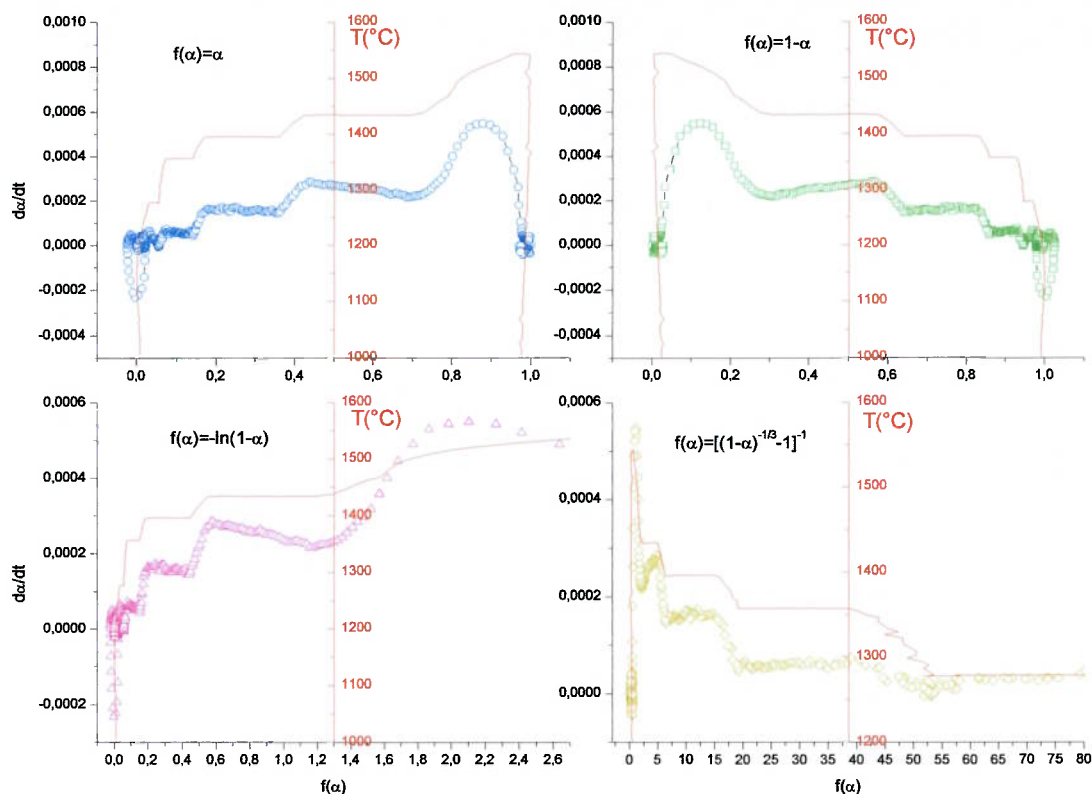


Figura 45. Gráficos  $d\alpha/dt \times f(\alpha)$  para diversas funções; o eixo de temperatura foi incluído em cada gráfico de forma a localizar os patamares.

Observa-se que, segundo o critério adotado, as duas primeiras funções,  $f(\alpha)=\alpha$  e  $f(\alpha)=(1-\alpha)$ , fornecem gráficos mais próximos a linearidade durante as isotermas. As outras duas funções produzem curvas mais difusas.

A complementação da análise, segundo a metodologia adotada, inclui a construção dos gráficos  $g(\alpha) \times t$  para as respectivas funções nas formas integrais (vide Tab. 4). Os gráficos são mostrados na figura 46.

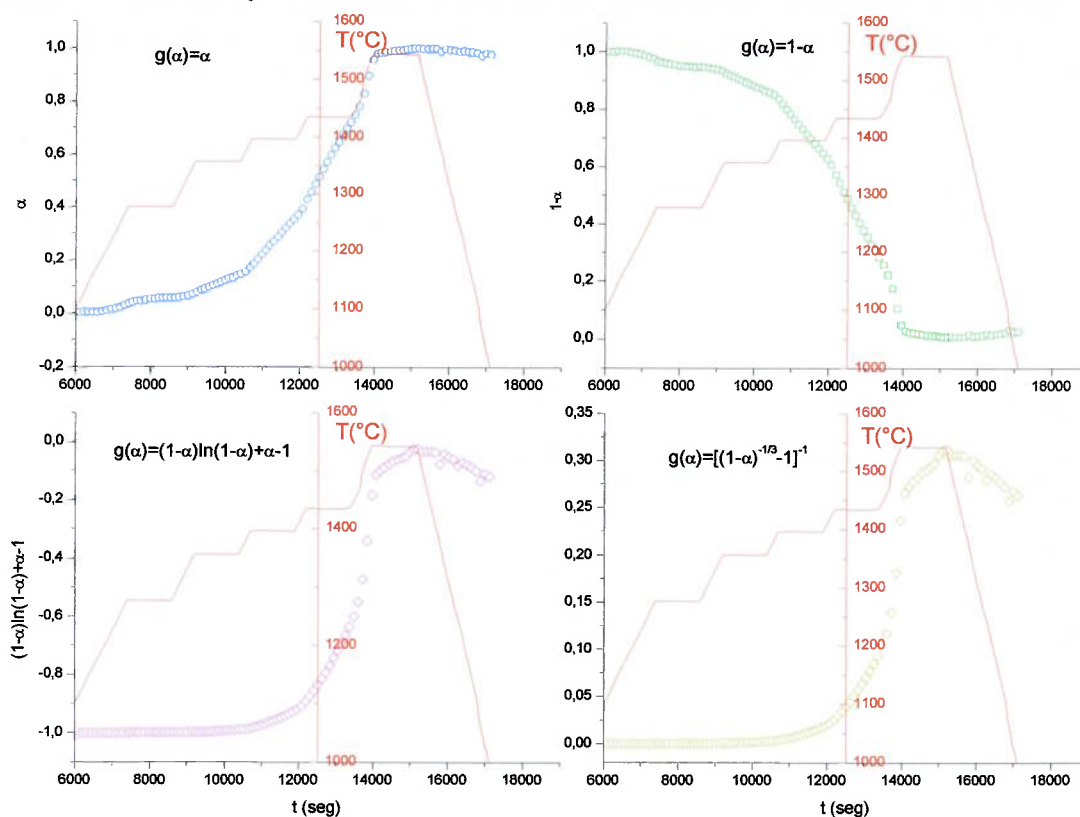


Figura 46. Análise cinética pelo método integral; funções gerais integradas  $g(\alpha)$ .

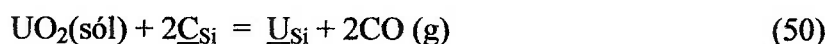
Observa-se que as funções  $g(\alpha)=\alpha$  e  $g(\alpha)=1-\alpha$  são mais lineares durante as isotermas, muito embora em baixa temperatura (1º patamar) não o sejam. É interessante notar que as outras duas funções mostram maior resolução, fornecendo curvas lineares no último patamar. Uma possibilidade é a reação de evaporação de Si e/ou SiO, controladas por difusão pela sua própria natureza. Nas isotermas em menores temperaturas, estas funções relacionadas à difusão são claramente não-lineares, indicando um controle por reação na interface ou nucleação.

Uma análise mais rigorosa prevê a avaliação dos coeficientes de correlação de cada aproximação obtida pela aplicação das funções citadas, em cada isoterma. A Tabela 8 mostra esses coeficientes, tendo em vista que as funções  $f(\alpha) = \alpha$  e  $f(\alpha) = 1-\alpha$  apresentam coeficientes equivalentes. As funções  $f(\alpha) = \alpha$  ou  $f(\alpha) = 1-\alpha$  forneceram os melhores ajustes lineares, para ambos os métodos.

Tabela 8. Coeficientes de correlação obtidos pelos ajustes nas funções.

Função $f(\alpha) =$	$\alpha \equiv (1-\alpha)$		$-\ln(1-\alpha)$		$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	
	diferencial	integral	diferencial	integral	diferencial	integral
<b>1278</b>	0,7948	0,9235	0,6818	0,9406	0,6926	0,9407
<b>1357</b>	0,1377	0,9990	0,1376	0,9947	0,1410	0,9945
<b>1396</b>	0,4632	0,9997	0,4564	0,9948	0,4324	0,9941
<b>1434</b>	0,9468	0,9992	0,9360	0,9975	0,9125	0,9963
<b>1543</b>	0,9567	0,9619	0,9383	0,9294	0,9476	0,9324

A intersecção entre os métodos diferencial e integral levam a escolher a função  $f(\alpha) = (\alpha)^m(1-\alpha)^n$  para as análises subseqüentes. De forma a obter gráficos mais adequados para a determinação dos parâmetros cinéticos, uma hipótese deve ser feita com respeito ao expoente n. Rememorando a reação em estudo:



Tem-se:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_{\text{UO}_2}}{dt} = \frac{-1}{2.4\pi.R^2} \frac{dN_{\underline{\text{C}}_{\text{Si}}}}{dt} = \frac{1}{2} k.a_c^n \quad (41)$$

Onde  $N_i$  é a fração molar do componente i,  $a_c$  a atividade do carbono e k a constante de velocidade. Ou seja, se o controle for por reação na interface  $\text{UO}_2\text{-Si}$  saturada de carbono, a equação de velocidade deverá ser de ordem n-ésima em relação aos reagentes e portanto o expoente do termo  $(1-\alpha)$  deverá ser n. Krishna Murthy [60] e Basu [57] obtiveram equações semelhante em estudo da redução de óxidos de ferro em banho de Fe saturado com carbono, em temperaturas típicas de aciaria. O coeficiente m do termo  $\alpha$  pode ser considerado nulo, uma vez que a função  $f(\alpha) = \alpha^m$  está relacionada com fenômenos de nucleação [34,39,43,45], descartada neste estudo. Entretanto, buscando assegurar-se das hipóteses efetuadas, aplica-se também a equação com o coeficiente  $n = 0$ , conforme:

$$d\alpha/dt = k\alpha^m(1-\alpha)^n \Rightarrow d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n, \quad (51)$$

$$\text{com } m=0 \quad \ln(d\alpha/dt) = \ln k + n.\ln(1-\alpha) \quad (52)$$

$$\text{com } n=0 \quad \ln(d\alpha/dt) = \ln k + m \cdot \ln \alpha \quad (53)$$

Portanto, o gráfico  $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$  ou  $\ln(d\alpha/dt) \times (\ln \alpha)$  possui coeficiente linear  $\ln k$  e angular  $n$  ou  $m$ . A constante de velocidade obedece a relação de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \Rightarrow \ln k = \ln A - E_a/RT, \quad (54)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação do processo. Construindo gráficos em cada isoterma do método FSIA, é possível obter-se um novo gráfico  $\ln k \times 1/T$ , de onde se determina o valor da energia de ativação pela inclinação, e do coeficiente pré-exponencial pelo valor de intercepção em abscissa zero.

Procedendo desta forma, os gráfico  $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$  e  $\ln(d\alpha/dt) \times \ln \alpha$  são mostrados na Figura 47, onde se nota as retas resultantes em cada isoterma do método FSIA. Uma boa linearização foi obtida, em especial para  $f(\alpha)=1-\alpha$ . As intercepções ( $=\ln k$ ) das retas obtidas para cada isoterma foram computadas levando ao gráfico  $\ln k \times 1/T$ , de onde se aproxima a energia de ativação (Figura 48).

