

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – USP

JOFFRE LUIZ SILVA CAPUCHO

**Síntese da fluorita (CaF_2) a partir da solução de fluoreto de amônio (NH_4F)
obtida como subproduto do processo de produção de dióxido de urânio
(UO_2).**

Lorena – SP
2015

JOFFRE LUIZ SILVA CAPUCHO

Síntese da fluorita (CaF_2) a partir da solução de fluoreto de amônio (NH_4F) obtida como subproduto do processo de produção de dióxido de urânio (UO_2).

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na área de Novos Materiais e Química Fina.

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Dezembro, 2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Capucho, Joffre Luiz Silva

Síntese da fluorita (CaF_2) a partir da solução de fluoreto de amônio (NH_4F) obtida como subproduto do processo de produção de dióxido de urânio (UO_2). / Joffre Luiz Silva Capucho; orientadora Maria Lucia Caetano Pinto da Silva - ed. reimp., corr. - Lorena, 2015.

93 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Novos Materiais e Química Fina) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015

Orientadora: Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

1. Fluorita. 2. Fluoreto de amônio. 3. Urânio. 4. Síntese. 5. Calcita. I. Título. II. Silva, Maria Lucia Caetano Pinto da, orient.

À minha amada esposa e à nossa prole,
aos nossos pais e toda a nossa família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, obrigado pelas portas abertas, pela força concedida, pela capacidade inspirada, pela ciência revelada e pela vida oferecida.

À minha esposa, minha gratidão pelo encorajamento e cumplicidade.

Às minhas filhas, obrigado por me inspirar a ser exemplo.

Ao meu pai, mãe, irmãs, sobrinhos, sogro (in memoriam), sogra, cunhados e a toda a minha família, obrigado pelo carinho, torcida, apoio, orações, orgulho e compreensão.

Aos amigos que me apoiaram, torceram e elevaram preces a Deus pelo sucesso deste trabalho, muito obrigado.

Ao amigo e eterno professor Dr. Carlos Roberto de Oliveira Almeida (in memoriam), por acreditar em mim, me inspirar, me encorajar e interceder a Deus pela realização deste trabalho. Muito obrigado, Carlão!

À Prof. Dra. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva, orientadora deste trabalho, agradeço por dividir comigo uma pequena fração de sua ciência e por me permitir dividir contigo este singelo mérito.

Aos professores e colaboradores da EEL-USP, obrigado por viabilizar esta conquista através de vosso trabalho.

Aos gestores e colegas da Indústrias Nucleares do Brasil S.A. - INB, obrigado por incentivar e suportar a realização deste trabalho.

À Central de Minérios Lorena, obrigado pelas amostras fornecidas.

Aos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, obrigado por me abrirem portas.

Aos que me fecharam portas, obrigado pela oportunidade de descobrir as janelas.

A todos os que se dispõem a conhecer este trabalho, minha gratidão e votos de que Deus conceda, sempre e abundantemente, toda sorte bênçãos.

Todos podemos colaborar, como instrumentos de Deus, no cuidado da criação, cada um a partir da sua cultura, experiência, iniciativas e capacidades.

Papa Francisco

RESUMO

CAPUCHO, J. L. S. **Síntese da fluorita (CaF_2) a partir da solução de fluoreto de amônio (NH_4F) obtida como subproduto do processo de produção de dióxido de urânio (UO_2).** 2015. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Em uma das etapas do processo de produção do dióxido de urânio, obtém-se como subproduto o fluoreto de amônio em solução. O dióxido de urânio é utilizado na confecção dos elementos que abastecem às Usinas Nucleares. Na unidade fabril da empresa Indústrias Nucleares do Brasil S. A., esse material sintético é cristalizado em um oneroso e delicado processo de secagem, utilizando grandes equipamentos e considerável quantidade de insumos. A unidade fabril em questão é capaz de produzir anualmente pouco mais de 130 toneladas de fluoreto de amônio seco e a perspectiva atual é favorável à expansão da capacidade instalada. Atualmente, não há destinação final ou aplicação prevista para esse material seco, ou seja, o material é armazenado por tempo indeterminado, onerando ainda mais a produção do combustível nuclear com os custos de manuseio e armazenagem. Este trabalho propõe-se a estudar uma rota alternativa para a síntese da fluorita, ou fluoreto de cálcio (CaF_2), a partir da solução de fluoreto de amônio obtida como subproduto do processo de produção do Dióxido de Urânio, verificando qual o melhor agente precipitante e estabelecendo as melhores condições para o processo de síntese. A fluorita possui uma vasta aplicação, principalmente nos campos da química, siderurgia e cerâmica. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se calcita (CaCO_3) como agente precipitante, mantidas as condições de processo: temperatura ($T_{\text{reação}}$) = 70 °C; tempo de residência ($t_{\text{reação}}$) = 2 h e relação estequiométrica entre os reagentes (RE) = 1:1. A calcita foi caracterizada por ICP/OES, difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrômetro de energia dispersiva (MEV/EDS). Os produtos foram caracterizados por DRX e MEV/EDS.

Palavras-chave: Fluorita. Fluoreto de amônio. Urânio. Síntese. Calcita.

ABSTRACT

CAPUCHO, J. L. S. **Synthesis of fluorite (CaF₂) from ammonium fluoride (NH₄F) solution produced as a by-product of uranium dioxide (UO₂) production process.** 2015. 93 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

At the uranium dioxide production process, ammonium fluoride is obtained as a byproduct. Uranium dioxide is used at the production of fuel assemblies for Nuclear Mills. At Indústrias Nucleares do Brasil S. A. site, synthetic ammonium fluoride is crystallized in a costly and delicate drying process, which spends important amounts of supplies. The industrial site in question is able to annually produce over 130 tons of dry ammonium fluoride and the current outlook is favorable to the expansion of installed capacity. Currently, there is no final destination or application provided for this dry material, i.e., the material is stored indefinitely, further burdening the production of nuclear fuel with the handling and storage costs. This work proposes to study an alternative route for the synthesis of fluorite, or calcium fluoride (CaF₂), from ammonium fluoride solution obtained as a by-product of uranium dioxide production process, checking the best precipitant agent and establishing the best conditions for the synthesis process. The fluorite has a wide application, particularly in the fields of chemistry, steel and ceramic. The best results were achieved using calcite (CaCO₃) as precipitating agent, keeping the process conditions: temperature ($T_{\text{reação}}$) = 70 ° C; residence time ($t_{\text{reação}}$) = 2 h stoichiometric ratio between the reagents (ER) = 1:1. The calcite was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometer (SEM/EDS). The products were characterized by XRD and SEM/EDS.

Keywords: Fluorite. Ammonium fluoride. Uranium. Synthesis. Calcite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz de geração de energia elétrica em 2014.	23
Figura 2 – (a) Uraninita; (b) Pitchblenda.	24
Figura 3 – (a) Representação da ultracentrífuga utilizada no enriquecimento isotópico do Urânio. (b) Representação esquemática do arranjo em cascatas.	26
Figura 4 – Representação esquemática do ciclo do combustível nuclear.	27
Figura 5 – Ilustração do processo industrial conhecido como “Reconversão”, pelo qual o hexafluoreto de urânio (UF ₆) é transformado em óxidos de urânio (UO ₂ , UO ₃ , U ₃ O ₈).	28
Figura 6 – Equipamentos utilizados nos experimentos: a) sistema utilizado na execução da reação; b) sistema de microfiltração a vácuo.	37
Figura 7 – Imagens das partículas de fluoreto de amônio sólido, oriundo do <i>spray dryer</i> , obtidas por MEV nas ampliações de: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.	46
Figura 8 – Espectros de difração de raios-X do fluoreto de cálcio obtidos a partir de reação com os agentes precipitantes carbonato de cálcio (a), cloreto de cálcio (b) e óxido de cálcio (c), comparado com o espectro de difração de raios-X padrão para fluoreto de cálcio (d).	49
Figura 9 – Imagens de partículas de fluoreto de cálcio produzido a partir de reação com cloreto de cálcio obtidas por MEV nas ampliações aproximadas de: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.	51
Figura 10 – Imagens de partículas de fluoreto de cálcio produzido a partir de reação com óxido de cálcio obtidas por MEV nas ampliações aproximadas de: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.	52
Figura 11 – Imagens de partículas de fluoreto de cálcio produzido a partir de reação com carbonato de cálcio obtidas por MEV. Ampliações aproximadas de:	

a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x. 53

Figura 12 – Espectro de difração de raios-X da calcita (a), comparado com o espectro padrão para o óxido de magnésio (b). 55

Figura 13 – Espectro de difração de raios-X do CaF_2 sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo (a), comparado com o da calcita (b) e com o padrão para CaF_2 (c). 61

Figura 14 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo em estudo (a), comparado com o espectro de difração de raios-X do fluoreto de amônio seco (b)..... 62

Figura 15 – Imagens do fluoreto de cálcio sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo em estudo obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x. 63

Figura 16 – Mapa dos principais elementos contidos no fluoreto de cálcio sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo em estudo, obtido por MEV/EDS..... 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matriz experimental para planejamento fatorial completo 2^3	41
Tabela 2 – Dados da literatura utilizados na simulação do espectro de difração do fluoreto de cálcio (CaF_2) no software PowderCell for Windows v2.4.	49
Tabela 3 – Composição da calcita obtida através de análise por IPC/OES.	54
Tabela 4 – Dados da literatura utilizados na simulação do espectro de difração do óxido de magnésio no software PowderCell for Windows v2.4.	56
Tabela 5 – Composição da calcita obtida por MEV/EDS.....	56
Tabela 6 – Matriz Experimental 2^3 com as respostas “tempo de filtração” e “rendimento” para os fatores propostos.	57
Tabela 7 – Efeitos dos fatores sobre as respostas e teste de significância.....	57
Tabela 8 – Melhor ajuste proposto ao processo em estudo baseado nas respostas do Tempo de Filtração.....	58
Tabela 9 – Resultados dos experimentos realizados no ponto central para estimativa de erro (base para os cálculos do teste de significância).....	60
Tabela 10 – Composição do fluoreto de cálcio sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo em estudo, obtida por MEV/EDS.....	66

LISTA DE SÍMBOLOS

DIRBA	Depósito inicial de rejeitos radioativos de baixa atividade
DRX	Difratometria de raios-X
EDS	Espectrometria de energia dispersiva
FCN	Fábrica de Combustível Nuclear da empresa Indústrias Nucleares do Brasil S.A. – INB
GLP	Gás liquefeito de petróleo
INB	Indústrias Nucleares do Brasil S.A.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada ao espectrômetro de energia dispersiva
P.A.	Para análise
PC	Ponto central
pH	Potencial hidrogeniônico
PWR	Reator de água pressurizada
qsp	Quantidade suficiente para
RE	Relação estequiométrica ou proporção entre o fluoreto de amônio e o agente precipitante

RPM	Rotações por minuto
TCAU	Tricarbonatouranilato de amônio (conhecido comercialmente por tricarbonato de amônio e uranila)
$T_{\text{reação}}$	Temperatura do meio reacional
$t_{\text{reação}}$	Tempo de residência mantidas as condições experimentais estudadas ou, simplesmente, tempo de reação
u. a.	Unidade arbitrária

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1. Energia nuclear.....	22
2.2. O urânio.....	23
2.3. O ciclo do combustível nuclear.....	26
2.4. Fluorita	28
3. OBJETIVO	34
3.1. Objetivos específicos.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS:.....	35
4.1. Materiais utilizados	35
4.1.1. Reagentes	35
4.1.2. Equipamentos.....	36
4.2. Metodologia experimental	37
4.2.1. Primeira etapa dos trabalhos experimentais: experimentos iniciais	38
4.2.1.1. Síntese da fluorita por diferentes agentes precipitantes.....	38
4.2.2. Segunda etapa dos trabalhos experimentais: desenvolvimento do processo de síntese e otimização do produto	40
4.3. Caracterização	41
4.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	42

4.3.2. Difractometria de raios-X.....	43
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise do Espectro de Energia Dispersiva	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. Caracterização do sal produzido por <i>spray dryer</i>	45
5.2. Primeira etapa: definição do agente precipitante.....	47
5.3. Caracterização da calcita.....	54
5.4. Definição do melhor ajuste dos parâmetros aplicados ao processo (segunda etapa)	56
6. CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS	69
APÊNDICE A – Espectros de difração de raios-X dos produtos obtidos nos os experimentos listados na Tabela 6 (Figuras A.1 a A.8).....	76
APÊNDICE B – Micrografias dos produtos obtidos nos experimentos listados na Tabela 6 (Figuras BA.1 a B.8).	80
APÊNDICE C – Mapas dos elementos, obtidos por MEV/EDS, para os produtos obtidos nos experimentos listados na Tabela 6 (Figuras C.1 a C.8)..	84
APÊNDICE D – Composição, obtida por MEV/EDS, para os produtos obtidos nos experimentos listados na Tabela 6 (Tabelas D.1 a D.8).	92

1. INTRODUÇÃO

Ao longo do ciclo do combustível nuclear são gerados diversos efluentes, rejeitos radioativos e subprodutos. No processo de produção do dióxido de urânio (UO_2) a partir do hexafluoreto de urânio (UF_6), os efluentes, após tratados e em conformidade com os parâmetros aplicáveis, são lançados em corpo receptor adequado. Os rejeitos radioativos, por sua vez, são armazenados na própria instalação, em um Depósito Inicial de Rejeitos Radioativos de Baixa Atividade (DIRBA), até que a autoridade competente estabeleça sua destinação para depósitos intermediários e finais (GONÇALVES, 2015; OMENA, 2007).

Dentre os subprodutos oriundos do processo de produção do dióxido de urânio (UO_2) a partir do hexafluoreto de urânio (UF_6), destaca-se neste trabalho o fluoreto de amônio (NH_4F), obtido em solução aquosa durante a precipitação do sal complexo tricarbonatouranilato de amônio, conhecido comercialmente por tricarbonato de amônio e uranila (TCAU). Nesse processo operado pela Indústrias Nucleares do Brasil S.A. – INB, em sua unidade denominada Fábrica de Combustível Nuclear (FCN), localizada no município de Resende-RJ, próximo à divisa dos estados Rio de Janeiro e São Paulo, a solução é submetida a secagem (cristalização do soluto pela evaporação do solvente) em um equipamento *spray dryer*, por atomização da solução e insuflamento de ar quente. A secagem é feita para se reduzir o volume a ser armazenado, uma vez que o subproduto é armazenado na própria instalação sem que haja uma destinação específica desenvolvida (GONÇALVES, 2015; SILVA NETO, 2008; OMENA, 2007; FRAJNDLICH, 1992; SANTOS, 1989).

Para esse processo de secagem, a INB detém o know how desenvolvido e o volume final do sal seco é consideravelmente reduzido (em relação ao volume de solução), o que faz com que o armazenamento do subproduto sólido seja considerado vantajoso se comparado ao armazenamento da solução. O sal sólido com teor de água menor que 10% é acondicionado em sacos de polietileno com capacidade de 50 kg ou tipo big-bag, com capacidade de 250 kg. Para cada tonelada de pó de UO_2 , são produzidos cerca de 4,5 m³ de solução de fluoreto de

amônio, com uma concentração média de 180 g/L (OMENA, 2007). A FCN possui capacidade instalada de 160 t/ano de dióxido de urânio (GONÇALVES, 2015), ou seja, é capaz de produzir anualmente pouco mais de 130 toneladas de fluoreto de amônio seco. A expansão da participação da energia nucleoeleétrica na matriz energética brasileira deve contribuir, entre médio e longo prazo, para o agravamento desse quadro.

O processo de secagem é bastante agressivo aos equipamentos que o operam e representa uma preocupação do ponto de vista ambiental. Apesar dos recursos de engenharia empregados para minimizar os riscos de contaminação do solo, o órgão ambiental competente tem manifestado preocupação com a presença de fluoreto e amônio nas emissões atmosféricas da unidade de secagem. Embora não haja limite legal estabelecido no Brasil para a emissão atmosférica de fluoretos, a Licença de Operação da fábrica foi condicionada ao monitoramento dessas emissões (IBAMA, 2013; BRASIL, 1997; BRASIL, 1990).

Aliado a esses fatos, alto consumo de energia térmica consumida pela queima do insumo gás liquefeito de petróleo (GLP) e problemas ambientais e de corrosão do equipamento, devem ser levados em conta os altos custos de armazenagem desse material seco, uma vez que não existe uma aplicação desenvolvida e o subproduto sintético é simplesmente armazenado.

Diante do exposto, faz-se necessário desenvolver soluções alternativas para o subproduto gerado, de forma que se possa definir um destino mais adequado do que a armazenagem por tempo indeterminado. É conveniente que se desenvolvam processos menos complexos e onerosos para o tratamento da solução de fluoreto de amônio gerada, de forma que seja otimizado o emprego de energia e minimizados os riscos para o meio ambiente e para a integridade das instalações.

Uma possível alternativa para o processo em uso é a conversão do fluoreto de amônio, da forma como é obtido (em solução), em fluoreto de cálcio (CaF_2). Em termos estequiométricos, considerando-se que a unidade industrial em questão é capaz de produzir pouco mais de 130 t/ano de fluoreto de amônio,

estima-se que seria possível obter cerca de 139 t/ano de fluoreto de cálcio. Os números tendem ainda a ser maiores em médio a longo prazos com as perspectivas de ampliação do emprego de energia nuclear no Brasil.

A fluorita, por sua baixa solubilidade, dispensaria a cristalização por evaporação, podendo ser facilmente decantada ou filtrada. Além disso, sua vasta aplicabilidade favoreceria o desenvolvimento de um fim mais adequado do que a simples armazenagem. Pode ser utilizada em processos siderúrgicos e químicos por empresas da própria região, ou até pela própria empresa, que prevê para médio a longo prazo a construção de uma unidade de produção de hexafluoreto de urânio a partir de concentrados de urânio, processo que demanda grandes quantidades de ácido fluorídrico (HF) (GONÇALVES, 2015; DANTAS, 2013).