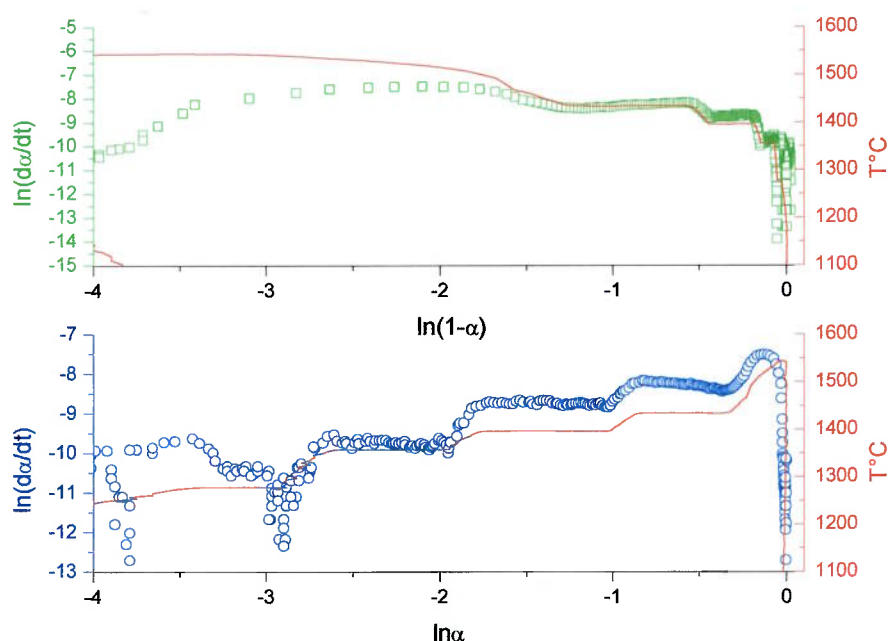


Figura 47. Aplicação cinética do método FSIA na amostra  $\text{UO}_2+\text{C}+\text{Si}$ .

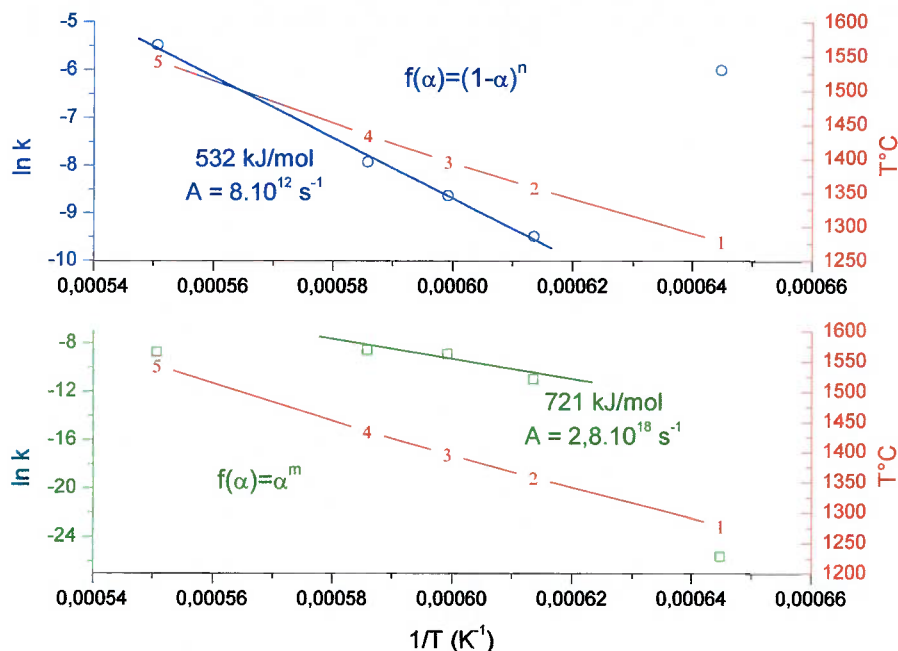


Figura 48. Energias de ativação obtida na análise FSIA –  $\text{UO}_2 + \text{C} + \text{Si}$ , reação (50).

Pode-se concluir claramente que a equação de velocidade  $d\alpha/dt = k \cdot f(\alpha)$  é válida com  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ , indicando controle por reação química na interface, de energia de ativação 532 kJ/mol. O gráfico obtido aplicando-se a função  $f(\alpha) = \alpha^m$  (com  $n=0$ ) não fornece uma boa linearização da curva de Arrhenius, além de resultar em energia de ativação muito elevada. A Tabela 9 relaciona os dados numéricos obtidos.

Tabela 9. Dados numéricos referentes ao gráfico 45,  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ .

# isoterma	T(°C)	T(K)	n	k (s <sup>-1</sup> )	lnk	1/T(K <sup>-1</sup> )
1	1278	1551	102	0,0025	-6,01	6,45E-4
2	1357	1630	2,49	7,54E-5	-9,49	6,14E-4
3	1396	1669	0,35	1,78E-4	-8,64	6,00E-4
4	1434	1707	0,41	3,59E-4	-7,93	5,86E-4
5	1543	1816	0,81	4,16E-3	-5,48	5,51E-4

Os valores de n, expoente do termo  $1-\alpha$  (abscissa), variam em cada isoterma, mas os valores mais razoáveis parecem se situar entre a 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> isoterma: 0,35 e 0,41. Os

valores encontrados para a redução de óxidos de ferro com controle por reação têm boa concordância, na faixa 0,3-0,4 [60]. A partir da 3ª isoterma, o silício começa a fundir, conformando o banho, e então espera-se que o modelo discutido forneça resultados coerentes a partir da 3ª isoterma. Por outro lado, velocidades de reação  $k$  dificilmente são comparáveis já que sofrem grandes variações em função de um sem-número de parâmetros.

#### 4.5.2. Método “JUMP”

Outro método de cálculo de energias de ativação, conhecido por “JUMP METHOD”, é facilmente aplicável à modalidade analítica SIA por análise térmica. Desenvolvido por Sorensen [33] e amplamente aplicado por este pesquisador e seus estudantes em cinética de sinterização [61-63], permite determinar energias de ativação de processos químicos ou de transporte sem que se conheça o mecanismo atuante. O método “jump” também é referido como “model-free” na literatura [43,44,47,64], mas em geral é conduzido via mudança de taxa de aquecimento em termobalanças. Tierman [47] chega a afirmar que este método produz resultados superiores aos de isoconversão (baseado na minimização da integral do termo exponencial de Arrhenius na temperatura sobre a taxa de aquecimento, para várias taxas em mesmo  $\alpha$ , não tratado neste trabalho). Sorensen [33,34] e Vyazovkin [44], dentre outros, tem afirmado sempre uma máxima já bem conhecida em cinética: resultados obtidos via cinética não-isotérmica são pouco confiáveis se comparados aos métodos isotérmicos, apresentando, por vezes, grande espalhamento. Entretanto, os métodos “model-free” produzem bons resultados. Assim, o trabalho defende o emprego do “jump method”, como concebido por Sorensen, já que reúne as melhores condições de ambas as metodologias isotérmica e não-isotérmica.

A aplicação do “jump method” com os dados obtidos por FSIA pode ser visualizado pela Figura 49. Pode-se verificar que, entre duas isotermas consecutivas, ocorre um salto de temperatura com um correspondente salto em  $d\alpha/dt$ . Seja:

$$(d\alpha/dt)_1 = A.\exp(-E_a/RT_1).f(\alpha), \text{ antes do salto (final da isoterma } T_1)$$

$$(d\alpha/dt)_2 = A.\exp(-E_a/RT_2).f(\alpha), \text{ após o salto (início da isoterma seguinte } T_2)$$

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2} = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \Rightarrow \ln\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2} = \left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (55)$$

O método exige que, durante o salto, a função descritora do mecanismo  $f(\alpha)$  seja invariante, o que é razoável considerando o pequeno intervalo de tempo envolvido.

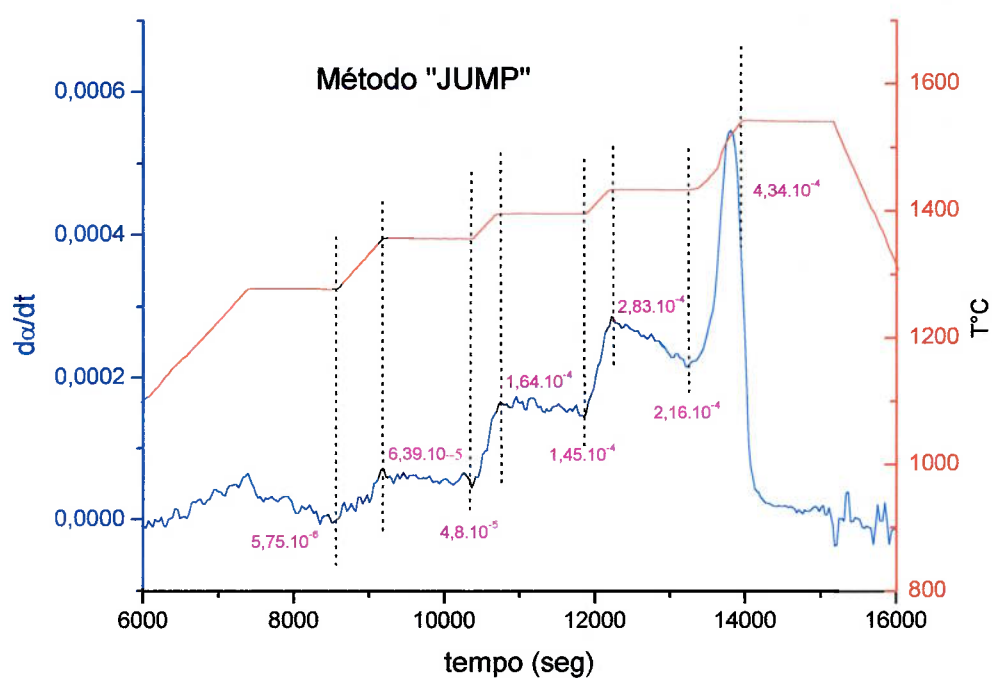


Figura 49. Aplicação do "jump method" à análise FSIA-  $UO_2+C+Si$ .

A Tabela 10 mostra os dados processados segundo a equação (55).

Tabela 10. Energias de ativação calculadas através do método “jump”.

$(d\alpha/dt)_1$	$(d\alpha/dt)_2$	T <sub>1</sub> (K)	T <sub>2</sub> (K)	$\ln[(d\alpha/dt)_1/(d\alpha/dt)_2]$	$1/T_2 - 1/T_1$	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
5,75E-6	6,39E-5	1550,5	1630,3	-2,40812	-3,16E-5	634,19
4,81E-5	1,64E-4	1630	1669	-1,226584	-1,43E-5	711,36
1,45E-4	2,83E-4	1668,8	1707,4	-0,668713	-1,36E-5	410,40
2,16E-4	4,34E-4	1707	1816,8	-0,697766	-3,54E-5	163,85

As energia de ativação pelo método “jump” resultaram da mesma ordem em relação ao método diferencial anteriormente empregado. Uma maior dispersão é notada, indicando uma maior sensibilidade devido ao fato que a energia de ativação é calculada em cada ponto. A discrepância em relação ao último valor é explicada em função da reação ter-se esgotado logo antes do início do patamar, levando, portanto, a um valor de  $d\alpha/dt$  tomado menor. A média entre os 3 primeiros valores, 585 kJ/mol, é compatível com a determinação anterior.

#### 4.5.3. Cálculo Cinético Através da Liberação de CO

Até o momento, os métodos basearam-se nas medidas de perda de massa obtidas na termobalança para o cálculo de  $\alpha$ , fração reagida. Entretanto, como foi sugerido nas seções anteriores, ocorre evaporação concomitante de reagentes (Si) e possíveis produtos intermediários (SiO), influenciando nos valores transitórios de  $\alpha$ . O sinal de perda de massa não permite separar os dois efeitos. A metodologia empregada envolveu a re-normalização de  $\alpha$ , fixando seu valor máximo como 1. Outra possibilidade, tratada nesta seção, é a monitoração da reação pela evolução de CO. O gás CO provém somente da reação de redução, quando C se combina com oxigênio. A única fonte de oxigênio no sistema é o óxido UO<sub>2</sub> e, portanto, a evolução de CO mede apenas a redução carbotérmica.

A evolução de CO foi registrada através do espectrômetro de massa acoplado à termobalança (vide Fig. 43), que fornece as concentrações do gás em função do tempo durante a análise (o balanço é constituído de argônio, gás de arraste). O cálculo de  $\alpha$  para o teor de CO em função do tempo é dado por:



$$\alpha = \frac{N_{UO_2i} - N_{UO_2t}}{N_{UO_2i}} = \frac{N_{COt} - N_{COi}}{N_{COi}} = \frac{\int_b^t \dot{V}_{CO}}{\int_b^t \dot{V}_{CO}} = \frac{\int_b^t \%CO}{\int_b^t \%CO} \quad (56)$$

A curva de %CO foi então integrada no tempo, sendo as integrais parciais até t divididas pela integral total em todo o intervalo considerado. A Figura 50 é o gráfico resultante das integrações, onde as linhas pontilhadas compreendem as isotermas do método FSIA.

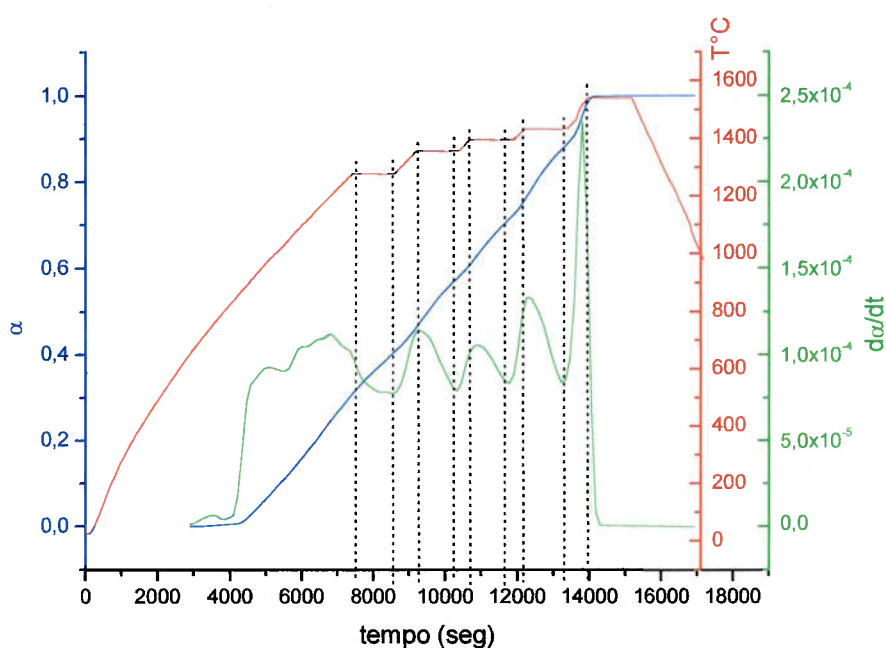


Figura 50. Análise SIA através da monitoração de gás CO evoluído na redução carbotérmica  $UO_2+C+Si$ .

O procedimento é idêntico ao anterior: construção do gráfico  $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$  para cada isoterma, cujos coeficientes lineares valem  $\ln k$  e os angulares  $n$  (Figura 51).

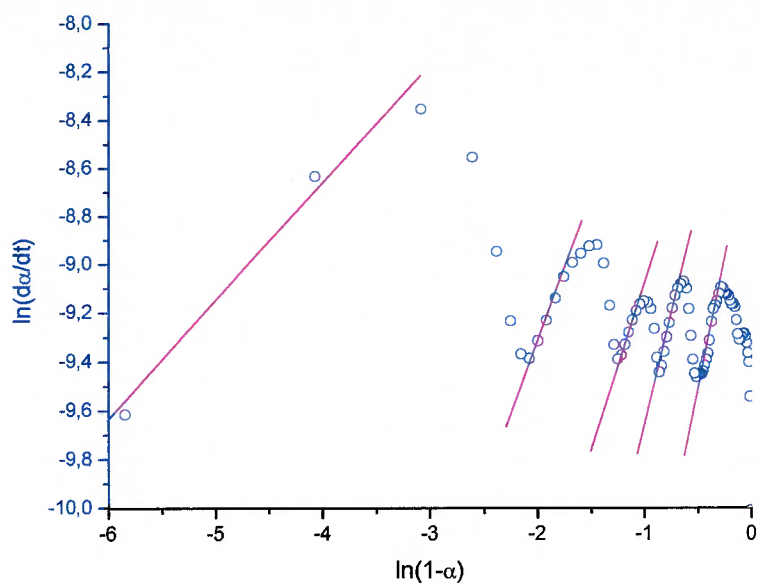


Figura 51. Ajustes de retas  $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$ .

Os pontos obtidos no último gráfico não ajustaram perfeitamente em uma reta. Aparentemente, ocorre um atraso de resposta (%CO) nos dados provenientes do espectrômetro de massa. Entretanto, foi possível obter-se um gráfico  $\ln k \times 1/T$ , mostrado na Figura 52, onde se nota uma inclinação referente à energia de ativação. Alternativamente, pode-se visualizar outro tipo de ajuste em baixa temperatura, de energia de ativação mais elevada (linha pontilhada). Um maior número de isothermas, cada qual de maior duração, seria necessário, esbarrando porém no caráter auto-sustentável da reação.

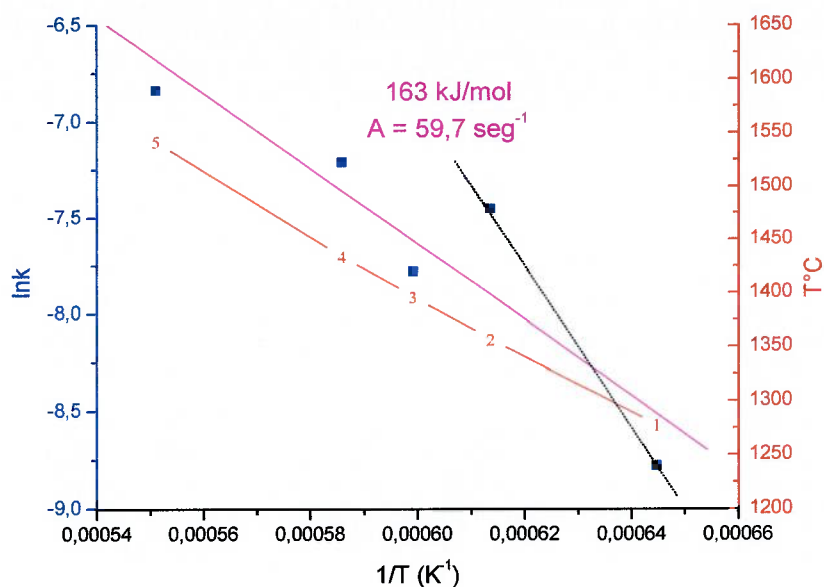


Figura 52. Energia de ativação através da monitoração da evolução de CO.

#### 4.5.4. Estudo Cinético da Redução de $U_3O_8 + C + Si$

O estudo da cinética da redução carbotérmica de  $U_3O_8$  foi conduzido na termobalança Setaram Setsys24 (2400°C). Neste caso utilizou-se apenas o módulo termogravimétrico, empregando-se cadinho de grafite de diâmetro 13mm, capaz de acomodar maiores massas. A composição da amostra é a mesma utilizada anteriormente: 64% Si + 32,3%  $U_3O_8$  + 3,7% C, em peso. A massa total utilizada foi de 369,77mg, vazão de 50mL/min e isotermas a cada 30°C a partir de 1400°C. A Figura 53 mostra os dados obtidos, processados como anteriormente, em termos de  $\alpha$ . O comportamento notado em todas as análises FSIA com  $U_3O_8$  diferiu com relação ao caso anterior, com carga de  $UO_2$ . O termograma e o sinal de espectrometria de massa apresentaram maior quantidade de ruído e variações súbitas de valores. Atribui-se a este fato uma certa dificuldade na saída de gases da mistura reagente.

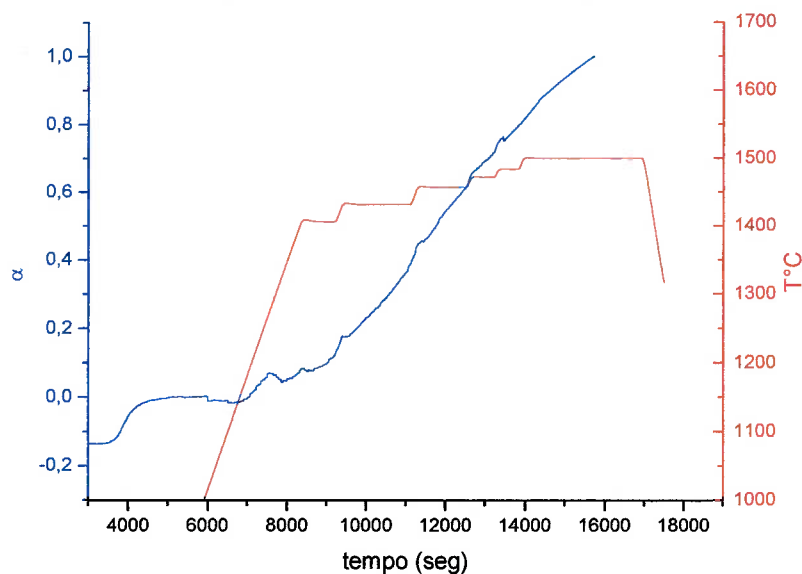


Figura 53. Redução carbotérmica de  $U_3O_8$  em banho de silício.

Procedendo da mesma forma que na seção de estudo cinético via perda de massa de  $UO_2$ , construiu-se o gráfico  $\ln(d\alpha/dt) \times \ln(1-\alpha)$  para cada isoterma, de onde os coeficientes lineares foram plotados versus  $1/T$ . Obteve-se um gráfico sobre o qual é possível visualizar duas inclinações (Figura 54). Entretanto, foram obtidos valores de energias de ativação muito elevados. Desta feita, as equações relacionadas ao controle por difusão foram minuciosamente examinadas novamente, a saber, Equação de Broushstein-Ginstling e de Jander, para controle por difusão em 3 dimensões. A Figura 55 mostra o ajuste obtido pela equação de Jander, que resulta em uma maior linearização. A energia de ativação encontrada já se encontra na faixa de valores razoáveis, embora a inclinação resultou invertida.