Para contribuir com o desenvolvimento de solução alternativa à secagem e estocagem do Fluoreto de Amônio por tempo indeterminado, este trabalho apresenta o estudo do processo de preparação da fluorita (CaF_2), a partir do subproduto fluoreto de amônio gerado no processo de produção do dióxido de urânio, na etapa de precipitação do sal complexo TCAU. Foram estudados diferentes agentes precipitantes e alguns parâmetros de processo, a saber: temperatura do meio reacional, estequiometria dos reagentes e tempo de residência. Os experimentos foram executados de acordo com um planejamento fatorial completo 2^3 , tendo como fatores os parâmetros citados e como variáveis resposta o tempo de filtração e o rendimento, com triplicata no ponto central.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

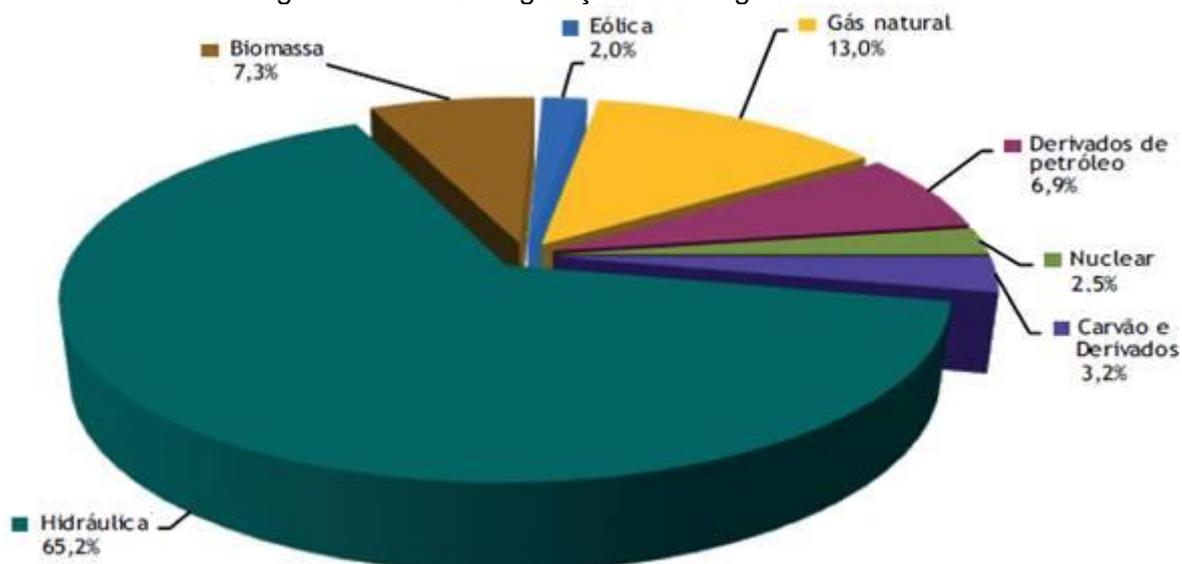
2.1. Energia nuclear

“Os trabalhos recentes de E. Fermi e L. Szilard me levam a crer que o elemento urânio poderá se transformar numa nova e importante fonte de energia num futuro próximo”. Com estas palavras Albert Einstein, em 1939, apresentou ao então presidente dos Estados Unidos, Franklin D. Roosevelt, suas corretas impressões a respeito do que se conhece hoje como tecnologia nuclear para a geração de energia (LEE, 1999). O urânio é considerado o principal elemento da tecnologia nuclear (HARRINGTON, 1959; NESMEYANOV, 1974). Devido à sua capacidade – especialmente o isótopo de massa molar 235 – de sofrer fissão nuclear em cadeia, é utilizado na produção de combustíveis nucleares para reatores de potência (NESMEYANOV, 1974).

Os reatores nucleares operam de forma análoga aos termoelétricos convencionais, sendo a energia térmica oriunda do processo de fissão nuclear autossustentada que ocorre no interior do reator nuclear. A energia térmica é utilizada na geração de vapor, com o qual se acionam as turbinas (GONÇALVES, 2015; AMARAL; 2006).

No Brasil, país em que toda atividade nuclear é, por força da Constituição Federal (BRASIL, 1988), de competência da União, a única central nuclear para a geração de energia elétrica em escala comercial está localizada em Angra dos Reis. Essa central conta com dois reatores de potência em operação e um em construção, todos do tipo reator de água pressurizada (PWR). Os reatores em operação chegam a suprir até 3% da energia elétrica consumida no país, sendo que, em 2014 atingiram a marca de 2,5 % (Figura 1) – e, até 2030, este índice deve chegar próximo dos 5% (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE, 2015, 2007; SILVA, 2007).

Figura 1 – Matriz de geração de energia elétrica em 2014.



Fonte: EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE, 2015

A expansão da geração de energia nuclear no país é bem vista por especialistas tanto como uma alternativa estratégica em função do domínio da tecnologia do ciclo do combustível nuclear quanto como uma alternativa técnica à geração hidrelétrica, que atualmente sofre os efeitos da crise hídrica que tende a se agravar nos próximos anos (MÜLLER, 2014; SILVA, 2007). Além disso, encontram-se em andamento, projetos para o desenvolvimento de tecnologia nacional para reatores nucleares para a geração de energia elétrica e propulsão de submarinos (BRASIL, 2012).

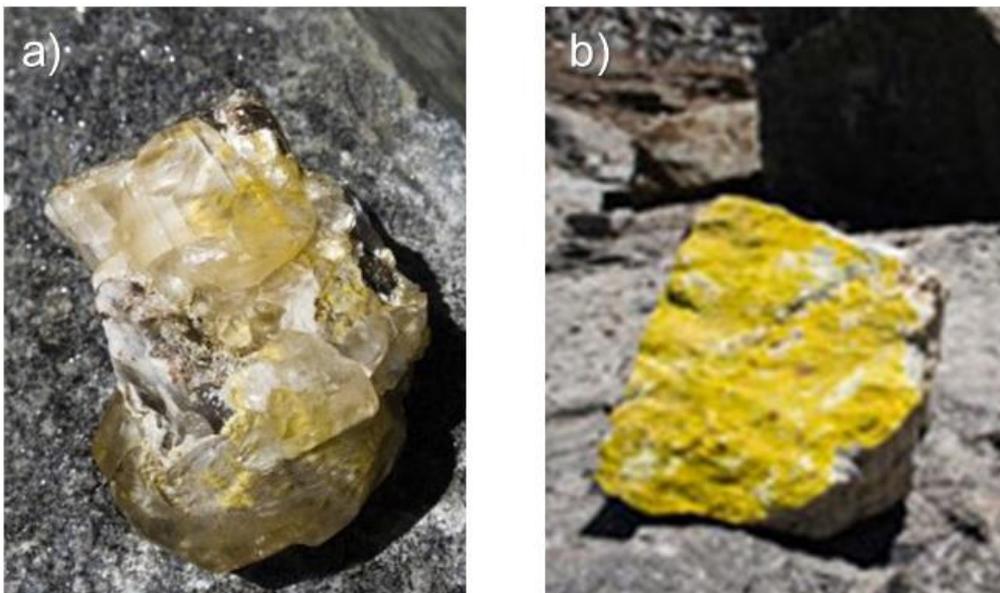
2.2. O urânio

O urânio foi descoberto em 1789 por Martin Klaproth, o qual obteve UO_3 a partir da pechblenda, e isolado pela primeira vez em 1841 por Eugene Péligrot, este que o denominou “urânio” em homenagem ao planeta “Urano”, recém descoberto (MEZRAHI, 2005; HARRINGTON, 1959). O elemento ocorre nos estados de oxidação de U(III) a U(VI), sendo que os estados U(IV) e U(VI) são os mais comuns (SHRIVER et al., 2008). Ocorre na natureza principalmente na

forma de vanadatos de urânio, como a carnotita ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$), de coloração amarelada, e na forma de óxidos de urânio, como a uraninita e pechblenda (Figura 2), explorados no Brasil, cuja estequiometria se aproxima daquela do UO_2 (INB, 2014; LEE, 1999). Sua principal aplicação é na geração de energia elétrica (SHRIVER et al., 2008; LEE, 1999).

Pela facilidade do UO_2 em desviar-se da composição estequiométrica e assim variar suas propriedades físicas, a razão estequiométrica O/U é um importante aspecto na caracterização dos óxidos de urânio, cujo comportamento é mais complexo que o comportamento de óxidos de outros metais. Um exemplo da complexidade de seus óxidos é o U_3O_8 , uma importante mistura de óxidos de U(VI) e U(IV), cuja composição cristalográfica também é bastante complexa (MOURA, 1999). Esta variação estequiométrica é importante em diferentes etapas do ciclo do combustível, como a produção das pastilhas de UO_2 e na geração de energia nucleoe elétrica, ao afetar o desempenho dos reatores (FERRARI, 1995).

Figura 2 – (a) Uraninita; (b) Petchblenda.



Fonte: INB, 2014

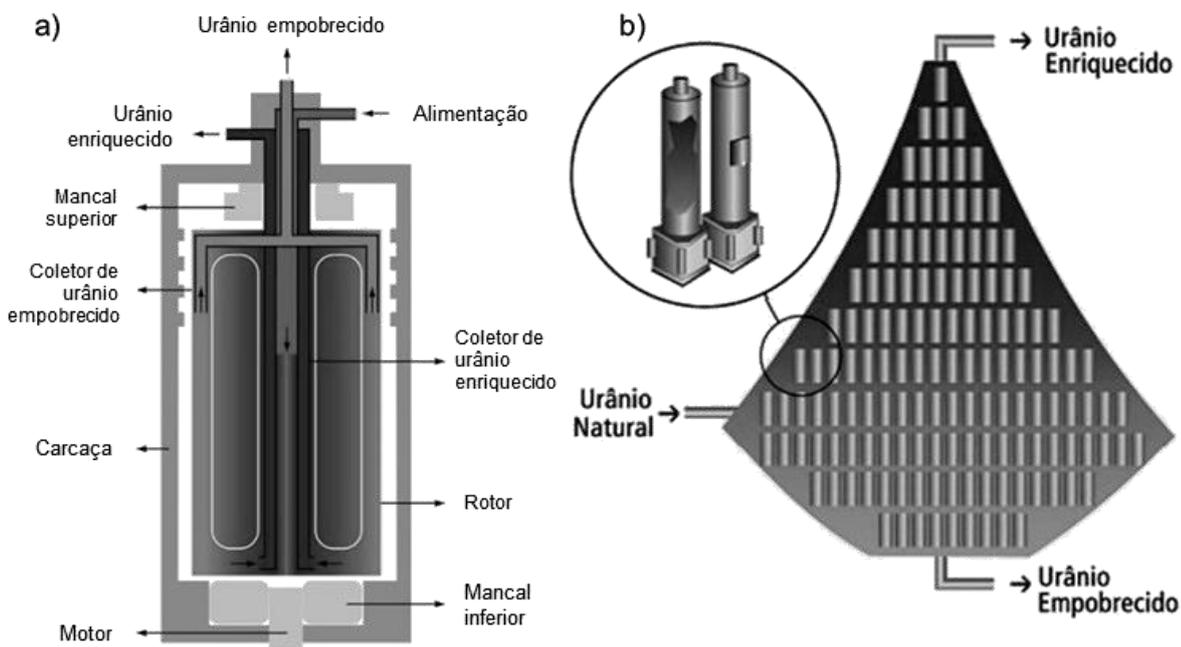
O urânio é considerado o principal elemento da tecnologia nuclear (NESMEYANOV, 1974) e o Brasil detém a 6ª maior reserva geológica de urânio no mundo com apenas 25 % do seu território prospectado (MEZRAHI, 2005). Seu emprego na geração de energia nucleoeleétrica se deve à capacidade que seu isótopo de massa 235 tem de sofrer fissão nuclear quando atingido por um nêutron em uma determinada faixa de energia.

Ao se dividir, o núcleo de ^{235}U libera ao menos dois novos nêutrons que podem ser absorvidos por um outro núcleo, se dissipar do meio ou ainda provocar novas fissões. Na natureza, o Urânio se apresenta predominantemente como ^{238}U (99,3 %) e apenas cerca de 0,7 % dos núcleos são de ^{235}U (HARRINGTON, 1959). No entanto, para que a reação ocorra de forma autossustentada (fissão em cadeia), é preciso maior disponibilidade de núcleos fissionáveis no meio reacional (nesse caso, ^{235}U), o que faz necessário se concentrar o meio em termos desse isótopo físsil. Esse processo de concentração isotópica do ^{235}U é denominado “enriquecimento isotópico”.

O processo de enriquecimento de urânio em uso no Brasil – e o mais amplamente utilizado no mundo – é o processo de enriquecimento isotópico por ultracentrifugação. Nesse processo de enriquecimento se utiliza uma grande quantidade de ultracentrífugas dispostas em um arranjo complexo denominado cascatas. As ultracentrífugas são equipamentos especiais que operam em altíssima velocidade e que assim são capazes de separar mecanicamente isótopos de diferentes massas molares. O arranjo em cascatas é análogo a uma coluna de destilação: a corrente de material enriquecido oriundo de um “nível” de ultracentrífugas alimenta o “nível” seguinte, enquanto a corrente de material empobrecido alimenta o “nível” anterior e assim por diante. Desse modo, no “topo” das cascatas se obtém o material enriquecido e na “base”, o material empobrecido, em termos do isótopo leve. (GONÇALVES, 2015; BRASIL, 2012; SHREVE; BRINK, 1997; HARRINGTON, 1959). Nesse processo, utiliza-se o hexafluoreto de urânio. Embora se conheçam haletos de urânio para toda a faixa de estados de oxidação na qual o urânio pode ser encontrado, justifica-se a utilização deste haleto específico devido às suas propriedades físico-químicas

(sublima a cerca de 57 °C) e pela ocorrência do flúor em uma única forma isotópica, ou seja, a massa do flúor não é variável do processo de enriquecimento isotópico do urânio (GONÇALVES, 2015; SHRIVER et al., 2008). A Figura 3 apresenta esboços da ultracentrífuga utilizada no enriquecimento isotópico e do arranjo em cascatas.

Figura 3 – (a) Representação da ultracentrífuga utilizada no enriquecimento isotópico do Urânio. (b) Representação esquemática do arranjo em cascatas.



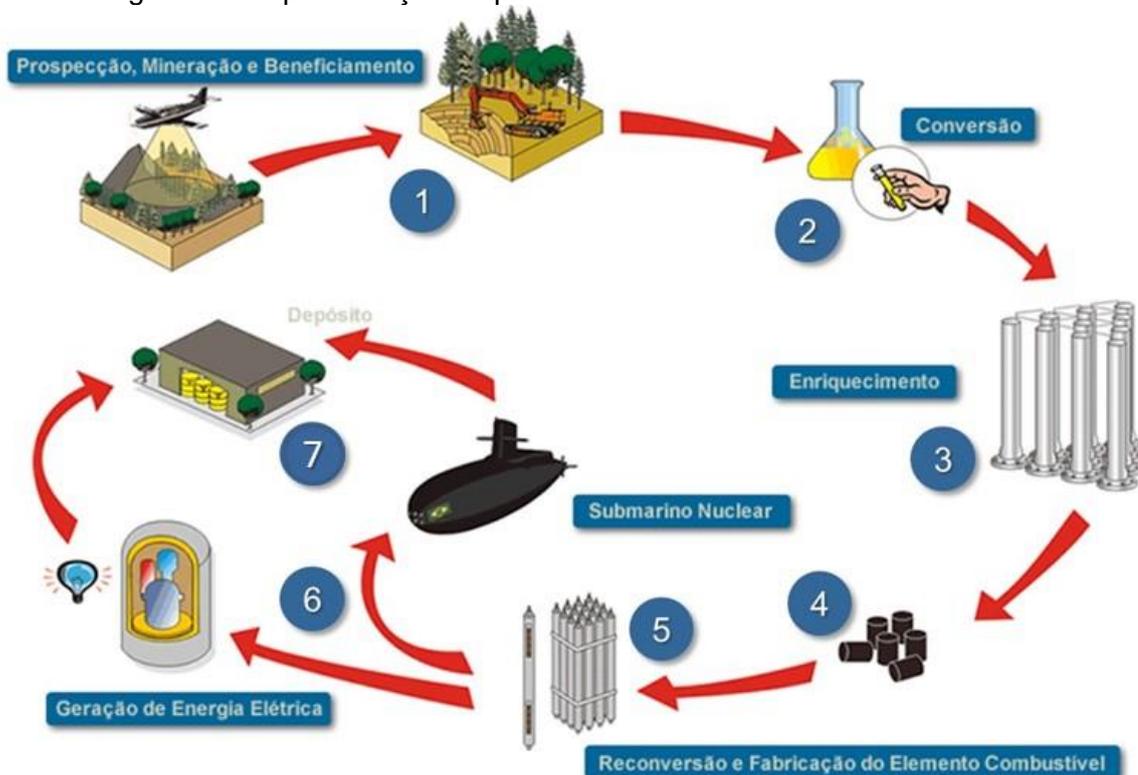
Fonte: INB, 2014

2.3. O ciclo do combustível nuclear

As usinas termonucleares operam com a energia térmica oriunda do processo de fissão nuclear. A produção dos chamados “combustíveis nucleares” é parte do “ciclo do combustível nuclear” (Figura 4) que contempla as seguintes etapas (GONÇALVES, 2015; INB, 2014; BRASIL, 2012; ANEEL, 2008; SHREVE; BRINK, 1997; SANTOS, 1989):

1. Prospecção, mineração e beneficiamento do concentrado de urânio;
2. Conversão (obtenção do UF_6 a partir do concentrado de urânio);
3. Enriquecimento isotópico;
4. Reconversão (obtenção do UO_2 a partir do UF_6) e fabricação de pastilhas de UO_2 ;
5. Fabricação dos elementos combustíveis;
6. Geração de energia elétrica e
7. Armazenamento ou reprocessamento de combustíveis irradiados.

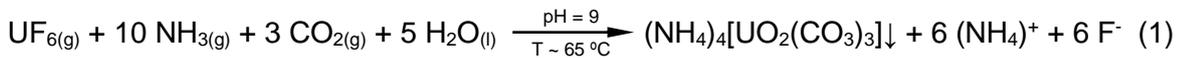
Figura 4 – Representação esquemática do ciclo do combustível nuclear.