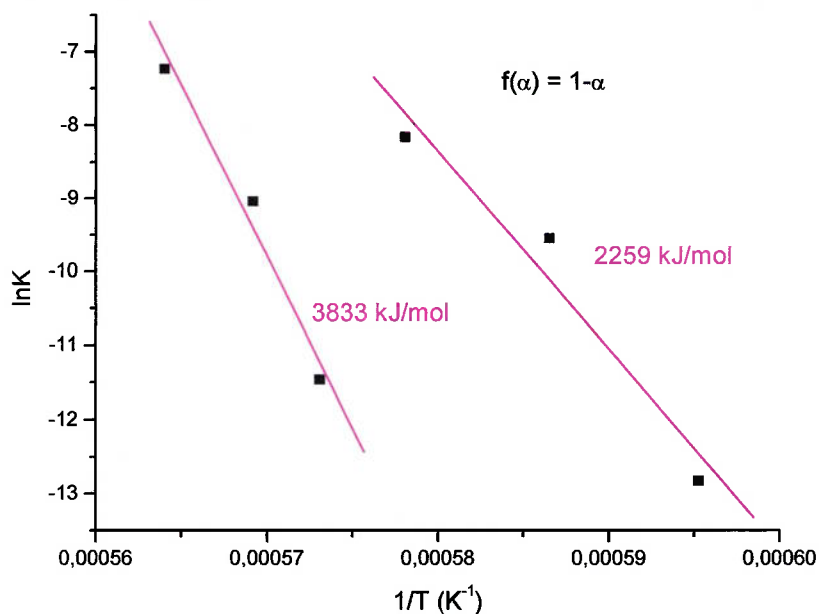


Figura 54. Energias de ativação para a redução carbotérmica de  $U_3O_8$  obtidas com a função  $f(\alpha)=1-\alpha$ .

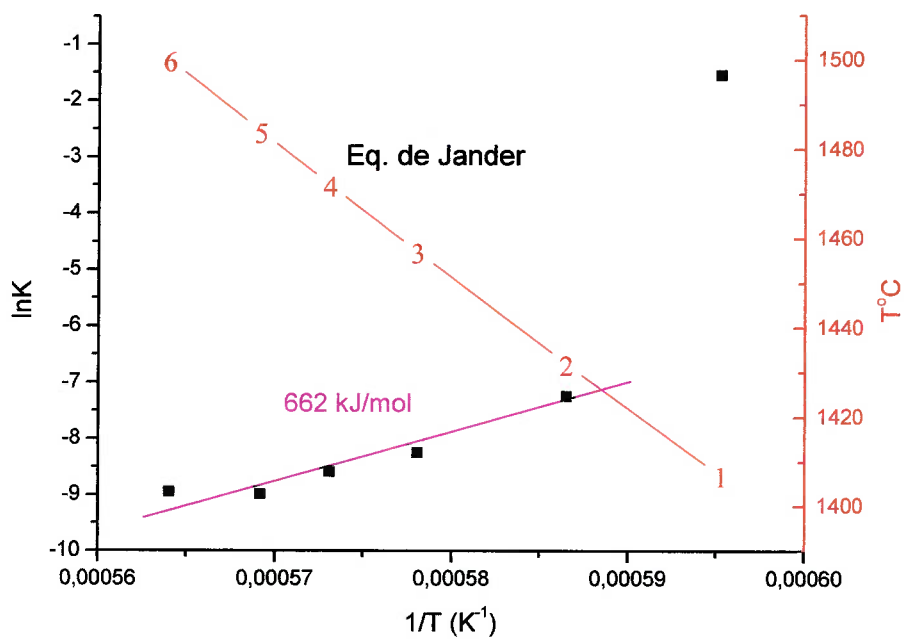


Figura 55. Energias de ativação para a redução carbotérmica de  $U_3O_8$  obtidas com a função de Jander  $f(\alpha) = (1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$ .

Inferiu-se que o controle da reação poderia ser representado por uma função “anti-Jander” ou de difusão reversa (Tab.4). Esta se relaciona com cilindros crescentes compostos de produtos formados pela reação, com controle de difusão de componente a partir do interior da partícula [45]. Entretanto, mais uma vez, a inclinação resultou invertida e os valores de energias de ativação muito elevados. Outra função que foi experimentada consiste no produto entre o 2º e 3º termos da equação de Sestak-Berggren, ou equação de Avrami, relacionada com o controle pelo crescimento de núcleos de produtos formados:

$$f(\alpha) = (1-\alpha) \cdot (-\ln(1-\alpha)) \quad (57)$$

As energias de ativação excederam 3000 kJ/mol, indicando que o modelo não se aplica. Adicionalmente, os gráficos resultantes  $\ln(d\alpha/dt) \times \ln f(\alpha)$  não ajustam muito bem em retas, apresentando traços difusos de pontos.

Uma análise mais detalhada do trabalho de Basu [57], onde FeO é reduzido em Fe líquido saturado com carbono, revelou que quando o redutor é adicionado na forma de grafite em suspensão no banho, a cinética é descrita pela equação de Johnson-Mehl (J-M), na forma diferencial:

$$d\alpha/dt = k^n \cdot t^{n-1} \cdot (1-\alpha) \quad , \quad t = \text{tempo em segundos} \quad (58)$$

Integrando:

$$\int \frac{d\alpha}{1-\alpha} = \int k^n t^{n-1} dt \quad \Rightarrow \quad -\ln(1-\alpha) = k^n \cdot t^n / n \quad \Rightarrow$$

$$\ln \ln(1/(1-\alpha)) = n \ln k + n \ln t - \ln n \quad (59)$$

O gráfico  $\ln \ln(1/(1-\alpha)) \times \ln t$  deve resultar em uma reta com inclinação  $n$  e coeficiente linear  $n \ln k - \ln n$ , de onde se pode determinar  $k$  e  $n$ . Procedendo a análise segundo a eq.(59), foi obtido um conjunto de retas em todas as isotermas, como mostrado na Figura 56. O caráter linear dos gráficos é uma forte indicação da validade do modelo.

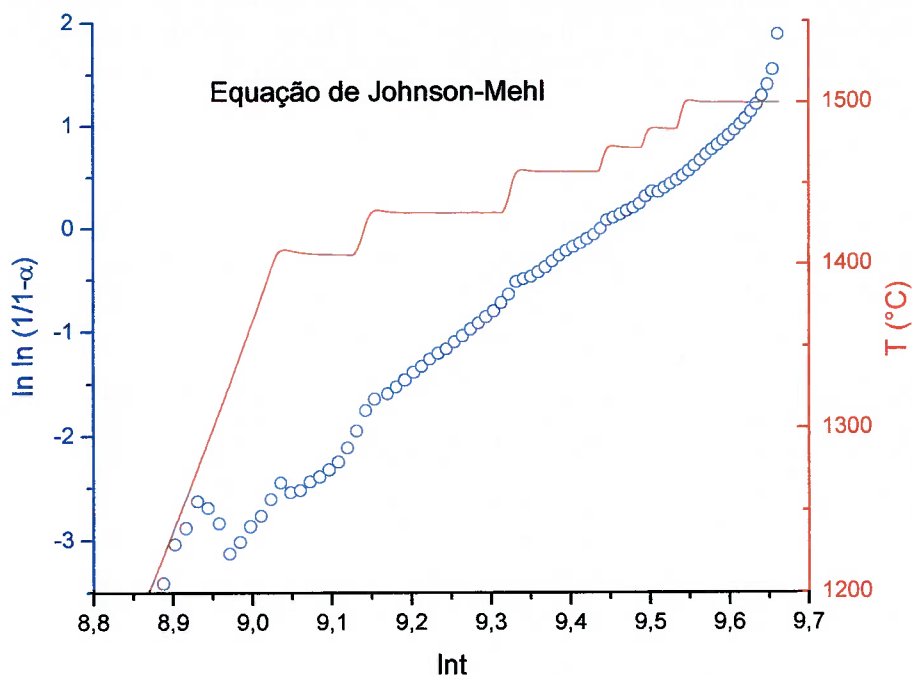


Figura 56. Análise dos dados termogravimétricos de redução carbotérmica de  $U_3O_8$  em banho de Si através da eq.(59).

A Tabela 11 mostra os dados numéricos obtidos pela aplicação do modelo, o qual permite determinar o expoente  $n$ , ou seja, o inverso da ordem de reação.

Tabela 11. Dados obtidos através do modelo de Johnson-Mehl.

<b>T (°C)</b>	<b>T (K)</b>	<b>n</b>	<b>lnk</b>	<b>k (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>ordem</b>
1407	1680	5,688	-9,199	1,01E-4	0,176
1432	1705	5,869	-9,139	1,07E-4	0,170
1457	1730	5,191	-9,123	1,09E-4	0,193
1472	1745	3,981	-9,083	1,14E-4	0,251
1484	1757	5,027	-9,120	1,10E-4	0,199
1500	1773	6,970	-9,191	1,02E-4	0,144

O gráfico de Arrhenius obtido computando as constantes de velocidade versus  $1/T$  é mostrado na Figura 57.

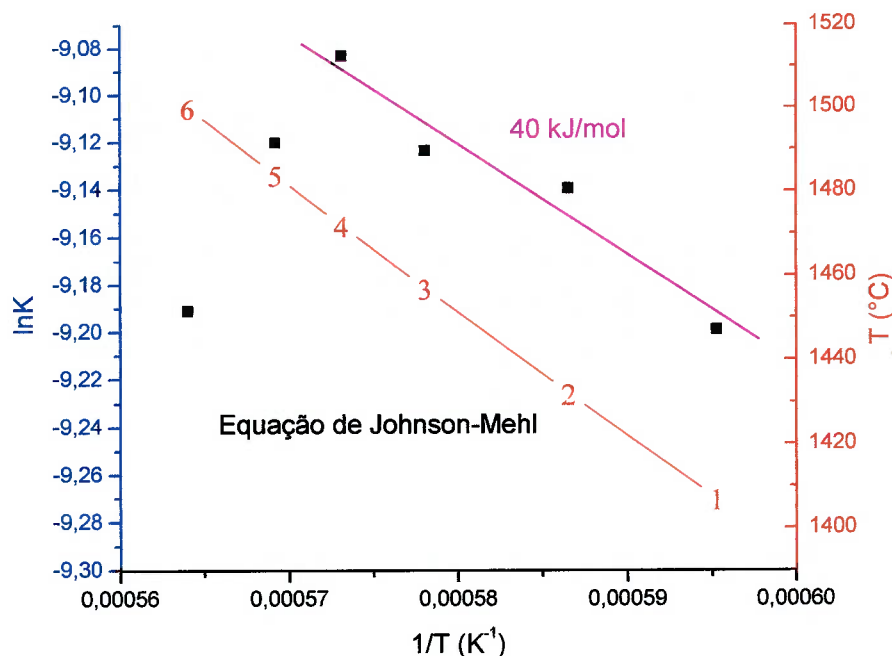


Figura 57. Energia de ativação de redução carbotérmica de  $U_3O_8$  pela aplicação do modelo de Johnson-Mehl, eq.(59).

Vale notar que ocorre uma mudança de mecanismo de reação em altas temperaturas, ou em altas conversões, se afastando do modelo proposto. Este modelo preconiza o controle da reação exercido pela nucleação de produtos, contrariamente à condição assumida na redução de  $UO_2$ . O resultado sugere que algum carbeto refratário é nucleado quando o óxido de partida é  $U_3O_8$ , o que se contrapõe ao resultado da seção 4.3, Fig. 33. Entretanto, deve-se ter em mente que a análise FSIA, devido ao estabelecimento dos patamares, possui uma taxa média de aquecimento bem inferior em relação à análise termogravimétrica realizada anteriormente. Portanto, a reação de formação de carbetos pode ocorrer devido ao tempo prolongado do ensaio.

Para investigar com maiores detalhes e confirmar a aplicação do modelo à redução carbotérmica de  $U_3O_8$ , uma análise TG-DTA simultânea foi conduzida com cadinhos de grafite. Foram programadas 12 isotermas a partir de  $1400^\circ\text{C}$  até  $1600^\circ\text{C}$ ,



com intervalos de 15°C. A Figura 58 mostra a análise realizada. A massa de amostra utilizada foi de 97,28 mg.

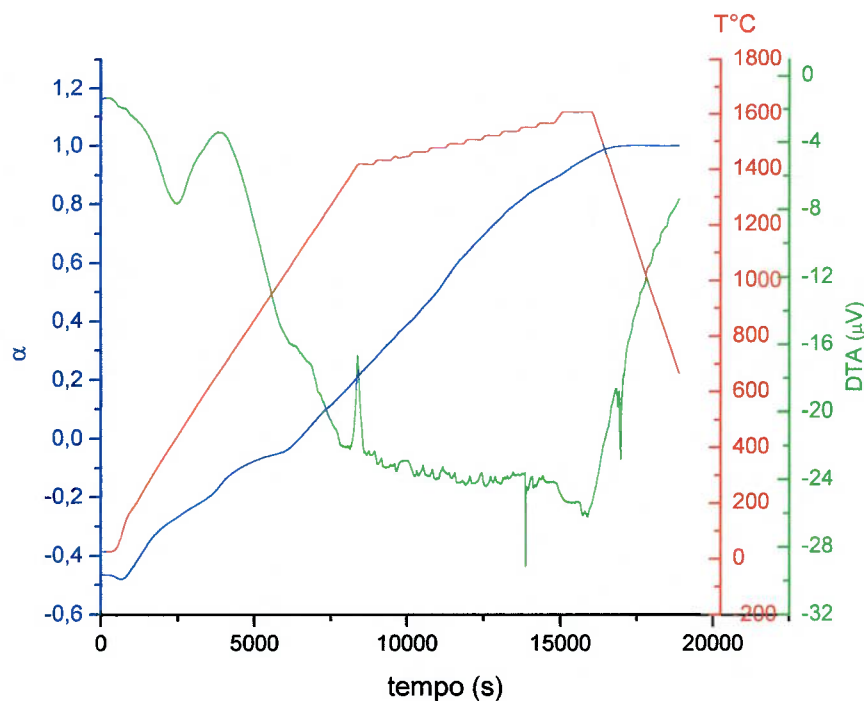


Figura 58. Análise TG-DTA FSIA de redução carbotérmica de  $U_3O_8$  em banho de Si; análise 30: 64% Si + 32,3%  $U_3O_8$  + 3,7% C

A aplicação do modelo de Johnson-Mehl, mostrado na Figura 59, forneceu bons resultados em termos de obtenção de pontos bem alinhado, indicando que descreve bem a cinética do processo. A Tabela 12 relaciona os dados numéricos determinados em cada isoterma. A Figura 60 mostra as energias de ativação determinadas pelo ajuste de retas aos pontos obtidos.

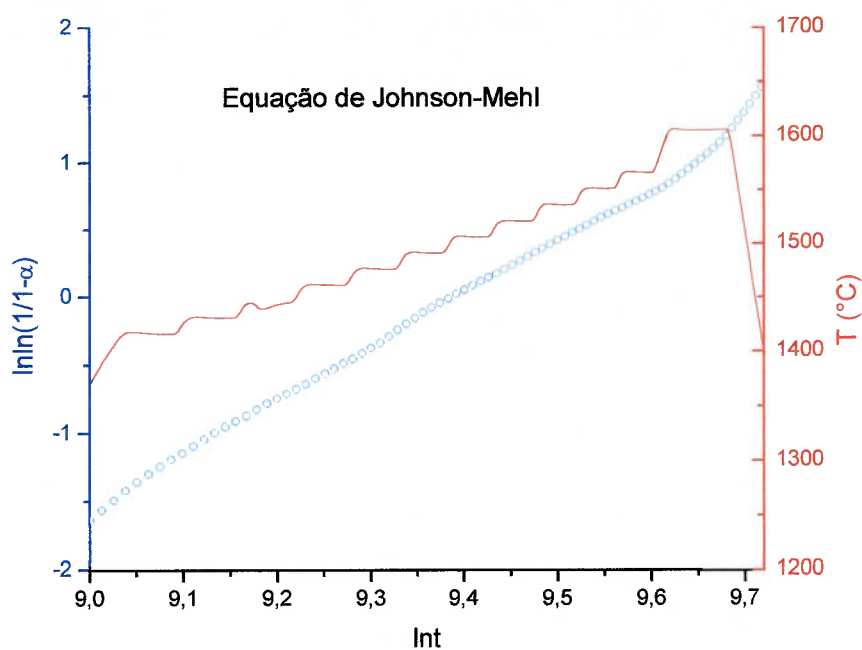


Figura 59. Análise dos dados termogravimétricos pela eq.(59), análise 30.

Tabela 12. Dados numéricos determinados pelo experimento FSIA da Figura 58.

<b>T (°C)</b>	<b>T (K)</b>	<b>n</b>	<b>lnk</b>	<b>k (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>ordem</b>
1416	1689	4,560	-9,014	1,217E-4	0,219
1431	1704	4,004	-9,035	1,191E-4	0,250
1443	1716	4,318	-9,029	1,199E-4	0,231
1461	1734	3,702	-9,049	1,176E-4	0,270
1476	1749	3,959	-9,047	1,177E-4	0,253
1491	1764	4,083	-9,040	1,186E-4	0,245
1506	1779	3,643	-9,031	1,197E-4	0,275
1520	1793	3,808	-9,036	1,190E-4	0,263
1536	1809	3,627	-9,026	1,202E-4	0,276
1551	1824	3,610	-9,025	1,204E-4	0,277
1566	1839	3,367	-9,008	1,224E-4	0,297
1605	1878	5,333	-9,146	1,067E-4	0,188

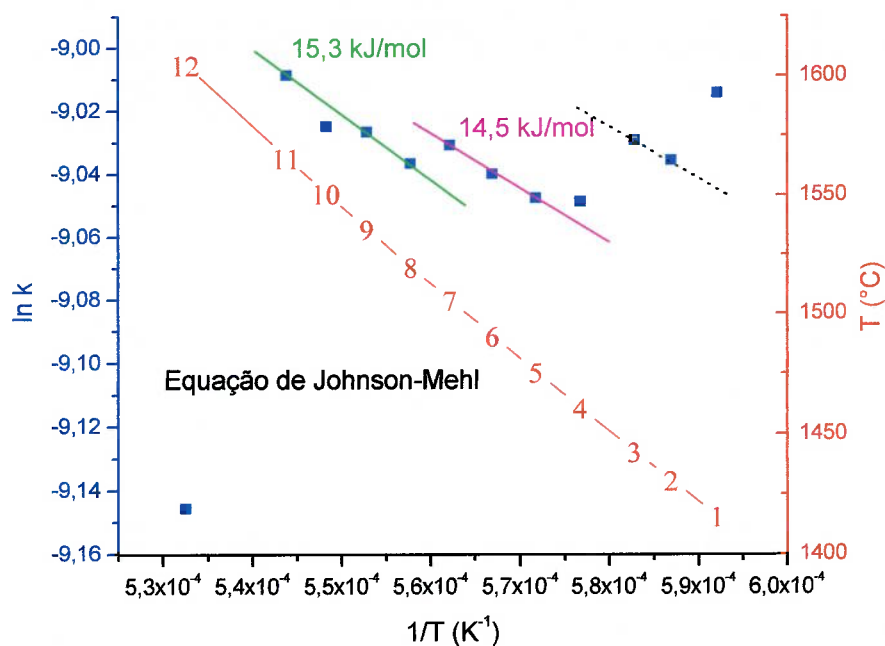


Figura 60. Energias de ativação determinadas na redução carbotérmica de  $U_3O_8$  em banho de Si – análise 30.

#### 4.5.5. Discussão do Estudo Cinético

As determinações efetuadas para as energias de ativação da reação de redução carbotérmica estão compatíveis com a literatura. Os valores para  $UO_2$  foram de 532 kJ/mol, ou 585 kJ/mol pelos métodos diferencial e “jump”, respectivamente. Estes são valores típicos para controle por reação química. Já o valor obtido via evolução de CO é bem inferior, sugerindo controle por difusão. Deve-se salientar o atraso na resposta do espectrômetro, que pode ter influenciado nos resultados. Ding [26] determinou a energia de ativação na redução de óxidos de cromo em banhos metálicos e escória em 472 kJ/mol. Os valores de Filsinger [58] para cada qual das diversas reações que compõe o mecanismo da redução carbotérmica da sílica variam entre 340 e 505 kJ/mol. Min [65] determinou 251 kJ/mol para a redução de FeO em processo de fusão-redução (smelting). Todos os autores descrevem o controle do processo por reação química.

Diversos estudos cinéticos de reações carbotérmicas de óxidos de urânio para a obtenção de carbetos, acima de 1400°C, apresentam dados na faixa 280-360 kJ/mol [66-72]. Neste grupo de trabalhos, é sugerido que ora o controle é por reação química, ora por difusão de constituintes, embora haja evidências de controle misto,

visto que energias de ativação desta ordem sugerem controle por reação. Namba [67] e Mukerjee[71,72] sugerem a equação de Jander com descritora do mecanismo de redução a carbetos.

Com relação aos dados atuais, existe uma certa confiança em descrever o processo de redução carbotérmica de  $UO_2$  em presença de banho de silício como controlado por reação química na interface partícula de  $UO_2$ /banho. Os valores obtidos para as energias de ativação são um pouco elevados, mas deve-se ter em mente que está-se trabalhando nos limites da termodinâmica, ou seja, o carbono não é um redutor de óxidos de urânio. Mais especificamente, CO é menos estável que  $UO_2$ , e a reação é deslocada às custas do abaixamento da atividade do U no banho e pelo abaixamento da  $P_{CO}$  pelo arraste de gás argônio. Então, qualquer desvio destas condições, mesmo que localmente, provocaria a suspensão da reação. Outro fator que pode causar desvios é a evolução de outros gases, colaborando com a perda de massa registrada. O óxido volátil SiO pode ser formado através de reações paralelas envolvendo a participação do Si como redutor. Do mesmo modo, a evaporação do banho de Si em alta temperatura afeta os resultados.

Por sua vez, a redução de  $U_3O_8$  nas mesmas condições tem comportamento diferente, sugerindo, em razão do excelente ajuste segundo a equação Johnson-Mehl, um controle por nucleação de produtos. Na realidade, a redução de  $U_3O_8$  a  $UO_2$  provoca uma grande redução de volume das partículas no aquecimento, antes de iniciada a redução. É possível que as partículas de  $UO_2$  percam o contato com o banho e, desta feita, a formação de carbetos de urânio e de silício seja favorecida. Entretanto, segundo o conceito do processo de redução em banhos solventes, o carbeto de urânio é instável em presença de Si líquido, devendo sofrer dissolução, conformando a liga U-Si. Assim, a cinética desviaria do padrão determinado para  $UO_2$ , dependendo da velocidade de formação de  $UC_x$  pela reação geral:



Esta reação é de estado sólido, dependendo da formação de núcleos e/ou de difusão para progredir. As energias de ativação resultaram em baixos valores, sugerindo controle por nucleação: 40 kJ/mol com massa reagente de 369,77 mg e 15 kJ/mol para 98,28 mg.