Fonte: Adaptado de Marinha do Brasil, 2012

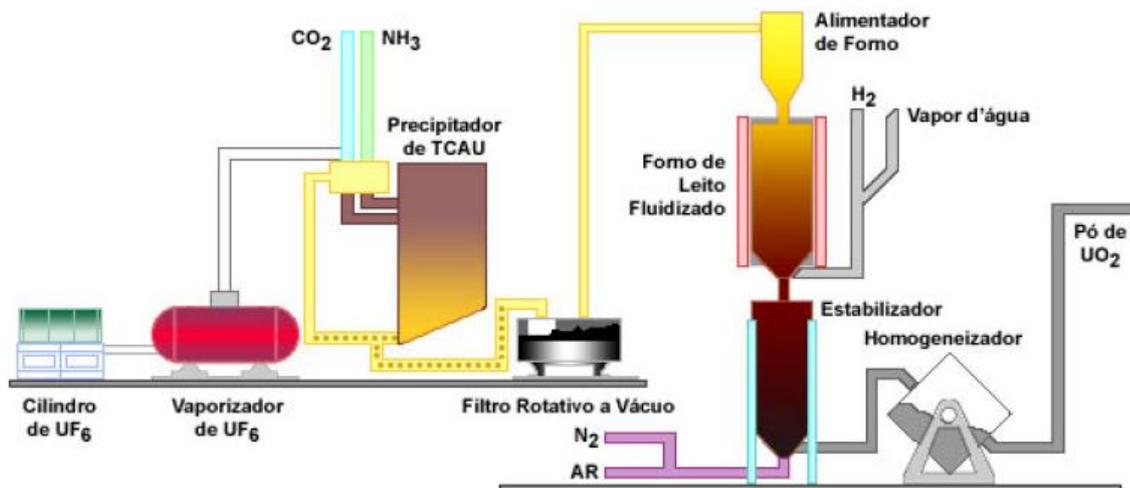
Ao longo de todo o ciclo do combustível nuclear são obtidos diversos subprodutos e rejeitos, inclusive radioativos, os quais devem ser tratados conforme legislação e normatização específica (COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 2014). A etapa conhecida como “reconversão” (obtenção do UO_2 a partir do UF_6), segundo o processo utilizado no Brasil pela INB, na FCN, consiste basicamente da transformação do UF_6 no sal complexo

tricarbonatouranilato de amônio e da oxidação deste em forno de leito fluidizado, da qual se obtém óxidos de urânio (Figura 5). A obtenção do sal complexo tricarbonatouranilato de amônio se dá conforme a seguinte reação:



O UF_6 em fase gasosa reage com a amônia formando o sal complexo que precipita nas condições em que a reação se processa. A solução sobrenadante é de fluoreto de amônio que, após a separação por filtração do sal complexo precipitado, é enviada a uma unidade de *spray dryer*. O sal seco é armazenado na instalação, não havendo uma destinação específica definida até o momento (SILVA NETO, 2008; OMENA, 2007; FRAJNDLICH, 1992).

Figura 5 – Ilustração do processo industrial conhecido como “Reconversão”, pelo qual o hexafluoreto de urânio (UF_6) é transformado em óxidos de urânio (UO_2 , UO_3 , U_3O_8).



Fonte: Castro, 2005

2.4. Fluorita

O fluor é o décimo terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre,

em termos de massa. É o mais eletronegativo de todos os elementos e pertence ao grupo 17, os halogênios, na classificação periódica dos elementos. Em sua forma elementar (F_2), é um gás amarelo pálido difícil de ser manuseado que reage com a maioria dos materiais. É empregado na síntese de fluoretos inorgânicos (SHRIVER et al., 2008; LEE, 1999). Na natureza, a principal ocorrência do flúor é sob a forma de fluorita (CaF_2), porém outros compostos de flúor também são importantes:

- A criolita (Na_3AlF_6) pode ser obtida em sua forma natural por mineração, mas devido à sua escassez, o atendimento a sua demanda é complementado pela criolita sintética. É uma importante fonte de flúor e a criolita sintética é empregada como eletrólito na obtenção de alumínio metálico (MONTEIRO, 2013; SAMPAIO; BALTAR; ANDRADE, 2008; SHRIVER et al., 2008; HOLLEMAN; WIBERG; WIBERG, 2001; PEÇANHA, 2001; LEE, 1999);
- O fluoreto de sódio (NaF), ou Viliaumita, é empregado em dentifrícios e na fluoretação de água potável para a prevenção de cáries (NARVAI, 2000). É empregado também como matéria prima para produtos utilizados no controle de pragas (FARIA, 2009);
- O fluoreto de amônio (NH_4F), bem como o bifluoreto de amônio (NH_4HF_2) são empregados, entre outros, no setor agrícola e como fonte de flúor na síntese de diversos compostos, inclusive a fluorita (BORTOLON et al., 2009; FRAJNDLICH, 1992).

O cálcio, outro constituinte da fluorita, um metal alcalino-terroso, é o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre e ocorre principalmente como calcário. A calcita ($CaCO_3$), seguida pela dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$), é a principal constituinte dos calcários e também de mármore com elevada pureza. É produzida em quase todos os estados brasileiros, principalmente Minas Gerais, Distrito Federal, Sergipe e Ceará. Das reservas lavráveis no país, mais da metade concentram-se entre os estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Paraná. A aplicação da calcita é consideravelmente ampla: indústria siderúrgica;

indústria do vidro; agricultura; refratários; indústrias química, de papel, plásticos, tintas, etc. Considera-se que os compostos de cálcio são muito mais úteis que o elemento em si (SILVA, 2009; LUZ; LINS, 2008; SHRIVER et al., 2008; LEE, 1999).

O fluoreto de cálcio, ou fluorita, é um mineral encontrado em depósitos sedimentares, em função de sua baixa solubilidade em água. É a principal fonte comercial de flúor. O flúor elementar é obtido por reação da fluorita com ácido sulfúrico, seguida de destilação do ácido fluorídrico e eletrólise do ácido anidro em presença de fluoreto de potássio (KF). Nas indústrias siderúrgica e metalúrgica a fluorita é empregada como fluidificante de escórias e na fundição de ligas. Outras aplicações são em cerâmica (vidros e esmaltes), fluoretação de águas (prevenção de cárie dentária), fabricação de cimento Portland, produtos para controle de pragas, entre outras aplicações (MONTEIRO, 2013; COELHO, 2009; FARIA, 2009; HOUSE, 2008; SAMPAIO; BALTAR; ANDRADE, 2008; SHRIVER et al., 2008; HOLLEMAN; WIBERG; WIBERG, 2001; PEÇANHA, 2001; LEE, 1999; LICHT; MORITA; TARVAINEN, 1996).

A fluorita é amplamente empregada na dessulfuração do ferro-gusa, como fluidificante de escória. A dessulfuração é necessária para que as propriedades do material estejam adequadas às suas diversas aplicações. Apesar dessa ampla utilização da fluorita, há alguma restrição para seu emprego em função da agressão aos equipamentos (revestimento refratário) e ao meio ambiente, pela presença do flúor (SILVA, 2012b; COELHO, 2009).

A fluorita comercial é produzida em três graus – ácido, metalúrgico e cerâmico. A fluorita grau ácido deve conter teor de CaF_2 , entre 92 e 97 %. Os limites para sílica, carbonato de cálcio, arsênio, chumbo, enxofre, fósforo e outras impurezas dependem da aplicação a que se destina. A umidade não deve ultrapassar 0,10%. A fluorita grau metalúrgico contém entre 60 e 85% de CaF_2 , sendo possível encontrar teores de até 90 %. Os teores de sílica devem ser no máximo de 15 % (a fluorita, em contato com o SiO_2 , forma o SiF_4 que, além de competir pelo flúor, é um composto tóxico). Com relação ao grau cerâmico, encontram-se produtos com teores de CaF_2 variando entre 85 e 96 %, contudo,

há restrições para algumas impurezas como SiO₂, óxidos de ferro, calcita e alguns sulfetos (MONTEIRO, 2013; SILVA, 2012b; COELHO, 2009; SAMPAIO; BALTAR; ANDRADE, 2008). Nesse contexto, Sampaio, Baltar e Andrade (2008, p. 502) afirmam que, na prática, “cada usuário de fluorita, grau cerâmico, tem suas próprias especificações, para as quais foram ponderadas as necessidades de obtenção de determinados produtos”.

As reservas de fluorita no Brasil concentram-se nos estados de Santa Catarina (73 %), Paraná (24 %) e Rio de Janeiro (3 %), mas o país opera modestamente perante o resto do mundo: detém apenas cerca de 0,5 % da reserva mundial e participa de cerca de 0,4 % do mercado internacional (MONTEIRO, 2013). Ainda assim, o Distrito Fluorítico de Santa Catarina é o maior produtor de fluorita da América do Sul (SILVA, 2012b; COELHO, 2009; HOFF; BASTOS NETO; ROLIM, 2002; JELINEK et al., 1999; LICHT; MORITA; TARVAINEN, 1996).

O consumo interno de fluorita grau metalúrgico vem crescendo nos últimos anos, assim como seu valor de mercado, que por sua vez é bastante superior ao da calcita, embora ambos tenham sua cotação bastante variável, e novas fontes minerais venham sendo pesquisadas (MONTEIRO, 2013; SILVA, 2009; JELINEK et al., 2003; HOFF; BASTOS NETO; ROLIM, 2002; JELINEK et al., 1999). Apesar desse crescimento, tanto a produção quanto o consumo de fluorita no Brasil estão aquém de projeções realizadas há cerca de uma década, mesmo diante de perspectivas pessimistas. Segundo Coelho (2009), considerando-se o pior cenário projetado, previa-se para o para 2012 uma produção e consumo de fluorita grau metalúrgico de, respectivamente, 22.032 t e 40.801 t. Monteiro (2013) aponta que, em 2012 a produção foi de 18.380 t e o consumo de 40.126 t. Coelho (2009) aponta ainda que os custos de exploração de fluorita no Brasil são elevados, se comparados com os custos dos principais produtores mundiais que fornecem para o mercado brasileiro, justificando assim o grande volume de importação do minério.

A síntese da fluorita é abordada, entre outros, em estudos de processos de

tratamento de águas subterrâneas, efluentes e resíduos industriais, para fins de remoção de fluoretos ou co-precipitação de sólidos finos em suspensão (GAREA; ADALCO; IRABIEN, 2009; TURNER; BINNING; STIPP, 2005; REARDON; WANG, 2000; YANG et al., 1999; FRAJNDLICH, 1992). É também estudada em sistemas contendo outros compostos para a obtenção de nanomateriais empregados em cerâmicas e biocerâmicas, vidros especiais e fotocélulas (WANG et al., 2015; KUTBAI et al., 2014; IMANIEH et al., 2013). Li e Fan (2013), Adalco, Garea e Irabien, (2007) e Hsiung et al. (2007) estudaram a recuperação de fluorita sintética para a utilização nas indústrias siderúrgica, química e cerâmica. Esses estudos recuperaram a fluorita contida em lamas geradas em tratamento de água e resíduos industriais.

Tahvildari et al. (2012), sintetizou e caracterizou nanopartículas de fluoreto de cálcio a partir da reação de fluoreto de amônio com cloreto de cálcio, ambos em soluções diluídas. As partículas foram caracterizadas principalmente por difratometria de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram obtidos cristais uniformes com dimensões entre 20 e 30 nm, sob a forma de aglomerados, os quais podem ser aplicados na prevenção de cárie e mineralização dentária. Os nanocristais de fluoreto de cálcio podem também ser empregados como agente antimicrobiano.

Khunur et al. (2012) estudou a síntese de fluorita de alta pureza a partir de resíduos de gesso, através da síntese e purificação (por reprecipitação) de cloreto de cálcio e posterior reação com fluoreto de sódio. O resíduo de gesso contendo sulfato de cálcio (CaSO_4) foi dissolvido em ácido clorídrico concentrado. Em seguida, pela adição de oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), foi precipitado o oxalato de cálcio (CaC_2O_4) e então efetuada nova dissolução em ácido clorídrico. A fluorita foi sintetizada por reação com fluoreto de sódio em presença de metassilicato de sódio (gel), nas seguintes condições experimentais: meio ácido ($\text{pH} = 5,2$), solução de cloreto de cálcio na concentração de 1,2 mol/L e tempo de envelhecimento dos cristais de 144 horas. Os cristais foram isolados por dissolução do gel em água quente e posterior filtração. Foram caracterizados, entre outros métodos, por DRX. Foram obtidos cristais de fluorita de alta pureza com até 3 mm, com rendimento de 72,57 %.

Frajndlich (1992) estudou a remoção de residual de urânio de solução de fluoreto de amônio através da precipitação por reação com H_2O_2 e posterior coprecipitação com fluorita. A solução de fluoreto de amônio em questão é oriunda do processo de obtenção do dióxido de urânio (processo conhecido como reconversão do hexafluoreto de urânio). Foram estudados diferentes agentes precipitantes na síntese da fluorita: carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio e óxido de cálcio. O melhor na filtração da fluorita ao final do processo foi obtido utilizando-se o óxido de cálcio como agente precipitante, após correção do pH da lama pelo insuflamento de gás carbônico (por meio do qual o hidróxido de cálcio residual converte-se em carbonato de cálcio). O rendimento global da remoção do urânio foi de cerca de 97%, enquanto que a coprecipitação com fluorita reduziu o teor de urânio na solução de 6,8 para 1,2 mg/L.

Silva Neto (2008) propôs a recuperação da solução de fluoreto de amônio, obtida durante a síntese do TCAU, através de seu emprego na síntese do tetrafluoreto de urânio (UF_4). Obteve-se bifluoreto de amônio por cristalização a partir da solução de fluoreto de amônio obtida como subproduto em etapa intermediária da síntese do dióxido de urânio. Por reação do dióxido de urânio com o bifluoreto de amônio em excesso seguida de decomposição térmica, obteve tetrafluoreto de urânio com características muito semelhantes às do material obtido pelo processo tradicional. O tetrafluoreto de urânio é empregado na síntese do hexafluoreto ou silicatos de urânio, bem como para a obtenção de urânio metálico (GONÇALVES, 2015; SILVA NETO, 2008).

3. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo o estudo de uma rota alternativa para a síntese do fluoreto de cálcio a partir da solução de fluoreto de amônio obtida como subproduto do processo de produção do dióxido de urânio, na etapa de precipitação do sal complexo tricarbonatouranilato de amônio.

3.1. Objetivos específicos

1. Verificar, entre os compostos óxido, hidróxido, cloreto e carbonato de cálcio, qual o melhor agente precipitante para o fluoreto de cálcio a partir de reação com o fluoreto de amônio, conforme as condições de processo encontradas em literatura;
2. Estabelecer os melhores níveis para ajuste dos principais parâmetros do processo de síntese do fluoreto de cálcio (temperatura, tempo de residência e proporção estequiométrica entre os reagentes);
3. Caracterizar os compostos formados por difratometria de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (MEV/EDS).

4. MATERIAIS E MÉTODOS:

Os estudos apresentados neste trabalho foram desenvolvidos em duas etapas. Na **primeira etapa**, foram estudados diferentes agentes precipitantes para a síntese da fluorita a partir do fluoreto de amônio em solução oriundo da etapa intermediária do processo de obtenção de dióxido de urânio. Os agentes precipitantes estudados foram: cloreto de cálcio (CaCl_2), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO_3) (KHUNUR, 2012; TAHVILDARI et al., 2012; FRAJNDLIH, 1992; BACCAN, 1979).

Na **segunda etapa**, tendo sido definido o agente precipitante para o qual o processo proposto obteve o melhor desempenho, foram realizados experimentos planejados para se estudar o melhor ajuste dos parâmetros aplicados ao processo como variáveis. As variáveis estudadas foram: temperatura do meio reacional, tempo de reação e relação estequiométrica dos reagentes. Essas variáveis foram ajustadas em dois níveis e os experimentos foram realizados aleatoriamente segundo o planejamento fatorial completo 2^3 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; MONTGOMERY, 2009; BOX; HUNTER; HUNTER, 2005).

4.1. Materiais utilizados

4.1.1. Reagentes

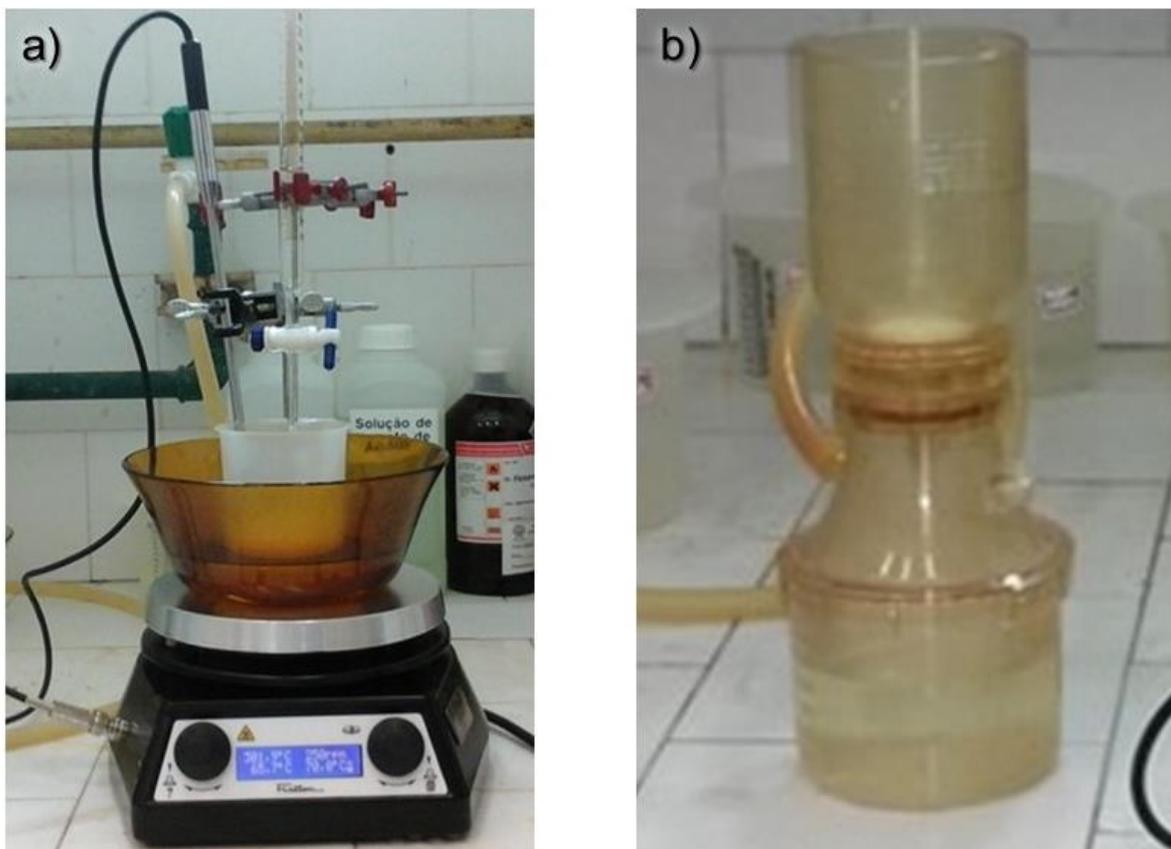
- Solução de fluoreto de amônio na concentração de 180 g/L;
- Cloreto de cálcio P.A.;
- Óxido de cálcio P.A.;
- Hidróxido de cálcio P.A.;
- Carbonato de cálcio P.A. (utilizado na primeira etapa);
- Carbonato de cálcio mineral (calcita) M325 (utilizado na segunda etapa).