## 5. CONCLUSÕES

- 5.1. A redução carbotérmica de óxidos reativos em banhos metálicos solventes constitui uma classe de processos viável tecnicamente. Neste trabalho foram estudados os sistemas  $UO_2+C$  em banhos de Sn e Si por meio experimental. Todos os sistemas sofreram as reações esperadas, conformando ligas com os metais solventes, o que foi atestado pela presença de picos referentes aos intermetálicos formados, obtidos por difração de raios-X. A redução carbotérmica também foi comprovada através da evolução de gás CO quando da fusão do banho, para o sistema  $UO_2+C$ .
- 5.2. A condição necessária à redução carbotérmica de óxido reativo para a formação de liga é a existência de composto intermetálico de alto ponto de fusão no diagrama de fases binário metal-metal solvente. A refratariedade do intermetálico implica em uma alta energia de ligação entre os metais, fazendo-se sentir mesmo no estado líquido. O resultado é o abaixamento da atividade do metal reduzido na liga em várias ordens de grandeza com relação à fração molar. O banho de silício é especialmente adequado visto que forma intermetálicos de ponto de fusão elevados com o urânio. Em decorrência, a taxa de reação com solvente de silício é superior ao estanho.
- 5.3. A liga formada pela redução carbotérmica de  $UO_2$  em banho de estanho é composta de matriz de estanho e intermetálico  $USn_3$ . Carbetos de urânio e  $UO_2$  residual também se fazem presentes, indicando que a reação não se completa e é deslocada com certa dificuldade para o sentido dos produtos.
- 5.4. A redução em banho de Sn é favorecida pela maior temperatura, menor concentração de U e menor quantidade de C além da composição estequiométrica. Um redutor de alta superfície específica (C negro-de-fumo) aumenta o rendimento e velocidade da redução.
- 5.5. A reação carbonitrotérmica de  $UO_2$  em banho de Sn atinge alto rendimento em menores temperaturas. O nitrogênio desloca a reação no sentido dos produtos pela formação de nitretos de urânio.
- 5.6. O produto de redução do  $UO_2$  por carbono em banho de Si é uma liga composta de Si primário e eutético contendo intermetálico  $USi_3$ . Não foi

detectado óxido residual não-reagido. O carbono residual se encontra dissolvido na rede do intermetálico, enquanto a matriz de Si está isenta deste elemento. Pequena quantidade de SiC foi detectada, sem reconhecimento do microconstituente associado.

- 5.7. A formação de outros gases, como SiO e Si vapor, foi evidenciada devido às perdas de massa superiores às nominais da redução carbotérmica. Outros caminhos paralelos de reação foram considerados, contando com a participação do Si como redutor.
- 5.8. A redução do óxido  $U_3O_8$ , de estequiometria estável ao ar, resulta em produtos análogos ao  $UO_2$ . O emprego de óxido de alta superfície específica promove a reação de redução, evitando a formação de carbeto de silício.
- 5.9. A compactação da carga reagente exerce um efeito benéfico na redução em banho de Si, seja na conversão mais elevada, seja na antecipação da redução.
- 5.10. O estudo cinético demonstrou que a cinética de redução carbotérmica de  $UO_2$  em banhos de Si é controlada por reação química na interface  $UO_2$ /banho Si. Energias de ativação calculadas por diferentes métodos forneceram valores de 532 e 585 (médio) kJ/mol. A redução de  $U_3O_8$  inicial parece ser controlada por nucleação, o que indica a formação prévia de fase sólida – carbeto de urânio e/ou silício- que sofre posteriormente dissolução no banho.
- 5.11. A redução de óxidos de urânio em banhos de silício é um processo promissor, merecendo maiores investigações.

## ANEXO 1. SISTEMAS ADICIONAIS ESTUDADOS ( $Me_xO_y-C-Me_{solv}$ )

São apresentados alguns resultados obtidos a partir do processo de redução carbotérmica de óxidos de metais reativos auxiliada por banhos solventes metálicos. A Tabela 13 mostra os sistemas estudados de forma preliminar. O teor do óxido de zircônio  $ZrO_2$  empregado é superior a 99%, enquanto a alumina é de fonte comercial de alta pureza (Alcoa A-1000).

Tabela 13. Sistemas estudados - composição de amostras.

Sistema	Código	Composição
$ZrO_2+Cam+Cu$	15ZrCCu	15%( $ZrO_2+C$ )
$Al_2O_3+Cam+Cu$	33AlCCu	33%( $Al_2O_3+C$ )

### A1. Sistema $ZrO_2-C-Cu$

O objetivo desta seção reside na obtenção de liga Cu-10%Zr (em massa). As amostras contendo 15%( $ZrO_2+C$ ) + Cu foram ensaiadas no equipamento TG/DTA utilizando os procedimentos descritos anteriormente. Os termogramas obtidos são mostrados na Figura 61, para as reações sob argônio e nitrogênio. O rendimento da redução obtido sob nitrogênio foi superior em relação ao argônio.

A reações envolvidas são:



$$\Delta G^\circ_T = 206800 + 6,66T \log T - 107,9T \quad (62)$$



$$\Delta G^\circ_T = -44100 + 2,2T \quad (64)$$



$$\Delta G^\circ_T = -87900 + 23,11T \quad (66)$$

Os cálculos termodinâmicos revelam que, a 1900K, o carbeto será formado quando  $a_{Zr}$  atingir  $2,6 \cdot 10^{-5}$ , ou seja, torna-se extremamente difícil solubilizar certa quantidade de Zr em Cu, mantendo a  $a_{Zr}$  abaixo deste nível. Entretanto, frente ao rendimento nominal esperado sob argônio, representado por uma perda de massa de apenas 5,7% (para 15%(ZrO<sub>2</sub>+C)), pode-se considerar que a redução foi bem sucedida. No caso da redução sob N<sub>2</sub>, supondo que todo o nitrogênio tenha sido absorvido pelo banho para a formação de ZrN, a perda de massa esperada seria de 4,3%. Segundo a curva 15ZrCCu sob N<sub>2</sub> da Figura 61, este resultado foi ultrapassado, muito embora deve-se considerar também uma possível evaporação do Cu em altas temperaturas. Como verificado para UO<sub>2</sub>+C+Sn, N<sub>2</sub> participa como gás reativo, favorecendo a redução.

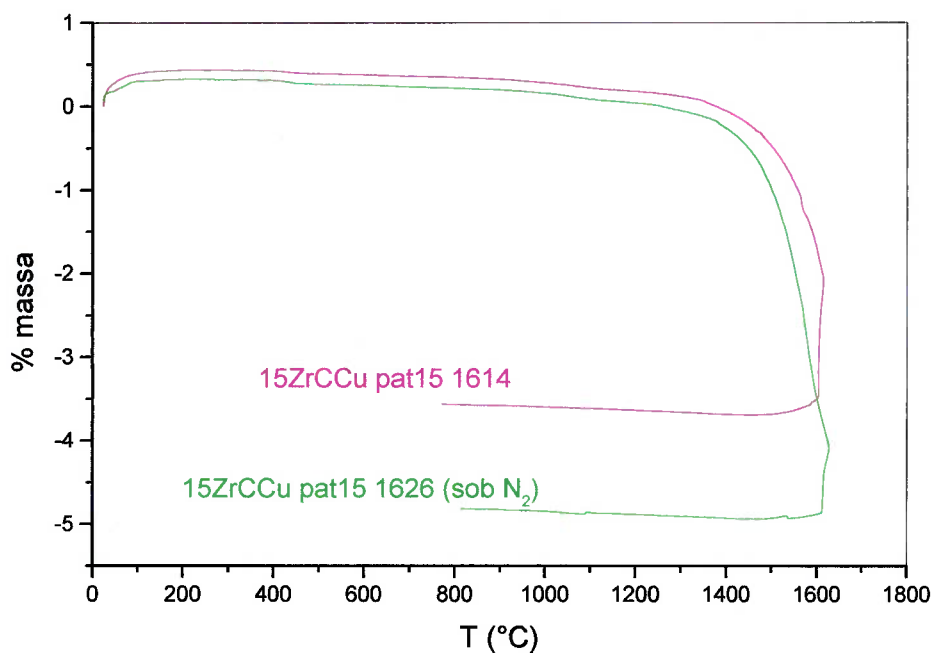


Figura 61. Termogramas obtidos para o sistema ZrO<sub>2</sub>-C-Cu; pat15: patamar de alta temperatura de 15 min.

A caracterização do produto via difração de raios-X demonstrou a presença das fases ZrC, ZrO<sub>2</sub> residual e Cu para a condição sob Ar, e ZrN, ZrO<sub>2</sub> e Cu para a reação conduzida sob nitrogênio. Os resultados sugerem que a redução prossegue a Zr, que reage imediatamente com C ou N, produzindo os respectivos carbeto e



nitreto, de acordo com as reações (63) e (65). A formação de ZrN preferencialmente a ZrC é condizente com a maior estabilidade do primeiro. A energia livre de formação de ZrN a 1900K é -44 kcal, contra -39,9 kcal para ZrC (eq.(66) e eq.(64)). Segundo análise de difração de raios-X do produto reagido, a ausência de Zr em solução no cobre é confirmada pela exata coincidência dos ângulos  $2\theta$  referentes aos picos obtidos, em relação ao cobre puro.

## A.2. Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-Cu}$

A redução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a alumínio é apenas viável comercialmente através do Processo Hall-Heroult, compreendendo a eletrólise de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em banho de sais fundidos a altas temperaturas. O método tem alto custo em razão do elevado consumo de energia elétrica: cerca de 13kWh/kg Al reduzido.

Processos de redução carbotérmica da alumina mostraram-se infrutíferos devido à tendência do metal em formar carbetos. A presente seção do trabalho pretende investigar a redutibilidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a Al metálico em banho de Cu, o qual é empregado para diminuir a  $a_{\text{Al}}$  a níveis bastante reduzidos. O diagrama de equilíbrio Cu-Al é mostrado na Figura 62. Pode-se verificar que, em se adicionando Al ao Cu, ocorre inicialmente uma diminuição do ponto de fusão da liga, posteriormente se elevando novamente no campo de estabilidade da fase  $\beta$ . Adicionalmente, cobre é um banho solvente potencial devido a sua baixa solubilidade de carbono e a tendência a não-formação de carbetos.

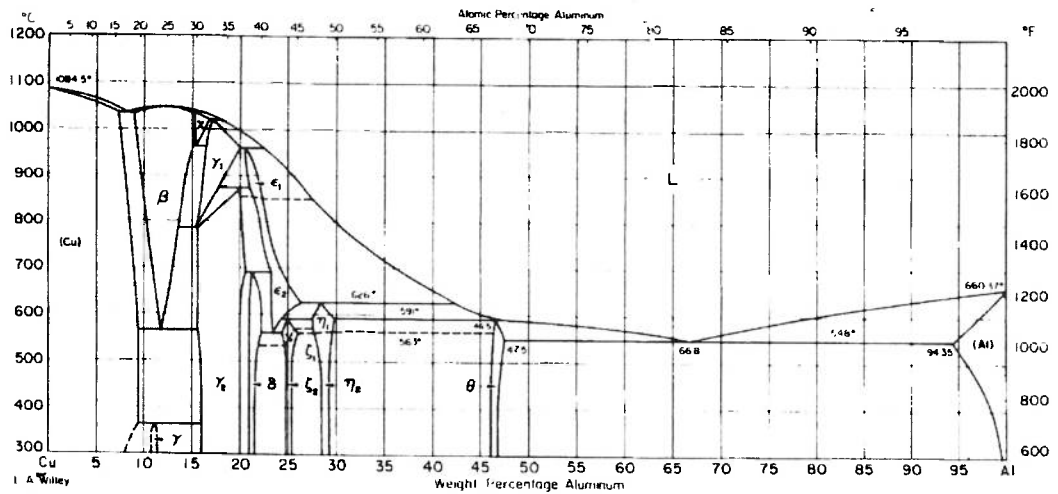


Figura 62. Diagrama de equilíbrio Cu-Al [50].