4.1.2. Equipamentos

- Béquer de polietileno de 250 mL;
- Agitador magnético com aquecimento e controle digital de temperatura;
- Cuba para banho de aquecimento;
- Bureta de vidro de 50 mL;
- Capela;
- Sistema de microfiltração;
- Trompa de vácuo;
- Membrana filtrante de nitrocelulose com porosidade 0,45 μm ;
- Estufa a 60 °C;
- Dessecador;
- Placas de Petri em polietileno;
- Balança analítica de precisão 0,0001;
- Espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado modelo *Optima 8000* da empresa PerkinElmer (equipamento alocado no LOQ da EEL-USP);
- Difratorômetro de raios-X modelo *Empyrean* com detector *Pixcel^{3D}*, da empresa PANalytical (equipamento alocado no LOM da EEL-USP);
- Microscópio eletrônico modelo 7366, da empresa Oxford Instruments (equipamento alocado no LOM da EEL-USP);
- Microscópio eletrônico modelo *M3000 Tabletop Telescope*, acoplado a espectrômetro de energia dispersiva por fluorescência de raios-X modelo *SwiftED 3000*, da empresa Hitachi (equipamento alocado no LOM da EEL-USP).

A Figura 6 apresenta o sistema utilizado para a execução da reação, composto por agitador magnético com aquecimento e controle digital de temperatura, banho de aquecimento e bureta (a) e o sistema de microfiltração em acrílico com membrana de nitrocelulose com porosidade de 0,45 μm acoplado à trompa de vácuo (b).

Figura 6 – Equipamentos utilizados nos experimentos: a) sistema utilizado na execução da reação; b) sistema de microfiltração a vácuo.



Fonte: Arquivo Pessoal

Em função da presença de íons fluoreto no meio reacional, utilizaram-se equipamentos de polietileno e acrílico. A adição da solução de fluoreto de amônio foi realizada por meio de bureta de vidro sempre em temperatura ambiente e com duração de 20 min. A bureta foi lavada imediatamente após cada utilização, não tendo sido observado qualquer problema de contaminação da solução.

4.2. Metodologia experimental

A **primeira etapa** dos trabalhos teve por objetivo definir a melhor rota a seguir, ou seja, definir qual o agente precipitante a ser utilizado na etapa de definição dos parâmetros de processo. Na **segunda etapa** estudou-se o melhor

ajuste dentre os parâmetros do processo.

- Temperatura do meio reacional ($T_{reação}$);
- Tempo de residência mantidas as condições experimentais estudadas ou, simplesmente, Tempo de Reação ($t_{reação}$); e
- Relação estequiométrica (RE) – proporção entre o fluoreto de amônio e o agente precipitante.

A metodologia utilizada na realização dos experimentos foi baseada nos trabalhos de Khunur (2012), Tahvildari et al. (2012), Frajndlih (1992) e Baccan (1979).

4.2.1. Primeira etapa dos trabalhos experimentais: experimentos iniciais

Na **primeira etapa** dos trabalhos experimentais, os parâmetros foram fixados em: $T_{reação} = 70\text{ °C}$; $t_{reação} = 2\text{ h}$; e RE = 2:1 (excesso de NH_4F) (FRANJDLICH, 1992) e foram utilizados como agente precipitante:

- Carbonato de cálcio P.A.;
- Cloreto de cálcio P.A.;
- Óxido de cálcio P.A.;
- Hidróxido de cálcio P.A.;

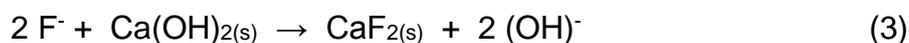
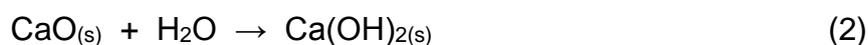
4.2.1.1. Síntese da fluorita por diferentes agentes precipitantes

Cerca de 5 g do agente precipitante foram suspensos em 100 mL de água destilada (no caso do cloreto de cálcio, a mesma massa foi solubilizada). Em seguida, a suspensão (ou solução) foi aquecida em banho até 70 °C ($T_{reação}$). Adicionou-se a solução de fluoreto de amônio (180 g/L) ao meio reacional sob agitação a 250 RPM, em quantidade suficiente para que houvesse o dobro de

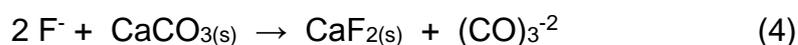
fluoreto com relação ao cálcio, em termos estequiométricos (RE = 2:1). A adição foi feita em 20 min. A agitação e a temperatura do meio reacional foram mantidas por mais 2 h ($t_{\text{reação}}$). Após o tempo determinado, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e mantido em repouso por 24 h. Em seguida filtrou-se sob vácuo com membrana de nitrocelulose de porosidade 0,45 μm . Registrou-se o tempo de filtração. O precipitado foi lavado por três vezes com água destilada e seco a 60 °C até peso constante. O precipitado foi então caracterizado por DRX e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As reações químicas que descrevem a síntese da fluorita em estudo, com diferentes agentes precipitantes, são as seguintes (representadas somente em termos do íon fluoreto):

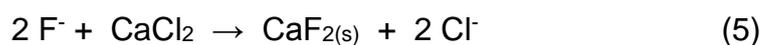
1. Síntese da fluorita utilizando CaO ou Ca(OH)₂ (FRAJNDLICH, 1992):



2. Síntese da fluorita utilizando CaCO₃ (FRAJNDLICH, 1992):



3. Síntese da fluorita a partir do CaCl₂ (TAHVILDARI et al., 2012)



4.2.2. Segunda etapa dos trabalhos experimentais: desenvolvimento do processo de síntese e otimização do produto

Para a otimização dos parâmetros em estudo utilizou como agente precipitante carbonato de cálcio mineral comercial, sendo elaborada uma matriz de experimentos planejada segundo a metodologia de planejamento fatorial completo 2^3 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; MONTGOMERY, 2009; BOX; HUNTER; HUNTER; 2005).

Os fatores adotados foram os mesmos dos experimentos iniciais, sendo:

- A = temperatura do meio reacional;
- B = tempo de reação e
- C = relação estequiométrica entre os reagentes.

Como resposta, adotou-se o tempo de filtração e o rendimento do processo, determinado gravimetricamente. Além das variáveis respostas, foi realizada a caracterização dos produtos por DRX e MEV/EDS.

A matriz experimental é apresentada na Tabela 1. Os valores atribuídos aos fatores em seus diferentes níveis são:

- Temperatura de reação: **30 °C (-)** e **70 °C (+)**
- Tempo de residência: **30 min (-)** e **120 min (+)**
- Proporção estequiométrica dos reagentes: **1:1 (-)** e **2:1 (+)**

Os demais parâmetros do processo – massa do agente precipitante, velocidade de adição do fluoreto de amônio, velocidade de agitação, tempo de envelhecimento, configuração do sistema reacional, etc. – mantiveram-se inalterados com relação aos experimentos iniciais.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, de acordo com o resultado de um sorteio, intercalados com três experimentos realizados no “ponto central” (PC), ou seja, experimentos cujos fatores foram ajustados no valor mediano entre os níveis estudados ($T_{\text{reação}} = 50 \text{ °C}$; $t_{\text{reação}} = 75 \text{ min}$; e $RE = 1,5:1$).

Esses últimos foram realizados para fins de determinação do erro experimental (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; MIRANDA, 2004). Dessa forma, a ordem de experimentação foi: **PC1; 3; 7; 1; 2; PC2; 4; 6; 5; 8; PC3.**

Tabela 1 – Matriz experimental para planejamento fatorial completo 2³.

Experimentos	Fatores		
	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Fonte: Arquivo Pessoal

Na realização dos experimentos da Tabela 1, utilizou-se para a síntese da fluorita a metodologia descrita no item 4.2.1.1.

4.3. Caracterização

O fluoreto de amônio seco obtido pelo processo em uso na FCN foi caracterizado por MEV, a fim de se verificar a morfologia do material. Foi também caracterizado por DRX para se obter um padrão de difratograma que permitisse verificar eventual residual de fluoreto de amônio nos materiais sintetizados, visto que padrão ou parâmetros para simulação do difratograma não foram encontrados em literatura (KHUNUR, 2012; TAHVILDARI et al., 2012; FRAJNDLICH, 1992).

O carbonato de cálcio mineral comercial foi caracterizado por ICP/OES para se verificar a composição química do mineral (SOUZA et al., 2012; SOARES et al., 2010). Foi caracterizado também por DRX, a fim de se obter um padrão de difratograma que permitisse verificar eventual residual de fluoreto de amônio nos materiais sintetizados, visto que os parâmetros para simulação do difratograma não foram encontrados em literatura. Foi caracterizado também por MEV/EDS, para a verificação da morfologia dos mineral e, como metodologia auxiliar, a composição das amostras e o mapa dos elementos (BETANCOURT, 2013; KHUNUR, 2012; TAHVILDARI et al., 2012; FRANJDLICH, 1992).

A fluorita sintética foi caracterizada por DRX e MEV. À caracterização da fluorita produzida na **segunda etapa** dos trabalhos acrescentou-se a análise e o mapeamento elementar por EDS (BETANCOURT, 2013; KHUNUR, 2012; TAHVILDARI et al., 2012; FRANJDLICH, 1992).

A análise por DRX foi realizada para se verificar a formação de fluorita e o consumo do carbonato de cálcio. A MEV teve por objetivo avaliar a formação das partículas de fluoreto de cálcio. A análise do espectro de energia dispersiva foi realizada para o mapeamento elementar e, de forma auxiliar, verificar o teor de fluoretos no produto obtido.

4.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Para a análise da calcita (CaCO_3 mineral comercial) por ICP/OES, 0,1 g da amostra foi inicialmente digerida em béquer de polipropileno ao qual foram adicionados 1 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e 2 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, com aquecimento sob refluxo. Obteve-se digestão parcial da amostra e o sobrenadante foi transferido com um conta-gotas para um balão volumétrico de 100 mL avolumado com água deionizada (qsp). Ao precipitado foram adicionados 5 mL de água deionizada e 2 mL de ácido fluorídrico. O precipitado foi digerido com aquecimento sob refluxo e, em seguida, transferido

para um balão volumétrico de polipropileno de 200,0 mL, o qual foi avolumado com água deionizada (qsp).

As soluções foram analisadas em Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado modelo *Optima 8000* da empresa PerkinElmer.

4.3.2. Difratometria de raios-X

A análise por DRX foi realizada com o objetivo de caracterizar qualitativamente os compostos formados, comparando os espectros de difração de raios-X dos materiais analisados com o espectro padrão obtido em literatura ou simulado no software *PowderCell for Windows v2.4* utilizando parâmetros disponíveis em manuais de cristalografia (VILLARS; CALVART, 1991).

Os espectros de difração de raios-X foram obtidos utilizando um Difrátometro de Raios-X modelo *Empyrean* com detector *Pixcel^{3D}*, da empresa *PANalytical*, ajustado em 40 kV e 30 mA, com 2Θ entre 10° e 90° .

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise do Espectro de Energia Dispersiva

Para realização das análises por MEV/EDS, as amostras foram previamente submetidas a metalização, ou seja, eletrodeposição de íons metálicos de ouro (50 mA por 60 s). Para a metalização utilizou-se o equipamento de revestimento a vácuo modelo *MED 020 Coating System*, da empresa *Bal-tec*.

Na **primeira etapa** dos trabalhos foi realizada a análise por MEV, a fim de se verificar a morfologia das partículas de fluoreto de cálcio obtidas. Foi utilizado microscópio eletrônico modelo 7366 (INCAx-sight), da empresa Oxford

Instruments. Foram obtidas micrografias nas ampliações 100x, 500x, 1000x, 3000x e 5000x.

Na **segunda etapa** dos trabalhos, foi utilizado o microscópio eletrônico modelo *M3000 Tabletop Telescope*, acoplado a espectrômetro de energia dispersiva por fluorescência de raios-X modelo *SwiftED 3000*, ambos da empresa *Hitachi*. Foram obtidas micrografias nas ampliações 100x, 500x, 1000x, 3000x e 5000x. A composição da fluorita sintética determinados através do EDS, além do mapa dos elementos, foi obtida na ampliação 1000x.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

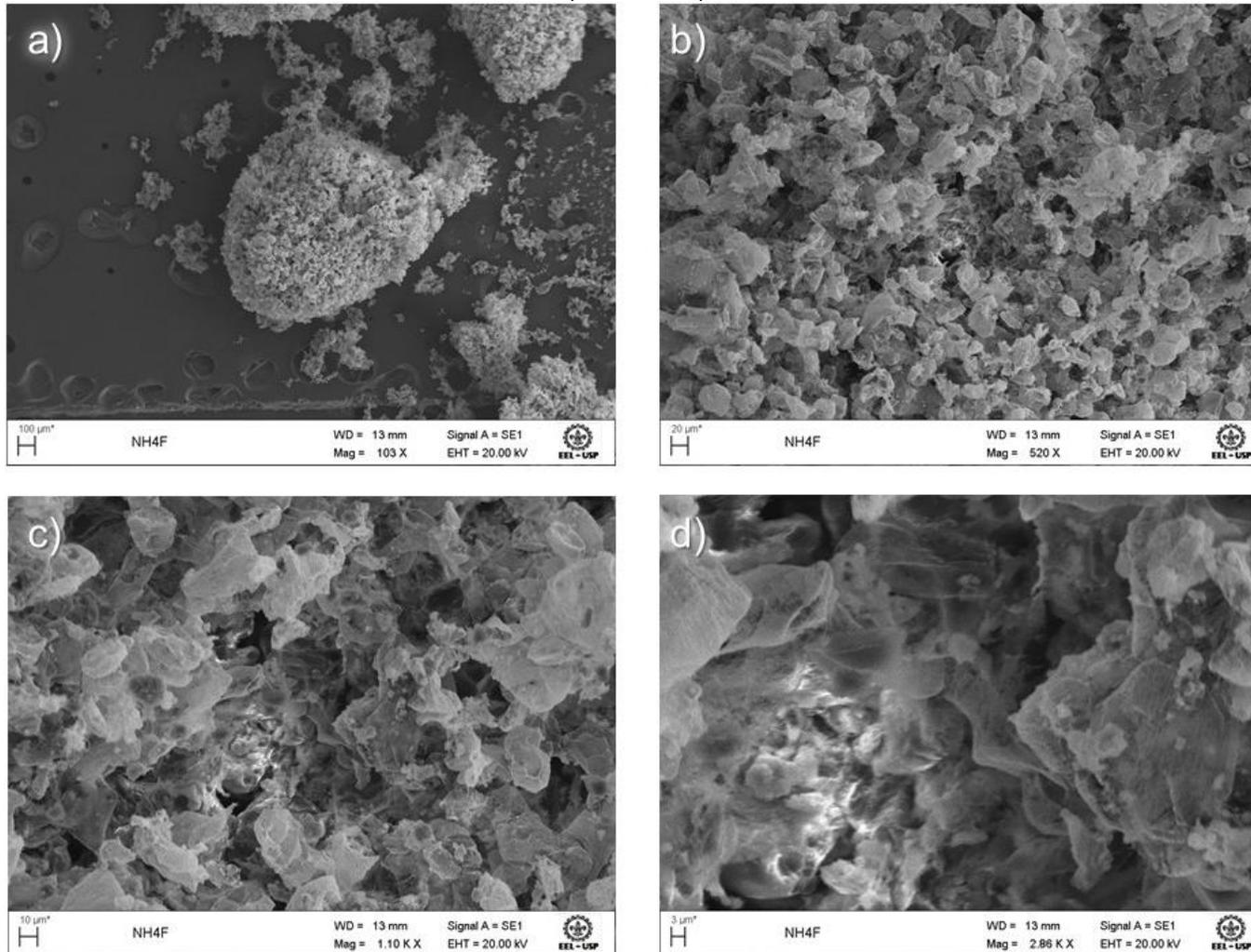
5.1. Caracterização do sal produzido por *spray dryer*.

O fluoreto de amônio sólido produzido pela unidade de secagem no sítio do fabricante da solução foi observado por MEV a fim de se verificar a morfologia do material. Observa-se, nas micrografias apresentadas na Figura 7, que o material ora produzido se constitui basicamente de aglomerados de partículas muito pequenas. Não foram observados cristais com geometria bem definidas. Observou-se que os aglomerados formados são extremamente frágeis, tendo sofrido ruptura sob a incidência do feixe de elétrons do MEV, o que dificultou sobremaneira a geração da imagem para a ampliação de 3000x. Observou-se também que a disposição desses aglomerados de partículas pode contribuir para o favorecimento da absorção de umidade durante a estocagem, a qual é feita por tempo indeterminado.

Salienta-se que o fluoreto de amônio é altamente higroscópico e agressivo aos equipamentos que o processam e à saúde. Em solução ou presença de umidade, o fluoreto de amônio estabelece equilíbrio formando pequenas quantidades de hidróxido de amônio e ácido fluorídrico que, por sua vez, em presença do excesso de fluoreto de amônio, estabelece equilíbrio formando bifluoreto de amônio, conforme mostram as equações (1) e (2), também bastante agressivo (LANTELME; GROULT, 2013; TRESSAUD, 2010; SILVA NETO, 2008; JONES, 2000; NOVAK et al., 2000; GMELIN, 1982).



Figura 7 – Imagens das partículas de fluoreto de amônio sólido, oriundo do *spray dryer*, obtidas por MEV nas ampliações de: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



Fonte: Arquivo pessoal

Além de implicações técnicas e de segurança, essa absorção de umidade do sal armazenado pode comprometer a eficiência da secagem até a destinação final.

Os resultados apresentados podem subsidiar parcialmente a avaliação do processo atualmente em operação na unidade industrial da qual se originou a solução de fluoreto de amônio em estudo, em função da observação da morfologia das partículas, e assim auxiliar corpo gestor e técnico na tomada de decisão com relação a uma eventual implantação de processos alternativos como o proposto neste trabalho.

5.2. Primeira etapa: definição do agente precipitante

Os experimentos realizados na **primeira etapa** dos trabalhos não apresentaram diferenças relevantes durante a reação: notou-se o início imediato da formação do precipitado branco logo ao se iniciar a adição da solução de fluoreto de amônio. Também para todos os experimentos se observou uma mudança significativa no meio reacional: inicialmente com alguma espuma e, no caso das suspensões, com pequenas incrustações nas paredes do reator imediatamente acima do nível da superfície da suspensão. Posteriormente ao início da adição da solução de fluoreto de amônio, o meio reacional se apresentou sem espumas e incrustações relevantes.

Na etapa de filtração, os diferentes agentes precipitantes apresentaram comportamentos distintos:

- CaCO_3 - Filtração rápida (cerca de 20 min);
- CaCl_2 - Partículas muito pequenas (passaram pela membrana);
- CaO - Filtração muito lenta (tempo maior do que 1h);
- Ca(OH)_2 - Filtração inviável nas condições experimentais: o precipitado apresentou aspecto gelatinoso e saturou rapidamente o elemento filtrante.