A composição escolhida para o sistema foi 33%(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+C)+Cu (em massa), calculada para resultar em 15%Al dissolvido em Cu, onde a fase β apresenta a máxima estabilidade (ponto de fusão). Assume-se as reações:



$$\Delta G^\circ_T = 245560 + 3,75T \log T - 217,92T \quad (68)$$



$$\Delta G^\circ_T = -63700 + 23T \quad (70)$$

A energia livre padrão da reação de redução (eq.(67)) é negativa em ampla faixa de temperaturas. Em 1900K, o valor calculado é -145 kcal, o que indica que é favorecida no sentido dos produtos, característica esta não verificada nos demais sistemas estudados. Por outro lado, calcula-se  $\Delta G^\circ_{1900\text{K}} = -20$  kcal para a formação de carbetos (eq.(69,70)), de onde se calcula a atividade de Al dissolvido na liga necessária para a formação de carbetos da ordem de  $5 \cdot 10^{-3}$ . Os valores calculados são comparáveis aos apontados na redução carbotérmica de UO<sub>2</sub> a urânio (Tab.6).

A figura 63 mostra as curvas TG/DTA obtidas para o ciclo de temperaturas usado anteriormente. A conversão dada pela perda de massa é elevada, chegando a 11% em massa, contra 20% teórico para conversão total.

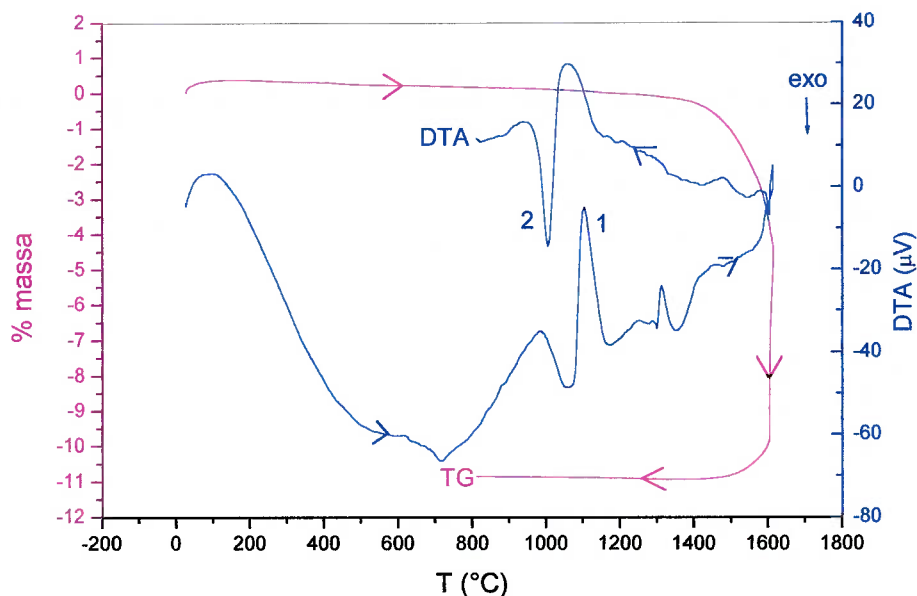


Figura 63. Análise térmica simultânea do sistema 33%(  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{C}$ )+Cu; picos DTA: 1-fusão do cobre, 2-solidificação da liga Cu-Al.

O espectro de difração de raios-X é mostrado na Figura 64. Os picos obtidos mostram grande deslocamento em relação aos ângulos referentes ao Cu puro. O deslocamento para menores ângulos sugere uma dilatação da célula unitária do Cu pela solução sólida de átomos de alumínio, cujo raio atômico é maior. Foram também identificados pequenos picos referentes a alumina residual.

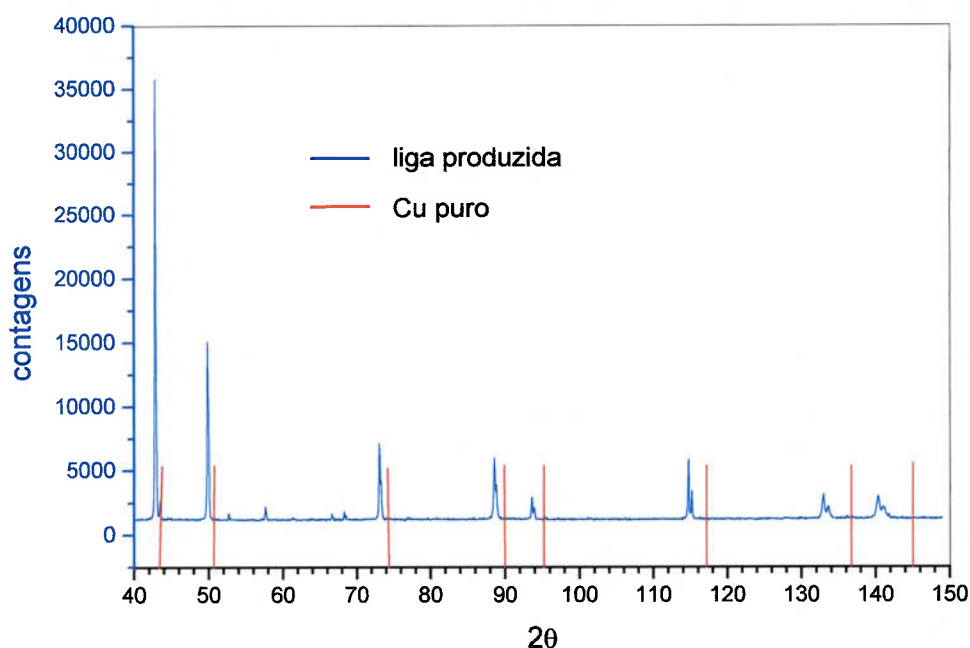


Figura 64. Perfil de difração de raios-X obtida na redução do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{C}+\text{Cu}$ .

A obtenção de liga Cu-Al por método semelhante (processo Cowles) é conhecida até mesmo antes da invenção do processo Hall-Heroult. Dentro do objetivos da presente linha de pesquisa, deve-se buscar um metal solvente de baixo custo, formador de intermetálico estável com o alumínio, que ofereça uma alternativa à eletrólise de sais fundidos. Caso não se deseje obter uma liga-mãe de alumínio-metal solvente, pode-se separar os constituintes através de um tratamento posterior à redução carbotérmica. A adição de um terceiro metal ao banho o qual forme liga com o metal solvente e mostre interação fortemente repulsiva com o metal reduzido serve a este fim. O estanho apresenta tal comportamento: forma liga com o Cu (bronzes) e repele o alumínio, o que resulta na formação de 2 fases líquidas, passíveis de sifonamento.

**LISTA DE REFERÊNCIAS**

- [1] ANDERSON, R.N.; PARLEE, N.A.D. Carbothermic Reduction of Refractory Metals, **J. Vac. Sci. Technol.**, Vol 13, No 1, 526-529, JAN/FEB 1976.
- [2] ANDERSON, R.N.; PARLEE, N.A.D. **Carbothermic Method for Converting a Reactive Metal Oxide to Metal or Nitride Form in a Specific Molten Metal Solvent.** U.K. Patent 1,342,991, 18 JAN. 1971.
- [3] ANDERSON, R.N.; PARLEE, N.A.D. Nitrogen-nitride reactions in Molten U-Sn Alloys, **Metallurgical Transactions**, vol 2, 1599-1604, JUN 1971.
- [4] ANDERSON, R.N.; PARLEE, N.A.D.; GALLAGHER, J.M. Application of Nitride-forming Reactions to Reprocessing of Spent Nuclear Fuels. **Nuclear Technology**. Vol 13, 29-35, JAN 1972.
- [5] Frost, B.R.T., (Ed), "**Materials Science and Technology – Vol 10A- Nuclear Materials**", VCH, p. 227, 1994.
- [6] ANDERSON, R.N.; PARLEE, N.A.D. **Carbothermic Reduction Method for Converting Metal Oxides to Metal Form.** Int. Cl. C22b 21/02. U.S. Patent 3,794,482, 26 FEB 1974.
- [7] CAPOCCHI, J.D.T. **Estudo Experimental da Obtenção de Tório Metálico por Redução Direta de Óxido de Tório por Metais Líquidos.**1970 Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo,1970.
- [8] FUWA, A; ANDERSON, R. N.; PARLEE, N. A. D. Nitrogen-nitride Equilibria in Molten Pr-Sn Alloys. **High Temperature Science**. vol.5, 165-175, 1973.
- [9] FUWA, A; ANDERSON, R. N.; PARLEE, N. A. D. Nitrogen-nitride Equilibria in Molten Gd-Sn Alloys. **High Temperature Science**, vol. 5, 325-334, 1973.
- [10] SLIVINSKY, S. H.; PARLEE, N. A. D. Nitrogen-nitride Equilibria in Molten Uranium-Thorium-Tin Alloys. **J. Am. Ceramic Soc.**, vol. 69, [11] 833-36, 1986.
- [11] SLIVINSKY, S. H.; PARLEE, N. A. D. Thermodynamics of Nitride Formation in Thorium-Uranium-Tin Alloys. **J. Am. Ceramic Soc.**, vol.71, [11] 1005-1007, 1988.

- [12] HESHMATPOUR, B.; PARLEE, N. A. D.; STEVENSON, D.A. Correlations for Thermodynamic and Kinetic Properties of Gas Solutes in Liquid Metal Solvents. **High Temperature Science**, vol.15, 55-67, 1982.
- [13] HUA, C. H.; PARLEE, N. A. D. Prediction of the Effects of Surface-active Elements on Gas-liquid Metal Kinetics. **Metallurgical Transactions B.** vol. 13B, 357-367, 1982.
- [14] HUA, C. H.; PARLEE, N. A. D. On the Interfacial Kinetics of the Reaction of CO<sub>2</sub> with Liquid Iron. **Metallurgical Transactions B.**, Vol. 14B, 504-506, SEPT. 1983.
- [15] HWANG, J.; PARLEE, N. A. D. Nitrogen-nitride Equilibria in Molten Tin-Titanium Alloys. **High Temperature Science**, vol.18, 1-16, 1984.
- [16] PROTOPAPAS, P.; ANDERSEN, H.C.; PARLEE, N. A. D. Theory of Transport in Liquid Metals. I. Calculation of Self-diffusion Coefficients. **Journal of Chemical Physics**, vol.59, No.1, JULY 1973.
- [17] PROTOPAPAS, P.; PARLEE, N. A. D. On a Theory for the Derivation of the Hrad-Sphere Diameters of Liquid Metals as a Function of Temperature. **High Temperature Science** vol.6, 1-15, 1974
- [18] HOWEL, W. J.; ECKERT, C. A.; ANDERSON, R. N. Carbothermic Reduction Using Liquid Metal Solvents. **Journal of Metals**, 21-23, JULY 1988.
- [19] SAAVEDRA, A. F.; KIBBY, R. M. Investigating the Viability of Carbothermic Alumina Reduction. **Journal of Metals**, 32-36, NOV 1988.
- [20] CLINCHE, G.; DALLAIRE, S. Syntesis of TiC and (Ti,W)C in Solvent Metals. **Materials Science and Engineering**, A148, 319-328, 1991.
- [21] SURI, A. K.; SINGH, K., GUPTA, C. K. Nitriding Process for the Recovery of Niobium from Ferroniobium. **Metallurgical Transactions B**, vol. 23B, AUG, 437-442, 1992.
- [22] LEFORT, P.; BILLY, M. Mechanism of AlN formation through the Carbothermal Reduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Flowing N<sub>2</sub> atmosphere. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol.76 [9] 2295-2299, 1993.
- [23] OGAWA, T.; SHIRASO, Y.; MINATO, K.; SERIZAWA, H. Thermodynamics of Carbothermic Syntesis of Actinide Mononitrides. **J. Nuclear Materials**, vol. 247, 151-157, 1997.