No caso do cloreto de cálcio, era esperado que as partículas apresentassem tamanho reduzido (TAHVILDARI et al., 2012). Observou-se que passaram com facilidade pela membrana utilizada no sistema de filtração, apesar da pequena porosidade do elemento filtrante utilizado (as dimensões das partículas formadas são inferiores a $0,45 \mu\text{m}$). Para se obter material em quantidade suficiente para a caracterização por DRX e MEV foi necessário recircular a suspensão por três vezes através do elemento filtrante.

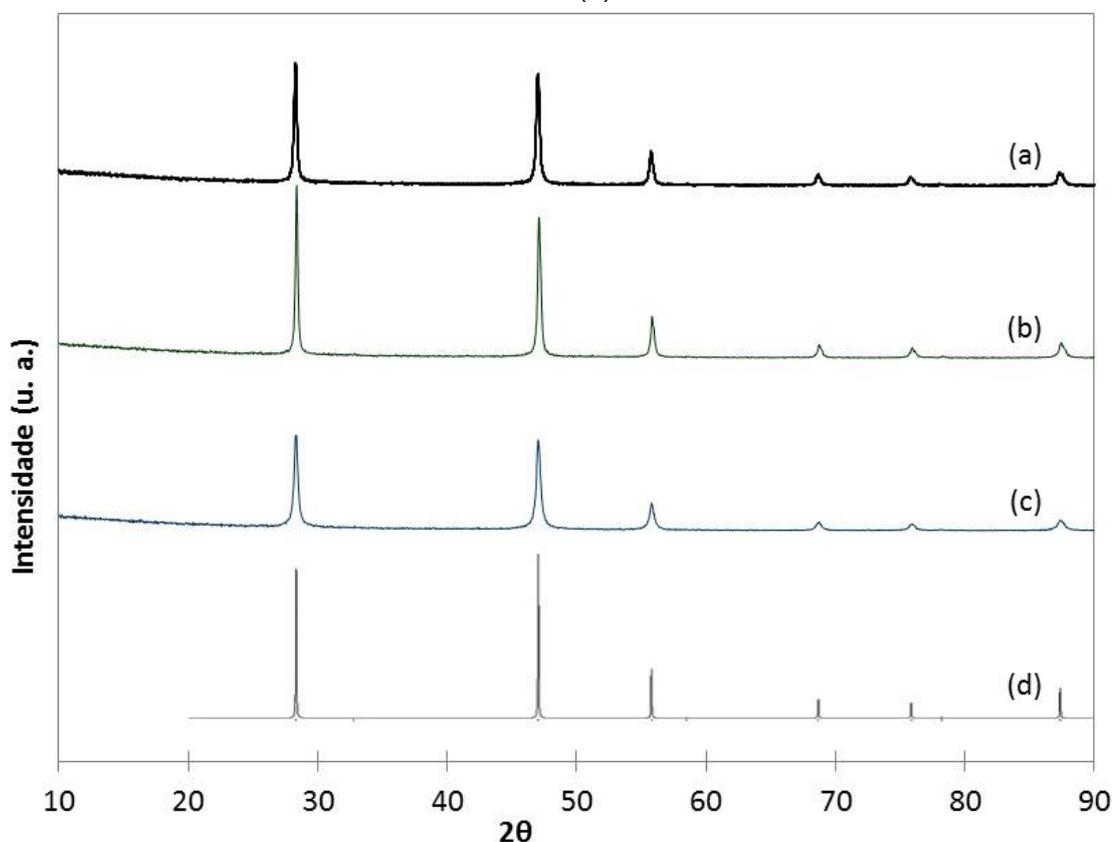
Quando da utilização do óxido de cálcio como agente precipitante, a filtração foi demasiadamente lenta e na reação com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) o precipitado formado apresentou aspecto gelatinoso, inviabilizando assim a filtração. É sabido que através de insuflamento de CO_2 pode-se viabilizar a filtração em função do ajuste do pH do meio (FRAJNDLICH, 1992), mas a influência do pH não foi abordada neste trabalho em função do bom desempenho da filtração com CaCO_3 .

Os produtos obtidos nesta primeira etapa por reação do fluoreto de amônio com cloreto de cálcio (CaCl_2), óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO_3), após lavados e secos em estufa, foram caracterizados por DRX e por MEV em diferentes ampliações.

A Figura 8 mostra os espectros de difração de raios-X dos produtos formados pela utilização de cada um dos agentes precipitantes comparados entre si e contra um padrão de fluoreto de cálcio. Não foram observados desvios importantes entre os difratogramas dos produtos formados pelos diferentes agentes precipitantes, bem como em comparação com o padrão. Desse modo, pode-se afirmar que para todos os agentes precipitantes ensaiados o precipitado obtido foi de fluoreto de cálcio.

O difratograma padrão para a fluorita apresentado na Figura 8 foi gerado utilizando-se o software *PowderCell for Windows v2.4*. Os dados de entrada para o software de simulação foram extraídos de Villars e Calvert (1991). A Tabela 2 apresenta os dados de entrada utilizados na simulação do espectro de difração de raios-X para o fluoreto de cálcio.

Figura 8 – Espectros de difração de raios-X do fluoreto de cálcio obtidos a partir de reação com os agentes precipitantes carbonato de cálcio (a), cloreto de cálcio (b) e óxido de cálcio (c), comparado com o espectro de difração de raios-X padrão para fluoreto de cálcio (d).



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 2 – Dados da literatura utilizados na simulação do espectro de difração do fluoreto de cálcio (CaF_2) no software PowderCell for Windows v2.4.

Grupo espacial	Parâmetro de rede (a)	Símbolo	Z	Íon	Posição Wyckoff	x	y	z	Ocupação (SOF)	Fator térmico
225	5,4620 Å	Ca	20	Ca	4a	0	0	0	1	1
		F	9	F	8c	0,25	0,25	0,25	1	1

Fonte: Arquivo pessoal. Dados extraídos de Villars e Calvart (1991).

As imagens geradas por MEV nas ampliações 100x, 500x, 1000x e 3000x (Figuras 9, 10 e 11) foram comparadas entre si e mostram que todos os produtos analisados constituem-se de aglomerados de finas partículas. No entanto, as micrografias registraram partículas discretamente melhor formadas quando utilizado carbonato de cálcio como agente precipitante, embora essas partículas

não tenham apresentado geometria bem definida e sejam semelhantes às formadas quando da utilização de óxido de cálcio. Confirma-se, por essas micrografias, o reduzido tamanho das partículas quando utilizado o Cloreto de Cálcio.

As micrografias, no entanto, não foram suficientes para justificar o melhor desempenho apresentado pela fluorita sintetizada a partir da reação do fluoreto de amônio com o carbonato de cálcio na etapa de filtração, principalmente em comparação com a fluorita sintetizada utilizando óxido de cálcio como agente precipitante.

O comportamento apresentado pela fluorita sintetizada com o agente precipitante cloreto de cálcio na etapa de filtração foi justificado pelo tamanho das partículas formadas, que apresentaram dimensões relativamente bastante reduzidas, conforme observado nas micrografias.

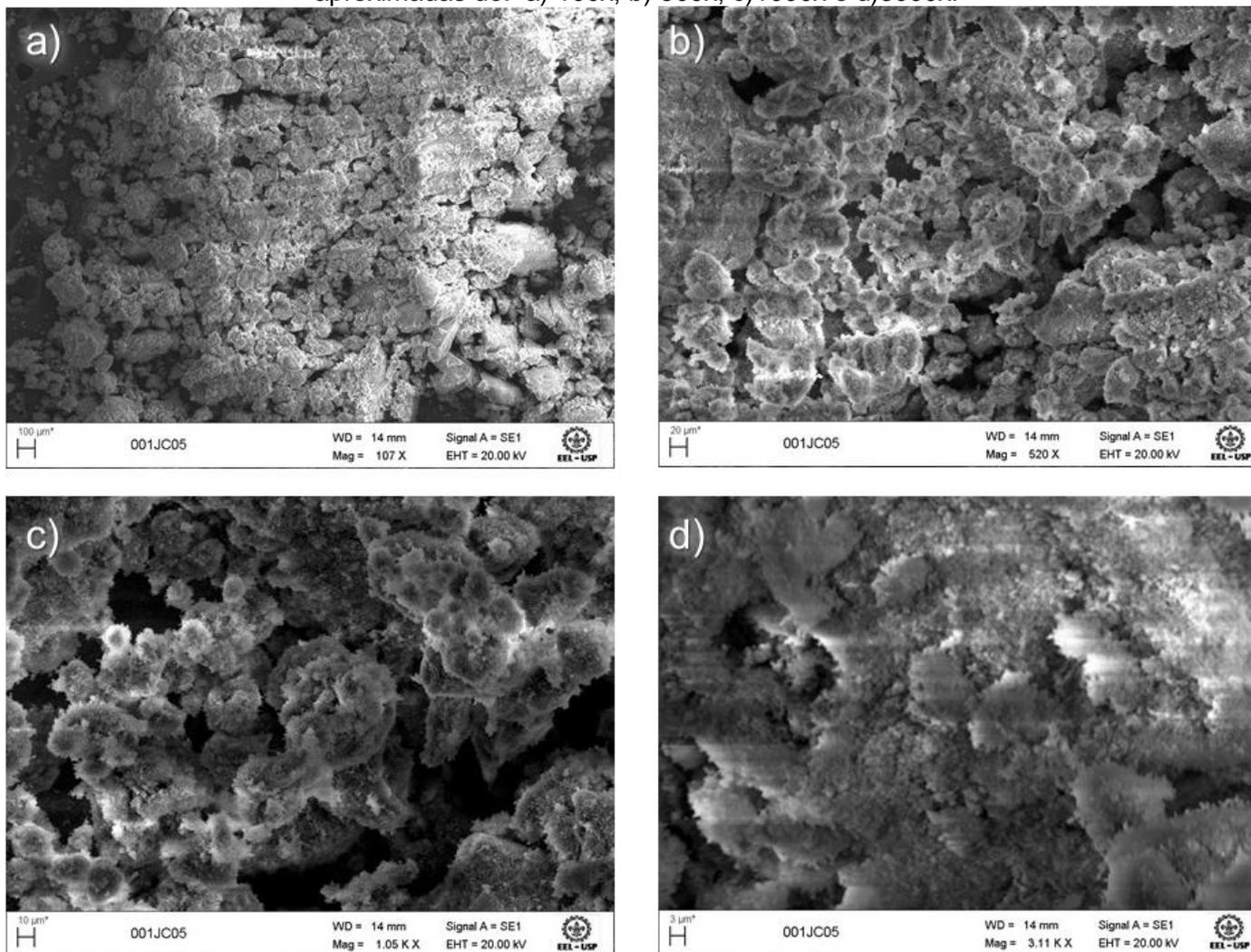
A síntese de nanopartículas de fluorita utilizando cloreto de cálcio como agente precipitante já foi observada também por Tahvildari et al. (2012). A precipitação a partir de reagentes em fase homogênea (solução) favoreceu a nucleação ao invés do crescimento das partículas.

Apesar de se ter mantido o período de envelhecimento do precipitado, trata-se de material de baixa solubilidade e não houve crescimento de cristais suficiente para se viabilizar a filtração nas condições propostas.

Em função, principalmente, do bom desempenho no processo de filtração, foi escolhido o agente precipitante **carbonato de cálcio** para a definição do melhor ajuste dos parâmetros aplicados ao processo: temperatura do meio reacional, tempo de reação e relação estequiométrica dos reagentes.

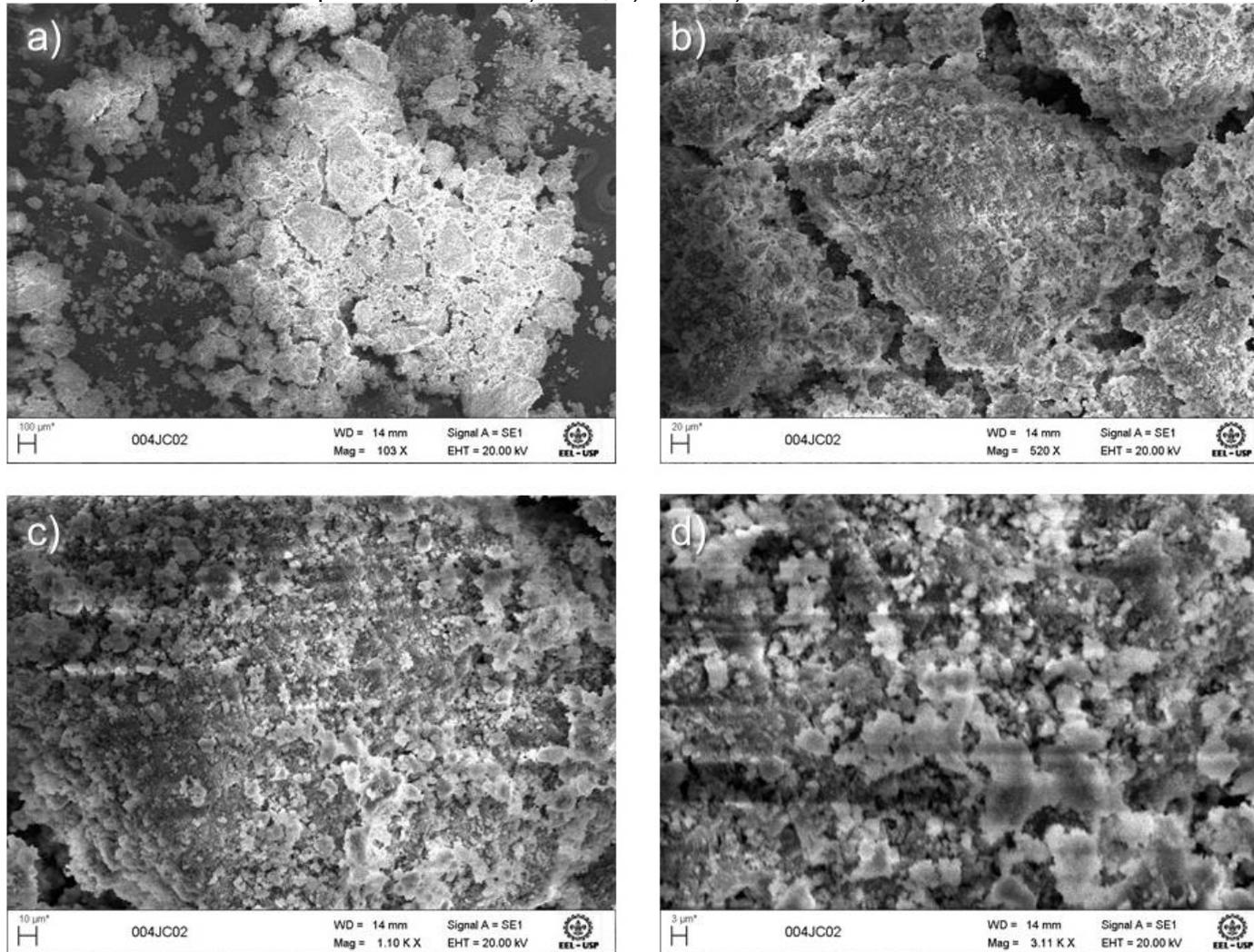
Optou-se por utilizar o agente precipitante carbonato de cálcio em sua forma mineral comercial (calcita), por se tratar de uma alternativa de baixo custo.

Figura 9 – Imagens de partículas de fluoreto de cálcio produzido a partir de reação com cloreto de cálcio obtidas por MEV nas ampliações aproximadas de: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



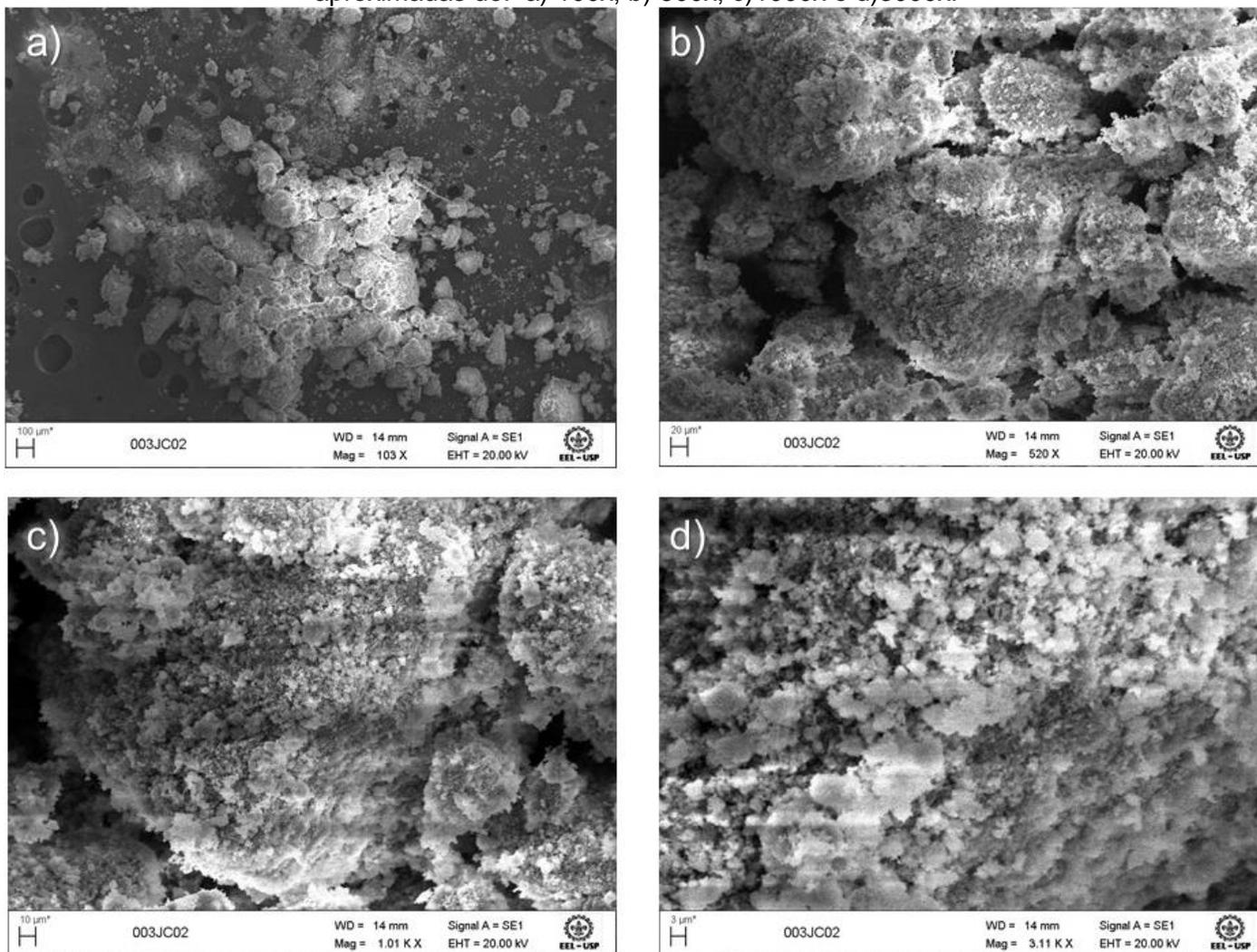
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 10 – Imagens de partículas de fluoreto de cálcio produzido a partir de reação com óxido de cálcio obtidas por MEV nas ampliações aproximadas de: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 11 – Imagens de partículas de fluoreto de cálcio produzido a partir de reação com carbonato de cálcio obtidas por MEV. Ampliações aproximadas de: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



Fonte: Arquivo pessoal.

5.3. Caracterização da calcita

A calcita utilizada foi caracterizada por ICP/OES, DRX e MEV/EDS.

A técnica de ICP/OES foi empregada para se determinar a composição exata do mineral, principalmente a pureza em termos de carbonato de cálcio. Os resultados das análises por ICP/OES são apresentados na Tabela 3. A calcita em questão é composta por 76,25 % de carbonato de cálcio. Os teores dos principais contaminantes são, em termos elementares, 5,34 % de magnésio (Mg) e 3,5 % de silício (Si). O magnésio mineral ocorre, associado à calcita, predominantemente na forma de carbonato ($MgCO_3$). O silício ocorre preferencialmente na forma de óxido (SiO_2). Para a calcita analisada e considerando a conversão estequiométrica de todos os compostos de cálcio e magnésio para fluoretos, seria possível obter fluorita em grau cerâmico, com teores pouco acima de 73 % em termos de fluoreto de cálcio. Esse teor se aproxima dos 75 % especificados por uma indústria metalúrgica situada no sul do estado do Rio de Janeiro. O teor de dióxido de silício seria de no máximo 9 %, abaixo dos 15 % especificados pela mesma empresa como máximo permitido para o composto (LOPES, 2014).

Tabela 3 – Composição da calcita obtida através de análise por IPC/OES.

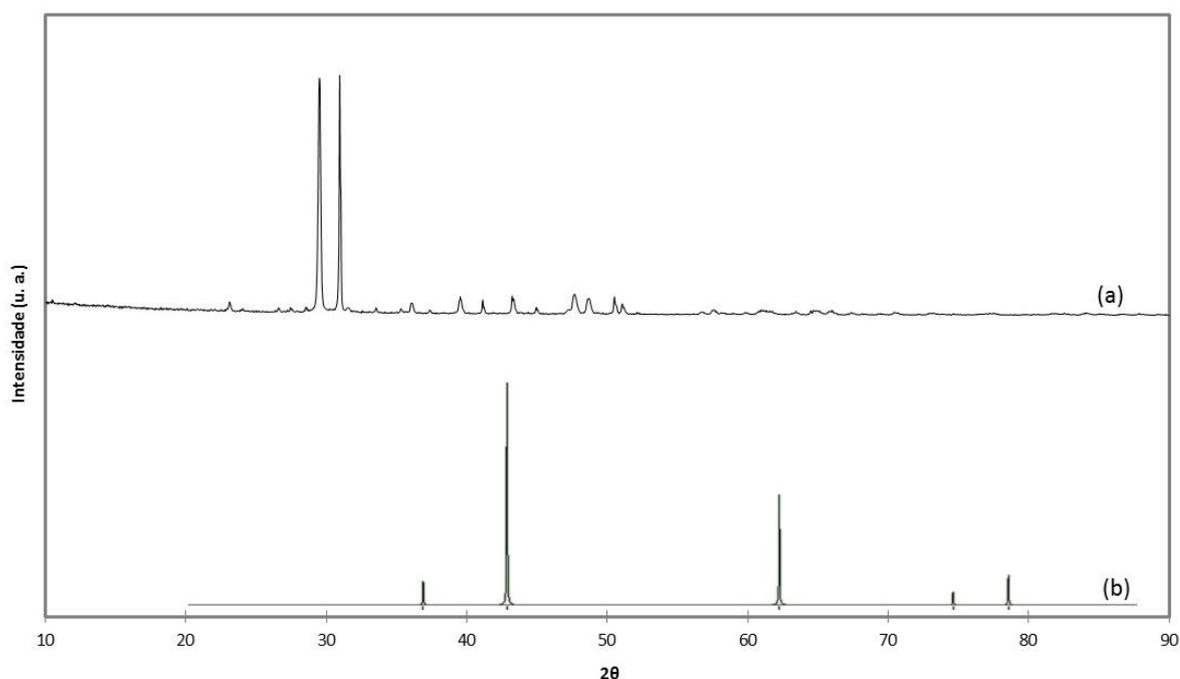
	% m/m
CaCO₃	76,250
Mg	5,340
Si	3,500
Al	0,180
K	0,058
Na	0,057
P	0,027
Fe	0,023
Ba	0,003
Ti	0,003
Zn	0,003
Mn	0,002

Fonte: Arquivo pessoal

O espectro de difração de raios-X da calcita, foi utilizado para verificação, de forma qualitativa, da composição da matéria-prima e da presença de calcita residual no produto. Foi comparado com o espectro obtido por Betancourt, Díaz e Martirena (2013). O pico em 2θ igual a $29,5^\circ$ corresponde ao carbonato de cálcio e em 2θ igual a 31° corresponde ao carbonato de magnésio. O espectro foi comparado também com o padrão de óxido de magnésio (MgO), gerado utilizando-se o software *PowderCell for Windows v2.4*. Os dados de entrada para o software de simulação foram extraídos de Villars e Calvert (1991). Não foram observados, no espectro de difração de raios-X da calcita, picos correspondentes ao óxido de magnésio, confirmando a predominância de carbonato. A Figura 12 apresenta o espectro de difração de raios-X da calcita, comparado ao do óxido de magnésio.

A Tabela 4 apresenta os dados de entrada utilizados na simulação do espectro de difração de raios-X para o óxido de magnésio (MgO).

Figura 12 – Espectro de difração de raios-X da calcita (a), comparado com o espectro padrão para o óxido de magnésio (b).



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 4 – Dados da literatura utilizados na simulação do espectro de difração do óxido de magnésio no software PowderCell for Windows v2.4.

Grupo espacial	Parâmetro de rede (a)	Símbolo	Z	Íon	Posição Wyckoff	x	y	z	Ocupação (SOF)	Fator térmico
225	4,2128 Å	Mg	12	Mg	4a	0	0	0	1	1
		O	8	O	4b	0,5	0,5	0,5	1	1

Fonte: Arquivo pessoal. Dados extraídos de Villars e Calvart (1991).

A calcita também foi submetida a análise por MEV/EDS. A Tabela 5 apresenta o resultado da composição da calcita obtida por EDS, que confirma a presença dos elementos cálcio, magnésio, silício e alumínio. A técnica de EDS, embora semiquantitativa, apresentou resultado de composição da fluorita muito próximo do obtido por ICP/OES.

Tabela 5 – Composição da calcita obtida por MEV/EDS.

Elemento	% massa	% σ massa	% atômica
Oxigênio	54.593	1.336	72.907
Cálcio	35.656	1.100	19.007
Magnésio	5.298	0.416	4.656
Silício	3.082	0.378	2.345
Alumínio	1.370	0.319	1.085

Fonte: Arquivo pessoal

5.4. Definição do melhor ajuste dos parâmetros aplicados ao processo (segunda etapa)

Os experimentos para a definição do melhor ajuste dos parâmetros

aplicados ao processo de síntese da fluorita a partir da solução de fluoreto de amônio obtida como subproduto do processo de produção de dióxido de urânio utilizaram calcita comercial (carbonato de cálcio mineral). Foram realizados conforme a matriz experimental apresentada na Tabela 1 utilizando como resposta o **tempo de filtração** e o **rendimento do processo**, este último determinado gravimetricamente. A Tabela 6 apresenta a matriz experimental com os fatores, interações e as respostas dos experimentos. O cálculo dos efeitos dos fatores em estudo sobre as respostas obtidas e o resultado do teste de significância são apresentados na Tabela 7.

Tabela 6 – Matriz Experimental 2³ com as respostas “tempo de filtração” e “rendimento” para os fatores propostos.

Experimentos	Fatores			Análise das interações				Tempo de filtração (s)	Rendimento (gravimétrico)
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC		
1	-	-	-	+	+	+	-	121	74,07%
2	+	-	-	-	-	+	+	70	90,77%
3	-	+	-	-	+	-	+	110	78,51%
4	+	+	-	+	-	-	-	70	78,61%
5	-	-	+	+	-	-	+	230	91,15%
6	+	-	+	-	+	-	-	190	87,00%
7	-	+	+	-	-	+	-	270	81,57%
8	+	+	+	+	+	+	+	210	82,03%

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 7 – Efeitos dos fatores sobre as respostas e teste de significância.

		Efeito sobre o tempo de filtração	Teste de signif. sobre o tempo de filtração	Efeito sobre o rendimento	Teste de significância rend. esteq.
Fatores	EA =	-47,75	-8,2705	3,28%	0,5912
	EB =	12,25	2,1218	-5,57%	-1,0044
	EC =	132,25	22,9064	4,95%	0,8924
Interações	EAB =	-2,25	-0,3897	-3,00%	-0,5406
	EAC =	-2,25	-0,3897	-5,12%	-0,9227
	EBC =	17,75	3,0744	-1,71%	-0,3080
	EABC =	-7,75	-1,3423	5,30%	0,9565

Fonte: Arquivo pessoal

Embora a simples observação da matriz experimental não seja suficiente para definir o melhor ajuste, é notória a influência da relação estequiométrica dos

reagentes sobre o tempo de filtração, mesma resposta utilizada para a definição do agente precipitante. Os experimentos em que os reagentes foram utilizados em proporções estequiométricas, ou seja, sem o emprego de excesso de solução de fluoreto de amônio, obtiveram menor tempo de filtração.

Observa-se, pela Tabela 7, que o rendimento não sofre efeito significativo dos fatores em estudo nem tampouco de interações entre esses fatores. No entanto, os valores destacados em negrito na Tabela 7 referem-se aos efeitos significantes sobre o “tempo de filtração”, ou seja, os fatores A (temperatura do meio reacional) e C (proporção estequiométrica) exercem efeitos significantes sobre a resposta “tempo de filtração”, segundo os critérios estabelecidos em literatura (MONTGOMERY, 2009; BOX; HUNTER; HUNTER, 2005). Para o melhor desempenho do processo de filtração, tais fatores devem ser ajustados, respectivamente, nos níveis alto ($T_{reação} = 70\text{ °C}$) e baixo ($RE = 1:1$). O efeito da interação de primeira ordem entre os fatores B (tempo de reação) e C (proporção estequiométrica) sobre o tempo de filtração também é significativo e aponta para um melhor desempenho da filtração quando ajustado no nível baixo, o que sugere ajustar o “tempo de reação” no nível alto em $t_{reação} = 2\text{ h}$, uma vez que o fator “proporção estequiométrica” esteja ajustado no nível baixo. A Tabela 8 apresenta sinteticamente o melhor ajuste proposto para o processo em estudo.

Tabela 8 – Melhor ajuste proposto ao processo em estudo baseado nas respostas do Tempo de Filtração.

Fator	Descrição	Ajuste codificado	Ajuste nominal
A	Temperatura do meio reacional.	+	70 °C
B	Tempo de reação (residência).	+	2 h
C	Proporção estequiométrica.	-	1:1

Fonte: Arquivo pessoal

O efeito do “tempo de residência” sobre o tempo de filtração, isoladamente, apresentou valor próximo do limiar da classificação como significativo. Como se

trata de efeito antagônico ao da interação de primeira ordem citada e cujo efeito foi significativo, esse efeito do “tempo de residência”, isoladamente, não foi considerado para fins de ajuste dos parâmetros.

Considerando a capacidade de produção da unidade fabril de 160 t/ano em termos de dióxido de urânio, que correspondem (estequiometricamente) a aproximadamente 130 t/ano de fluoreto de amônio, pode-se estimar que seja possível produzir cerca de 140 t/ano de fluoreto de cálcio utilizando o ajuste proposto para o processo. Considerando o rendimento obtido no experimento em que foi utilizado o melhor ajuste proposto, aproximadamente 110 t/ano – embora o rendimento não tenha sofrido efeito significativo pelos fatores estudados, pode-se observar que se manteve na casa dos 80%. Esta projeção é bastante favorável ao aproveitamento do produto pelo mercado, visto que representa menos de 0,3 % do demandado em 2012. Em outras palavras, o produto obtido poderia ser facilmente absorvido pelo mercado consumidor. Para se obter essa quantidade estimada de fluoreto de cálcio, seriam demandados aproximadamente 178 t/ano de carbonato de cálcio. Considerando a pureza do carbonato de cálcio utilizado (calcita com 76,25 % de pureza em termos de carbonato de cálcio), seriam então necessários aproximadamente 233 t/ano de calcita.

Foram realizados também experimentos com os fatores ajustados em níveis intermediários (ponto central), realizados para avaliar estatisticamente o processo em estudo (estimativa de erro) para assim viabilizar o teste de significância. Os resultados são apresentados na Tabela 9. Foi realizada repetição em triplicata no ponto central, com valores ajustados no ponto médio entre (+) e (-): $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 75\text{ min}$ e relação estequiométrica 1,5:1 (excesso de NH_4F). Os experimentos realizados no ponto central apresentaram resultado de $(96,67 \pm 5,77)\text{ s}$ para o tempo de filtração e $(74,55 \pm 5,54)\%$ para o rendimento. Os resultados apresentados foram suficientes para determinar a significância dos efeitos dos fatores sobre a resposta “tempo de filtração”. Os experimentos foram realizados controlando-se apenas os fatores e parâmetros de processo encontrados em literatura, não se esgotando as opções de fatores a serem controlados.

Os resultados da caracterização do experimento correspondente ao melhor ajuste proposto ao processo em estudo são apresentados a seguir. Encontram-se disponíveis no Apêndice deste trabalho os demais resultados de DRX e MEV/EDS, inclusive o mapa dos elementos, para os demais experimentos realizados, ordenados de acordo com a matriz experimental (Tabela 6).

Tabela 9 – Resultados dos experimentos realizados no ponto central para estimativa de erro (base para os cálculos do teste de significância).

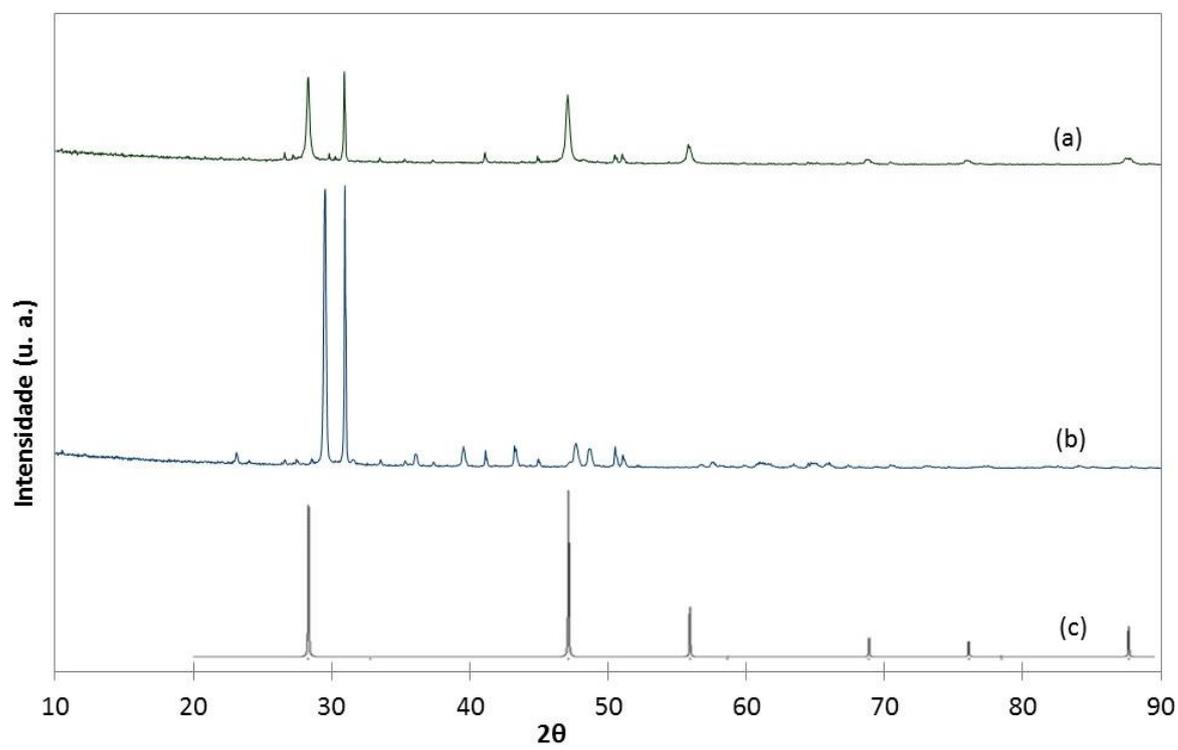
Experimentos	Fatores			Tempo de filtração (s)	Rendimento (gravimétrico)
	A	B	C		
PC1	0	0	0	100	74,43%
PC2	0	0	0	90	80,15%
PC3	0	0	0	100	69,06%
			Média =	96,6666667	74,55%
			Si ² =	33,3333333	0,00307359
			Sp =	5,77350269	0,05543997

Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 13 apresenta o espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo em estudo, comparado com o espectro de difração de raios-X da calcita e com o padrão para fluoreto de cálcio, obtido através do software *PowderCell for Windows v2.4*, cujos dados de entrada foram extraídos de Villars e Calvert (1991) e são apresentados na Tabela 2.

Observa-se, pela Figura 13, que não há pico residual correspondente à calcita (carbonato de cálcio) (SOUZA et al., 2012). Contudo, permanece o pico que ocorre em 2θ igual a 31° , também presente no espectro de difração de raios-X da calcita. Trata-se de residual de matéria-prima no fluoreto de cálcio sintético. O referido pico correspondente ao espectro de difração de raios-X do carbonato de magnésio (BETANCOURT; DÍAZ; MARTIRENA, 2013). Este fenômeno aponta para uma seletividade na reação: obtém-se, preferencialmente, fluoreto de cálcio ao invés de fluoreto de magnésio nas condições ensaiadas.