- [24] SUZUKI, Y.; ARAI, Y.; OKAMOTO, Y.; OHMACHI, T. Preparation of Neptunium Mononitride by Carbothermic Reduction. **J. Nuclear Science and Technology**, vol.31 [7], 677-680, JULY 1994.
- [25] TAKANO, M.; ITOH, A.; AKABORI, M.; OGAWA, T.; NUMATA, M.; OKAMOTO, H. Carbothermic Synthesis of (Cm,Pu)N. **J. Nuclear Materials**, vol. 294, 24-27, 2001.
- [26] DING, Y. L.; MERCHANT, A. J. Kinetics and Mechanism of Smelting Reduction of Fluxed Chromite. Part 1. Carbon-Chromite-Flux Composite Pellets in Fe-Cr-C-Si Melts, **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 26 No. 4, 247-253, 1999.
- [27] RESTIVO, T.A.G.; NUNES, P.C.R.; PAGANO Jr, L. Redução de TCAU a UO<sub>2</sub> em forno de leito fluidizado – aspectos preliminares. In: 2<sup>o</sup> CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, 1997, São Paulo. **Anais**. 1997.
- [28] RESTIVO, T. A. G.; SILVA, S. L. Specific Surface Area Determination by TG/DSC. **Thermochimica Acta**, vol.328, 47-53, 1999.
- [29] CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J.(Ed.), **Materials Science and Technology**, Vol 2A. Characterization of Materials, Part 1, VCH, 1992.
- [30] DUVAL, C. **Inorganic Thermogravimetric Analysis**, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier Publ. Co., 1963.
- [31] CHARLESLEY, E. L.; WARRINGTON, S. B. (Ed.). **Thermal Analysis – Techniques and Applications**. Roy. Soc. of Chemistry, Cambridge, 1992.
- [32] MACKENZIE, R. C. (Ed.), **Differential Thermal Analysis**. Academic Press (London), 1972.
- [33] SORENSEN, O. T. Quasi-isothermal Methods in Thermal Analysis. **Thermochimica Acta**, vol.50, 163-175, 1981.
- [34] SORENSEN, O. T. Thermogravimetric and Dilatometric Studies Using Stepwise Isothermal Analysis and Related Techniques. **J. Thermal Analysis**, vol. 38, 213-228, 1992.
- [35] HUSUM, P. L.; SORENSEN, O. T. Computer Controlled Forced Stepwise Isothermal Analysis. **Thermochimica Acta**, vol.114, 131-138, 1987.

- [36] RESTIVO, T. A. G.; SORENSEN, O. T. Estudo da Cinética de Sinterização por Dilatometria Quasi-isotérmica. In: 2<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA. Poços de Caldas, 2000. **Livro de Resumos**. 2000.
- [37] GUEDES E SILVA, C. C.; RESTIVO, T. A. G. Estudo dos Mecanismos de Difusão em Cerâmicas a Base de Alumina. In: 14<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAS, Águas de São Pedro: ABRATEC, SP 2000. **Anais**. 2000.
- [38] RESTIVO, T.A.G.; PAGANO JR., L. Sintering studies on the  $UO_2.Gd_2O_3$  system using SID method, In: CONFERENCE ON CHARACTERIZATION AND QUALITY CONTROL OF NUCLEAR FUELS 2002, Hyderabad: IAEA, India. **Anais**. 2003.
- [39] CHEN, F., SORENSEN, O. T., MENG, G; PENG, D. Thermal Decomposition of  $BaC_2O_4.0.5H_2O$  Studied by Stepwise Isothermal Analysis and Non-isothermal Thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis**, vol. 53, 397-410, 1998.
- [40] LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, Vol-2. Cálculo de Reatores. John Wiley and Sons, EUA, 1972.
- [41] CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. (Ed.), **Materials Science and Technology**, Vol 11. Structure and Properties of Ceramics, VCH, 1987.
- [42] ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**, McGraw-Hill, 1974.
- [43] RAVINDRAN, P. V. Lumped Parameter Equation and Thermoanalytical Curves. **Thermochemica Acta**, vol.39, 135-142, 1980.
- [44] VYAZOVKIN, S., WIGHT, C. A. Model-Free and Model-Fitting Approachs to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data. **Thermochemica Acta** vol.340-341, 53-68, 1999.
- [45] DICKINSON, C.F.; HEAL, G.R. Solid-Liquid Diffusion Controlled Rate Equations. **Thermochemica Acta**, 340-341, 89-103, 1999.
- [46] BROWN, M.E.; MACIEJEWSKI, S.; VYAZOVKIN, S.; NOMEN, R.; SEMPERE, J.; BURNHAM, A.; OPFERMANN, J.; STREY, R.; ANDERSON, H.L.; KEMMLER, A.; KEULEERS, R.; JANSSENS, J.; DESSEYN, H.O.; CHAO-RUI, L.; TANG, T.B.; RODUIT, B.; MALEK, J.; MITSUHASHI, T.



- Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part A: The ICTAC Kinetics Project – Data, Methods and Results. **Thermochimica Acta** vol.355, 125-143, 2000.
- [47] TIERMAN, M. J., BARNES, P. A., PARKERS, M., B. New Approach to the Investigation of Mechanisms and Apparent Activation Energies for The Reduction of Metal Oxides Using Constant Reaction Rate Temperature-Programmed Reduction. **J. Phys. Chem. B**, vol.103, 338-345, 1999.
- [48] BELLON. O. **Dilatometric Sintering Studies of Zirconia Toughened Ceramics**. Centre for Advanced Technical Ceramics. Ecole Nationale Supérieure de Ceramiques Industrielles. Risoe National Laboratory. 1991.
- [49] KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C.B. **Metallurgical Thermochemistry**. 5.Ed, UK: Pergamon Press, 1979.
- [50] HUGH BAKER (Ed.). **ASM Handbook**, Vol. 3. Alloy Phase Diagrams. ASM International, Ohio, USA 1992.
- [51] LIMA, M. A., RESTIVO, T. A. G. Estudo da Redução de UO<sub>2</sub> Durante a Sinterização. In: 47<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, João Pessoa, 2003. **Anais**: ABC, 2003.
- [52] MUNIR, Z. A.; ANSELMINI-TAMBURINI, U.A. Self-propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion. **Materials Science Reports** 3, 277-356, 1989.
- [53] MUNIR, Z. A. Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Methods. **Ceramic Bulletin**, vol. 67 No. 2, 342-349, 1988.
- [54] SOUSA LIMA, E.; SCHNEIDER, P.L.; MATTOSO, I.G.; COSTA, C.R.C.; LOURO, L.H.L. Produção de Carbetto de Silício por SHS, in: 41<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. São Paulo, 1997. **Anais**: ABC, vol. II, 904-907, 1997.
- [55] CUTLER, R. A.; RIGTRUP, K. M., VIRKAR, A. V. Synthesis, Sintering, Microstructure, and Mechanical Properties of Ceramics Made by Exothermic Reactions. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol.75 [1] 36-43, 1992.
- [56] BECHTOLD, B. C.; CUTLER, I. B. Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC. **J. Am. Ceram. Soc.**, Vol 63, No 5-6, p. 271-75, 1980.

- [57] BASU, P.; RAY, H.S. Application of Thermal Analysis to Study Smelting Reduction Kinetics. **J. Thermal Analysis**, vol. 45, 1533-1540, 1995.
- [58] FILSINGER, D. H.; BOURRIE, D. B. Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics. **J. American Ceramic Society**, vol.73 [6] 1726-32 1990.
- [59] BIERNACKI, J.J.; WOTZAK, G.P. Stoichiometry of the C + SiO<sub>2</sub> Reaction. **J. Am. Ceram. Soc.**, 72[1] 122-29, 1989.
- [60] KRISHNA MURTHY, G. G.; ELLIOTT, J. F. Fundamental Processes in Bath Smelting: Reactions of Iron Oxides With Fe-C Melts. **Ironmaking and Steelmaking**, Vol.21, No. 5, 373-379, 1994.
- [61] MENG. G.; SØRENSEN. O.T. **Kinetic Analysis on Stepwise Isothermal Dilatometry Data for Low Temperature Sintering Process of Y-TZP Ceramics**. Roskilde: Riso National Laboratory, 1989. (Risø-I-455 (1989)).
- [62] JIANLONG, Y. **Sintering, Structure and mechanical Properties of ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based ceramics and Composites**. Roskilde: Riso National Laboratory, 1993. (Technical Report).
- [63] RESTIVO, T. A. G., **Sintering Kinetics Study by Quasi-isothermal Dilatometry**, Roskilde: Riso National Laboratory, 1998. (Technical Report).
- [64] SBIRRAZZUOLI, N.; VICENT, L.; BOUILLARD, J.; ELÉGANT, L. Isothermal and Non-isothermal Kinetics when Mechanistic Information Available. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 56, 783-792, 1999.
- [65] MIN, D. J., HAN, J. W., CHUNG, W. S. A Study of the Reduction Rate of FeO in Slag by Solid Carbon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, vol. 30B, 215-221, 1999.
- [66] DANGER, G., BESSON, J. Etude Cinétique de la Carboreduction du Dioxide d'Uranium. **J. Nuclear Materials**, vol.54, 190-198, 1974.
- [67] NAMBA, T.; KOYAMA, T.; IMADA, G.; KANNO, M.; YAMAWAKI, M.. Kinetics of the Carbothermic Reduction of a ThO<sub>2</sub>+UO<sub>2</sub>+C Mixture to Prepare (Th,U)C. **J. Nuclear Materials**, vol.150, 226-232, 1987.

- [68] MEHROTRA, R. S.; ROY, P.R.; RAO, A.M.; AGRAVAL, B.K. Parametric Study of the Kinetics of Vacuum Carbothermic Reduction of Uranium Dioxide. **Transactions of the PMAI**, vol 17, 49-54, 1990.
- [69] MEHROTRA, R. S. Vacuum Carbothermic Reduction of Uranium Dioxide Microspheres in a Static Graphite Bed. **Materials Research Bulletin**, vol. 28, 1193-1199, 1993.
- [70] ARAI, Y., SARI, C., SPIRLET, J. C. Investigation of the Reaction  $UO_{2+x} + NpO_2 + C + N_2$  by Thermogravimetry. **J. Nuclear Materials**, vol.185, 159-166, 1991.
- [71] MUKERJEE, S. K. Kinetic Study of the Carbothermic Synthesis of Uranium Monocarbide Microspheres. **J. Nuclear Materials**, vol.172, 37-46, 1990.
- [72] MUKERJEE, S. K. Carbothermic Reduction of  $(UO_3+C)$  Microspheres to  $(UO_2+C)$  Microspheres. **J. Nuclear Materials**, vol.199, 247-257, 1993.