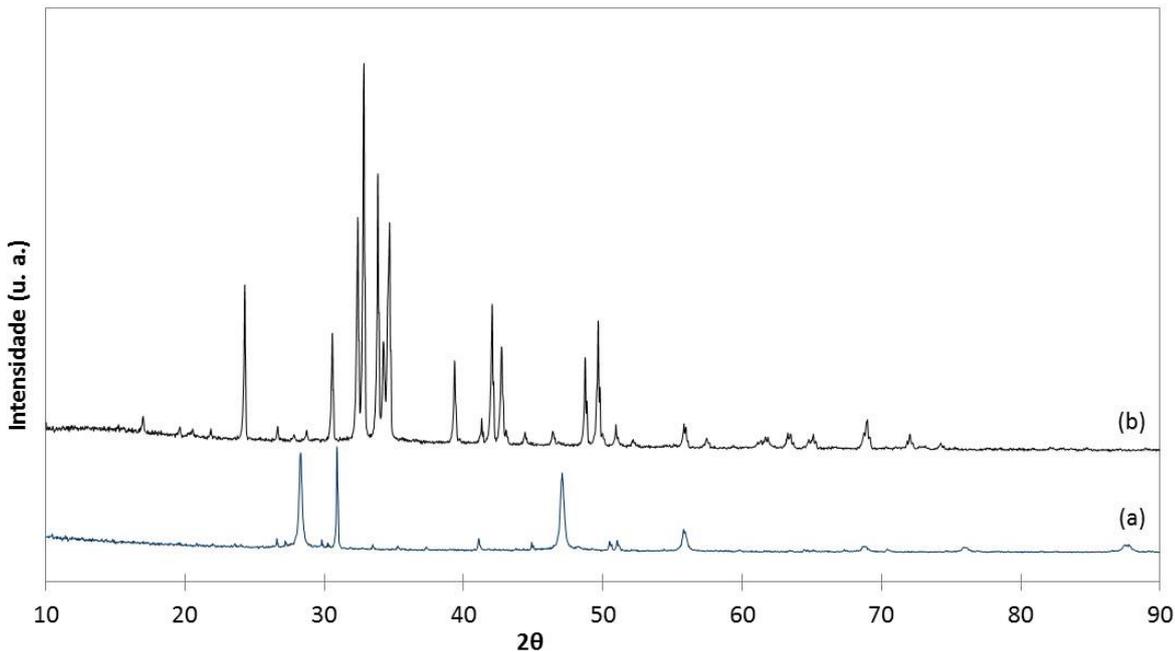
Figura 13 – Espectro de difração de raios-X do CaF_2 sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo (a), comparado com o da calcita (b) e com o padrão para CaF_2 (c).



Fonte: Arquivo pessoal

Cabe ressaltar que foi possível observar o mesmo pico, correspondente ao carbonato de magnésio, no espectro de difração de raios-X de todos os produtos obtidos pelos experimentos propostos na matriz experimental (Tabela 6), ou seja, todos os produtos apresentaram o mesmo fenômeno com relação à preferência pela formação de fluoreto de cálcio ao invés de fluoreto de magnésio, como se pode observar nos resultados apresentados no Apêndice. Os espectros de difração de raios-X não evidenciaram qualquer diferença significativa de comportamento entre os experimentos desta etapa dos trabalhos de pesquisa. Também não houve, a não ser por dois picos de baixa intensidade em 2θ igual a 51 e 56 (Figura 14), coincidência entre os espectros de difração de raios-X da fluorita sintética e do fluoreto de amônio sólido oriundo do *spray dryer*. Assim sendo, pode-se afirmar que não há fluoreto de amônio residual no produto obtido.

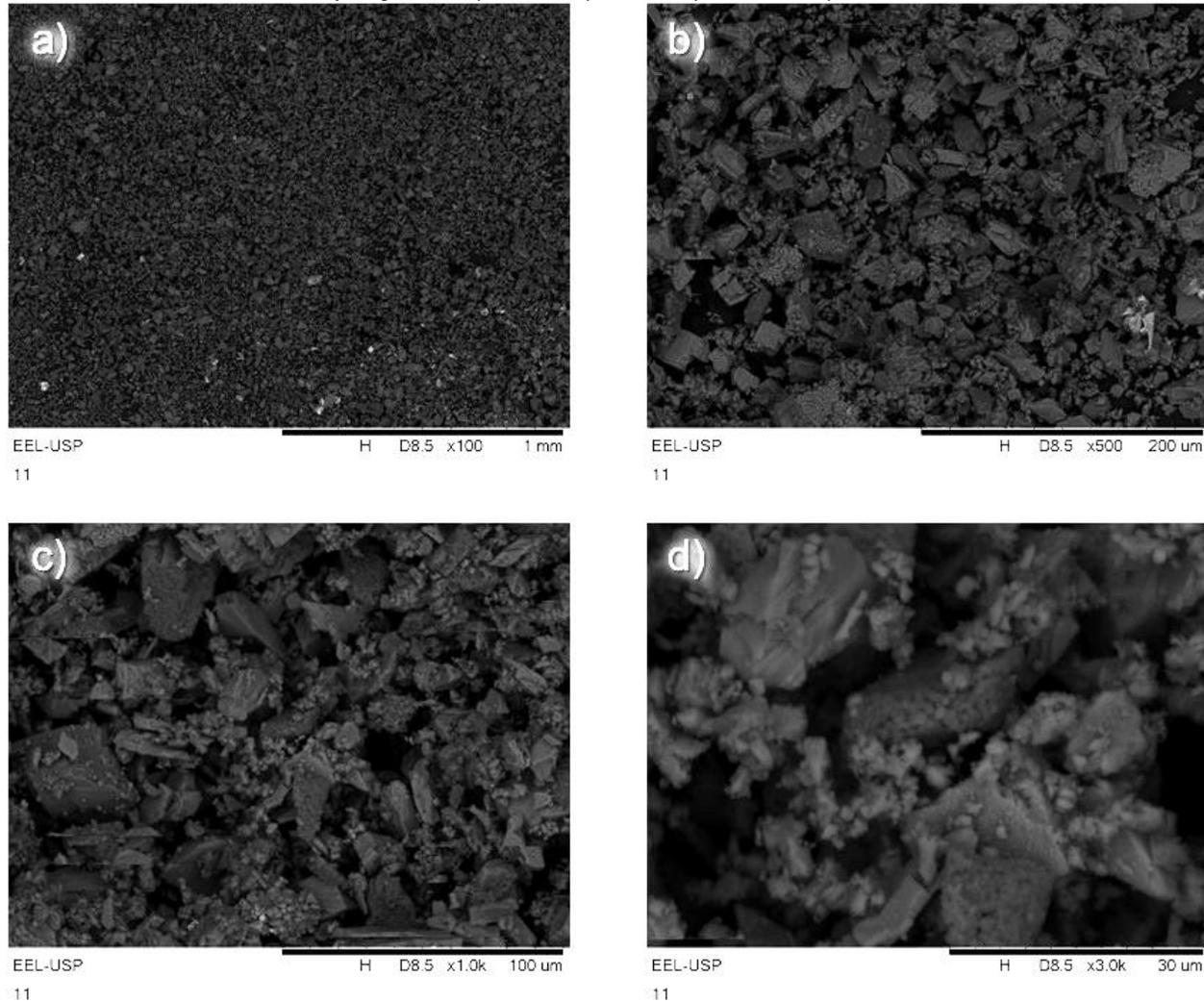
Figura 14 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo em estudo (a), comparado com o espectro de difração de raios-X do fluoreto de amônio seco (b).



Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 15 apresenta micrografias do fluoreto de cálcio sintético obtido pelo ajuste proposto para o processo. Comparando-se essas micrografias com as que se encontram no Apêndice B, não se observa diferença significativa na morfologia das partículas para os diversos experimentos realizados, a não ser uma discreta diferença no tamanho das partículas: os menores tempos de filtração foram registrados para os experimentos cujos precipitados constituem-se de partículas discretamente maiores. No entanto, faz-se necessária uma análise minuciosa dessa granulometria. Embora não tenha sido o objetivo deste trabalho otimizar a formação dos grãos, comparando-se as Figuras 15 e 11 pode-se observar que a fluorita sintetizada a partir do ajuste proposto apresenta partículas mais bem definidas e mais dispersas do que o material obtido por carbonato de cálcio P.A. quando da definição do agente precipitante, mesmo com os fatores ajustados nos mesmo nível, ou seja, nas mesmas condições. As micrografias de todos os produtos encontram-se no Apêndice B.

Figura 15 – Imagens do fluoreto de cálcio sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo em estudo obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



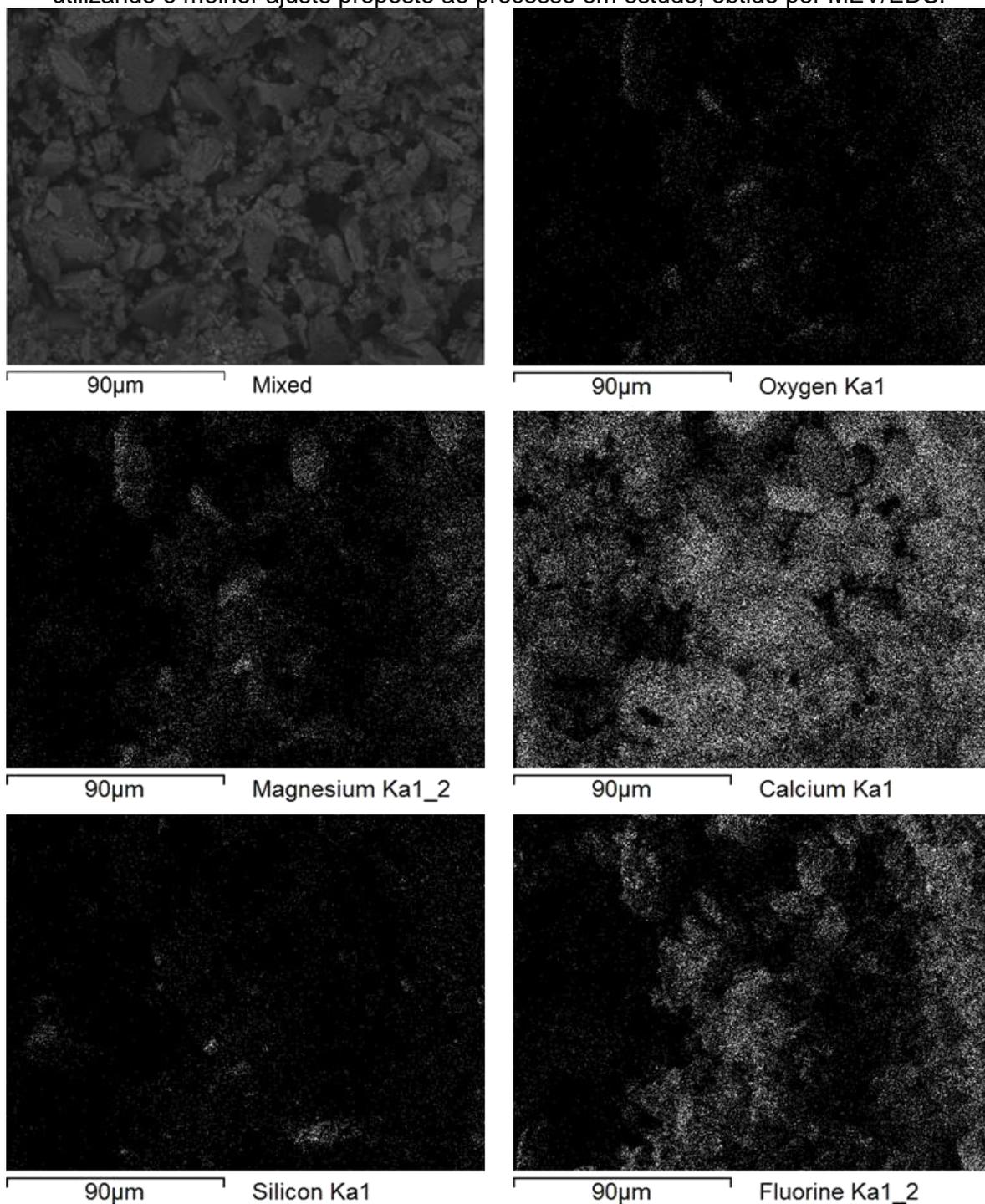
Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 16 apresenta o mapa dos elementos e a Tabela 10 apresenta o resultado da composição, ambos obtidos por análise do espectro de energia dispersiva, para o fluoreto de cálcio sintético obtido pelo ajuste proposto para o processo. Observa-se, no mapa dos elementos, coincidência entre a ocorrência de magnésio e oxigênio. A mesma coincidência não é observada entre o magnésio e flúor, o que constitui mais uma evidência da seletividade da reação. Observa-se também que as ocorrências do magnésio coincidem com o cálcio.

Embora o foco deste trabalho não seja a avaliação da viabilidade econômica do processo proposto, é evidente que sua aplicação resultaria em significativa economia de energia, por operar em temperatura que pode ser facilmente alcançada através trocadores de calor simples, ao invés das altas temperaturas necessárias ao processo de secagem, acima dos 150 °C (OMENA, 2007). Também se pode inferir que a operação de um conjunto de reator e filtro ou decantador resultaria em simplificação do processo e da operação, se comparado à complexa operação de um secador do porte do utilizado na FCN, bem como proporcionaria outras perspectivas de destinação ao invés da simples armazenagem.

Além dos benefícios econômicos, o processo proposto se mostra como alternativa ambientalmente viável uma vez que promove a captura do fluoreto para um composto quimicamente estável – o fluoreto de cálcio é a forma de ocorrência natural do flúor. Embora não haja parâmetros estabelecidos no âmbito nacional para emissão atmosférica de fluoretos, a autoridade ambiental responsável pelo licenciamento ambiental da atividade nuclear no Brasil, vem demonstrando preocupação com essas emissões atmosféricas, bem como com os efluentes líquidos contendo fluoretos. O processo proposto neste trabalho, além de ser isento de emissões atmosféricas, reduz também o risco de emissões líquidas contendo fluoreto, dada a estabilidade química e a insolubilidade do fluoreto de cálcio.

Figura 16 – Mapa dos principais elementos contidos no fluoreto de cálcio sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo em estudo, obtido por MEV/EDS.



Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 10 – Composição do fluoreto de cálcio sintetizado utilizando o melhor ajuste proposto ao processo em estudo, obtida por MEV/EDS.

Elemento	% massa	% σ massa	% atômica
Flúor	51,440	0,520	60,577
Cálcio	30,754	0,361	17,167
Oxigênio	12,594	0,520	17,612
Magnésio	3,914	0.121	3,602
Silício	1,025	0.070	0,816
Alumínio	0,273	0.060	0,227

Fonte: Arquivo pessoal

6. CONCLUSÕES

1. O fluoreto de amônio estudado pode ser utilizado para a obtenção de fluoreto de cálcio;
2. A análise por DRX comprova que os agentes precipitantes carbonato de cálcio, óxido de cálcio e cloreto de cálcio geram fluoreto de cálcio por reação com o fluoreto de amônio estudado;
3. As micrografias dos produtos obtidos com os diferentes agentes precipitantes mostram que esses produtos se apresentam na forma de aglomerados de partículas;
4. Partículas de dimensões menores do que $0,45 \mu\text{m}$ foram obtidas quando utilizado cloreto de cálcio como agente precipitante;
5. O carbonato de cálcio foi o agente precipitante com o qual se obteve o melhor desempenho na filtração, em comparação com os demais;
6. O melhor ajuste dos parâmetros estudados é:
 - $T_{\text{reação}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - $t_{\text{reação}} = 2 \text{ h e}$
 - $\text{RE} = 1:1$;
7. A análise por DRX mostra que a fluorita sintetizada a partir da calcita apresenta impureza residual correspondente ao carbonato de magnésio;
8. As micrografias dos produtos obtidos mostram que a fluorita sintetizada utilizando-se o ajuste proposto apresenta partículas melhor definidas e menos aglomerados que a fluorita sintetizada na primeira etapa dos trabalhos.

9. As análises do espectro de energia dispersiva da fluorita sintética indicam a presença dos elementos magnésio, oxigênio e silício como impurezas.
10. O processo proposto apresenta elementos que contribuem para a viabilidade econômica sobre o processo atual e pode ser considerado uma alternativa viável do ponto de vista técnico e ambiental.
11. A partir do processo proposto e dada a capacidade de produção da unidade fabril mencionada neste trabalho, estima-se ser possível obter cerca de 140 t/ano de fluoreto de cálcio.

REFERÊNCIAS

ALDACO, R.; GAREA, A.; IRABIEN, A. Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor. **Water research**, v.41, 2007.

AMARAL, Janúbia Cristina Bragança da Silva. **Recuperação de tório e urânio a partir do licor gerado no processamento da monazita pela INB/Caldas, MG, via extração por solventes**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – CNEN/CDTN. Belo Horizonte. 2006.

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica no Brasil**. 3.ed. Brasília, 2008.

BACCAN, Nivaldo et al. **Química analítica quantitativa elementar**. 2.ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher. 1979.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman. 2010.

BETANCOURT, Dania; DÍAZ, Yosvany; MARTIRENA, Fernando. Influencia de la adición de um 2 % de carbonato de cálcio em el proceso de fabricación de los ladrillos de cerâmica roja: etapas de secado e cocción. **Revista ingeniería de construcción – RIC**, v.28, n.2, 2013.

BORTOLON Leandro; GIANELLO, Clesio; SCHLINDWEIN, Jairo André. Avaliação da disponibilidade de Fósforo no solo para o milho pelos métodos MEHLICH-1 E MEHLICH-3. **Scientia Agraria**, v.10, n.4, p.305-312, jul./ago. 2009.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experiments**. [S.L.]: J. Wiley & Sons, 2005.

BRASIL. Ministério da Defesa. Marinha do Brasil. **Programa nuclear da marinha**. Disponível em: <www.mar.mil.br/pnm/pnm.htm>. Acesso em 30 ago. 2012.

BRASIL. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 3 ago. 2010, seção 1, p.3.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução Conama N.º 237/97. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, n.º 247, 22 dez. 1997, Seção 1, p.30841-3084.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução Conama N.º 003/90 de 28 de junho de 1990. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 22 ago. 1990, seção I, p. 15.937-15.939.

BRASIL. **Constituição (1988)**. Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Senado, 1988.

CASTRO, Marcelo Xavier de. **Interpretação de Resultados de Monitoração Individual Interna de Trabalhadores da Fábrica de Combustível Nuclear – FCN**. 2005. Dissertação (Mestrado em Radioproteção e Dosimetria) – IRD/CNEN. Rio de Janeiro. 2005.

COELHO, José Mário. **Perfil da fluorita**: relatório técnico. [S.L.]: J. Mendo consultoria, set. 2009.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **CNEN-NN-8.01** - “Gerência de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação”. Comissão Nacional de Energia Nuclear. 2014.

DANTAS, Vera. Entrevista: A INB tem todas as condições de ser independente do Tesouro. **Brasil Nuclear**, n.41, p.4-7, 2013.

ELETRONUCLEAR. **Central Nuclear de Angra dos Reis**. Disponível em <<http://www.eletronuclear.gov.br/AEmpresa/CentralNuclear.aspx>>. Acesso em: 24 maio 2015.

ELETRONUCLEAR. **Energia Nuclear**. Disponível em <<http://www.eletronuclear.gov.br/Saibamais/Espa%C3%A7odoConhecimento/Pesquisaescolar/EnergiaNuclear.aspx>>. Acesso em: 24 maio 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco energético nacional 2015**: ano base 2014. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia. 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Plano Nacional de Energia 2030**. Brasília: Ministério de Minas e Energia. 2007.

FARIA, A. B. de C. Revisão sobre alguns grupos de inseticidas utilizados no manejo integrado de pragas florestais. **Ambiência** – Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais, v.5, n.2, 2009.

FERRARI, K. R. **Varição da razão estequiométrica O/U durante a estocagem do combustível nuclear UO_2** . 1995. Dissertação (Mestrado em Ciências) – IPEN/USP. São Paulo. 1995.

FRAJNDLICH, Elita Urano de Carvalho. **Estudo do tratamento químico da solução de Fluoreto de Amônio proveniente da unidade de Reconversão de Urânio**. 1992. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – IPEN/USP. São Paulo. 1992.

GAREA, A. ALDACO, R.; IRABIEN, A. Improvement of calcium fluoride crystallization by means of the reduction of fines formation. **Chemical Engineering Journal**, v.154, 2009.

GMELIN, Leopold. Fluorine. In: _____. **Handbook of inorganic and organometallic chemistry**. 8.ed. [S.L.]: Verlag, 1982. v.3.

GONÇALVES, João da Silva. **Tomada de decisão com informação do risco do contexto do licenciamento de uma unidade de conversão de Hexafluoreto de Urânio**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Nuclear) – UFRJ/COOPE. Rio de Janeiro. 2015.

HARRINGTON, C. A. *et al.* **Uranium production technology**. New York: D. Van Nostrand Company, Inc., 1956.

HOFF, Rosemary; BASTOS NETO, Artur Cezar; ROLIM, Sílvia Beatriz Alves. Contribuição do estudo aeromagnetométrico e de imagens orbitais (TM LANDSAT 5) ao conhecimento do arcabouço geológico do Distrito Fluorítico de Santa Catarina (Brasil) e suas implicações para a prospecção da fluorita. **Pesquisas em geociências**. v.29, n.2, 2002.

HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, Egon; WIBERG, Nils. **Inorganic chemistry**. [S.L.]: Academic Press. USA, 2001.

HOUSE, J. E. **Inorganic chemistry**. [S.L.]: Academic Press/Elsevier. 2008.

HSIUNG, Jeng-Shiow et al. Study on the influence of additives in an industrial calcium fluoride and waterworks sludge co-melting system. **Journal of environmental management**, v.84, 2007.

IMANIEH, Mohammad Hassan et al. Crystallization of nano calcium fluoride in $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. **Solid State Sciences**, v.17, 2013.

INB. **O ciclo do combustível nuclear**. Disponível em <http://www.inb.gov.br/pt-br/webforms/interna.aspx?secao_id=81>. Acesso em: 11 abr. 2014.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Licença de Operação nº 1174/2013**. Ministério do Meio Ambiente. Brasília – DF. Out. 2013.

JELINEK, Andréa Ritter et al. Ocorrência de gorceixita e de inclusões sólidas de Halita em Fluorita da Jazida Nova Fátima: implicações na gênese da mineralização do Distrito Fluorítico de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Geociências**, v.33, dezembro 2003.

JELINEK, A. R. et al. Apatite fission track dating of fluorite ore veins from Santa Catarina state, Brazil: a complex hydrothermal evolution. **Journal of South American Earth Sciences**, v.12, July 1999.

JONES, R. Alan. **Quaternary ammonium salts**: their use in phase-transfer catalysis. Trowbridge: Academic Press, 2000.

KHUNUR, Mohammad Misbah et al. Synthesis of fluorite (CaF_2) crystal from gypsum waste of phosphoric acid factory in silica gel. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v.7, n.1, p.71-77, 2012.

KUTBAYA, Işıl et al. Effect of calcium fluoride on mechanical behavior and sinterability of nano-hydroxyapatite and titania composites. **Ceramics International**, v.40, 2014.

LANTELME, Frederic; GROULT, Henri. **Molten salts chemistry**: from lab to applications. [S.L]: Newnes, 2013.

LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Blucher, 1999.

LI, Kung-Chen; FAN, Chen-Shiuan. Production of insulating glass ceramics from thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass and calcium fluoride sludge. **Journal of Cleaner Production**, v.57, 2013.

LICHT, O. A. B.; MORITA, M. C.; TARVAINEN, T. A utilização de dados de prospecção geoquímica de Flúor, no primeiro planalto paranaense, na identificação de áreas de interesse para a saúde pública – uma abordagem preliminar. **Geoquímica Brasiliensis**, v.10, 1996.

LOPES, José Milton Gabriel. **Estudo comparativo entre os efeitos da adição de fluorita e sodalita nefelínica nas propriedades da escória do refino primário de aços**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – EEL/USP. Lorena. 2014.

LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas. Calcário e Dolomito. In: CETEM/MCT. **Rochas & minerais industriais** 2.ed. Rio de Janeiro. 2008.

MEZRAHI, Arnaldo. **Avaliação críticas de requisitos de segurança e radioproteção adotados para o transporte de minérios e concentrados de Urânio e Tório**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) – COOPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2005.

MIRANDA, Michele. **Aprimoramento do procedimento de imobilização da lipase microbiana em óxido de nióbio para modificação de óleos vegetais**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 2004

MONTEIRO, M. A. S. Fluorita. In: DNPM. **Sumário mineral 2013**. 2013.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. [S.L]: John Wiley & Sons. 2009.

MOURA, Sérgio C. **Determinação da razão estequiométrica em amostras de dióxido de Urânio**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências) – IPEN/USP. São Paulo. 1999.

MÜLLER, Antonio Ernesto Ferreira. A importância da geração nuclear para se evitar uma crise de energia de base em 2025. **Revista Engenharia**, n. 620, 2014

NARVAI, P. C. Cárie dentária e flúor: uma relação do século XX. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 5, n. 2. p. 381-329. 2000.

NESMEYANOV, A. N. **Radiochemistry**. Moscow: Mir Publishers, 1974.

NOVAK, Richard E.; RUŻYŁŁO, Jerzy; HATTORI, Takeshi. Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 6. 2000. **Proceedings**.

OMENA, Anderson Estevez. **Análise da relação custo e produtividade e da eficiência térmica global do processo de secagem de fluoreto de amônio por spray dryer**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – EEL/USP. Lorena. 2007.

PEÇANHA, R. M. Fluorita. In: DNPM. **Balanco Mineral Brasileiro 2001**. 2001.

REARDON, E. J.; WANG, Y. A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. **Environmental Science & Technology**, v.34, n.15, 2000.

SAMPAIO, J. A.; BALTAR, C. A. M.; ANDRADE, M. C. Fluorita. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 2008.

SANTOS, Lauro Roberto dos. **Unidade piloto de obtenção de Tricarbonato de Amônio e Uranilo**. 1989. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – IPEN/USP. São Paulo. 1989.

SHREVE, R. Norris. BRINK JR., Joseph A. **Indústrias de processos químicos**. 4.ed. Aparecida: Guanabara, 1997.

SHRIVER, D. F. et al. **Química inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, A. T. O futuro da Energia Nuclear. **Revista USP**, n.76. p.34-43. dez. 2007.

SILVA, José Otávio da. **Perfil do calcário**. [S.L.]: J. Mendo consultoria. Ago. 2009.

SILVA, Marcos Antônio. **Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – UFMG. Belo Horizonte. 2012.

SILVA NETO, João Batista da. **Processo alternativo para a obtenção de Tetrafluoreto de Urânio a partir de Efluentes Fluoretados da etapa de Reconversão de Urânio**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências) – IPEN/USP. São Paulo. 2008.

SOARES, Ricardo et al. Uso de ICP/OES e titrimetria para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio em amostras de solos. **Revista brasileira de ciência do solo**, n.34, p.1553-1559, 2010.

SOUZA, Sheila P. M. C. et al. Determinação do teor de cálcio em comprimido à base de lactato de cálcio utilizado no tratamento da osteoporose. **Química nova**, v.35, n.7, p.1355-1359, 2012.

TAHVILDARI, K. et al. CaF₂ nanoparticles: Synthesis and characterization. **International journal of nano dimension**, v.2, n.4, p.269-273, 2012.

TRESSAUD, Alain. **Functionalized inorganic fluorides: synthesis, characterization and properties of nanostructured solids**. Chippenham: John Wiley & Sons, 2010.

TURNER, Brett D.; BINNING, Philip; STIPP, S. L. S. Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption. **Environmental science & technology**, v.39, n.24, 2005.

VILLARS, P.; CALVART, L.D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2.ed. Materials Park: ASM International, 1991.

WANG, Zubin et al. Titanium dioxide/calcium fluoride nanocrystallite for efficient dyesensitized solar cell: a strategy of enhancing light harvest. **Journal of power sources**, v.275, 2015.

YANG, Min et al. Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite. **Water Research**, v.33, 1999.

APÊNDICE A – Espectros de difração de raios-X dos produtos obtidos nos os experimentos listados na Tabela 6 (Figuras A.1 a A.8).

Figura A.1 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio oriundo do experimento 1 da Tabela 6 (a) e espectro padrão para fluoreto de cálcio (b).

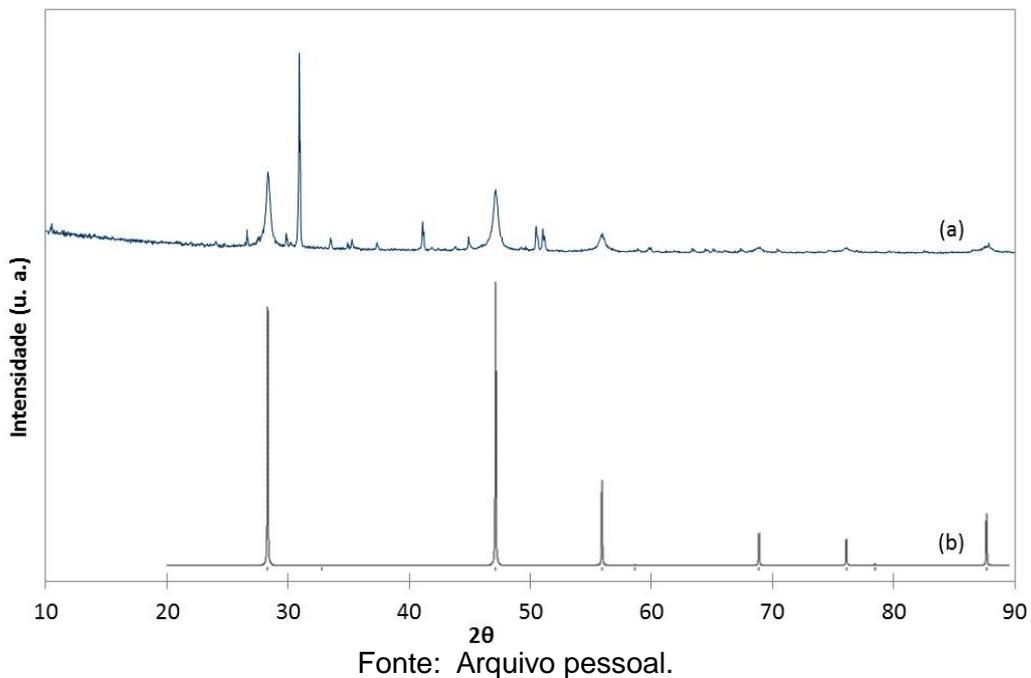


Figura A.2 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio oriundo do experimento 2 da Tabela 6 (a) e espectro padrão para fluoreto de cálcio (b).

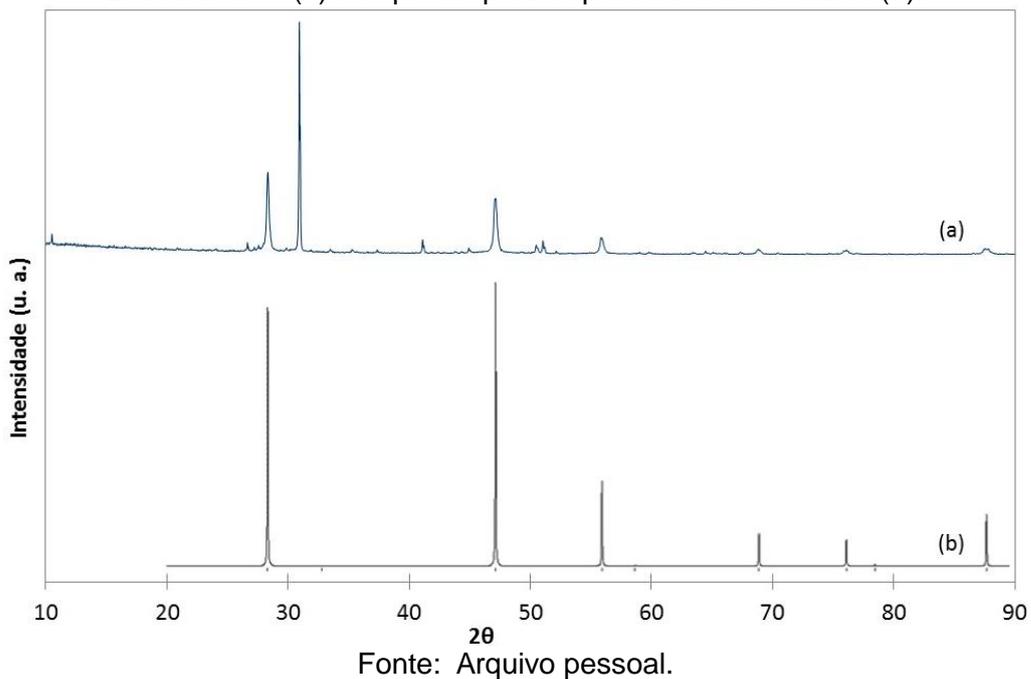
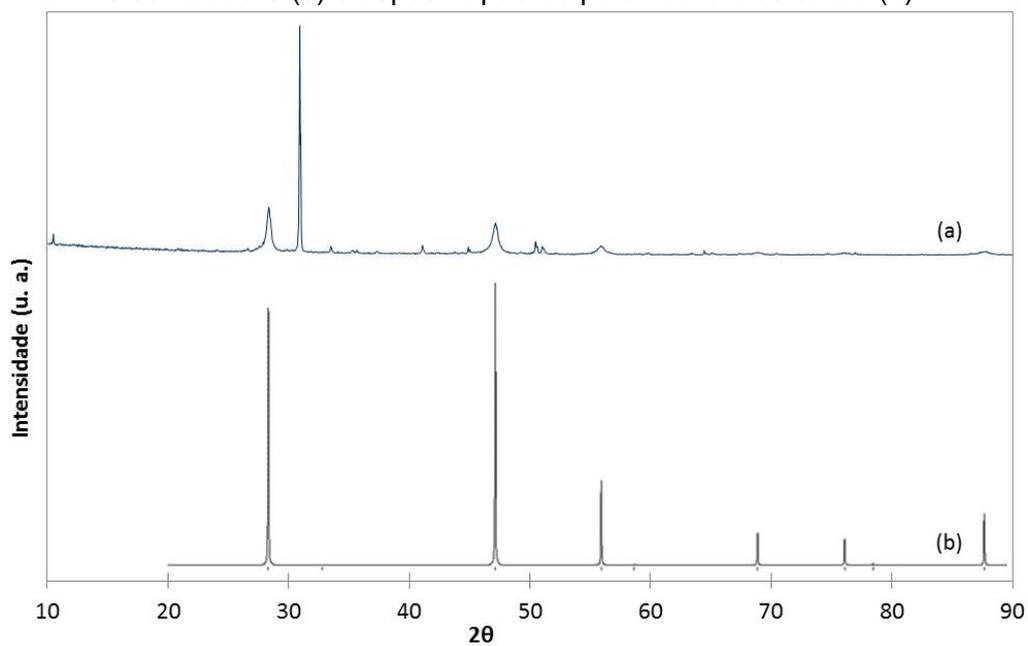
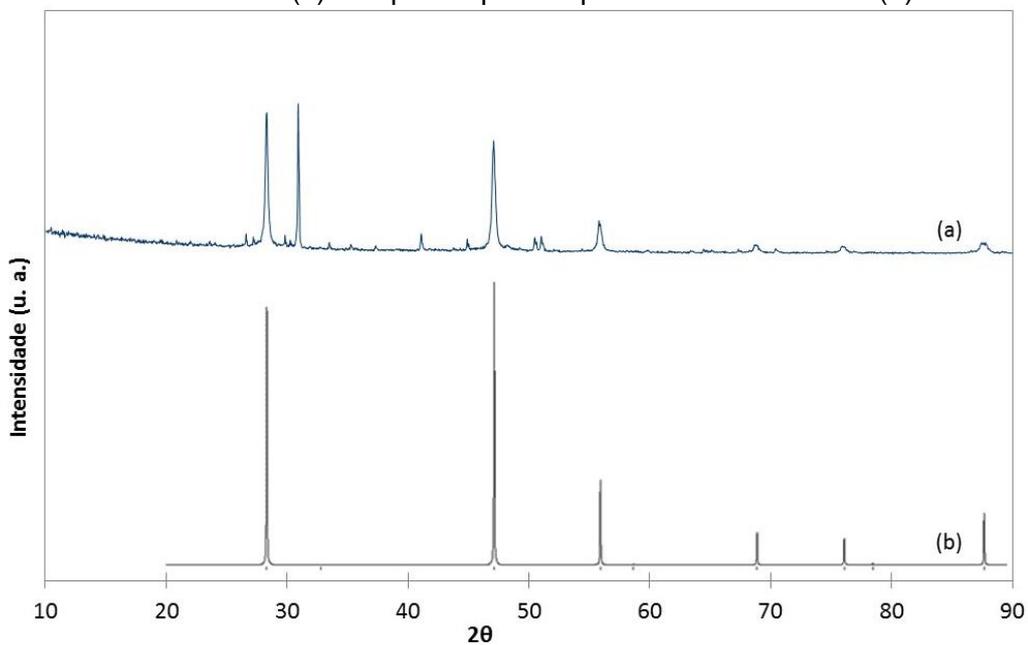


Figura A.3 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio oriundo do experimento 3 da Tabela 6 (a) e espectro padrão para fluoreto de cálcio (b).



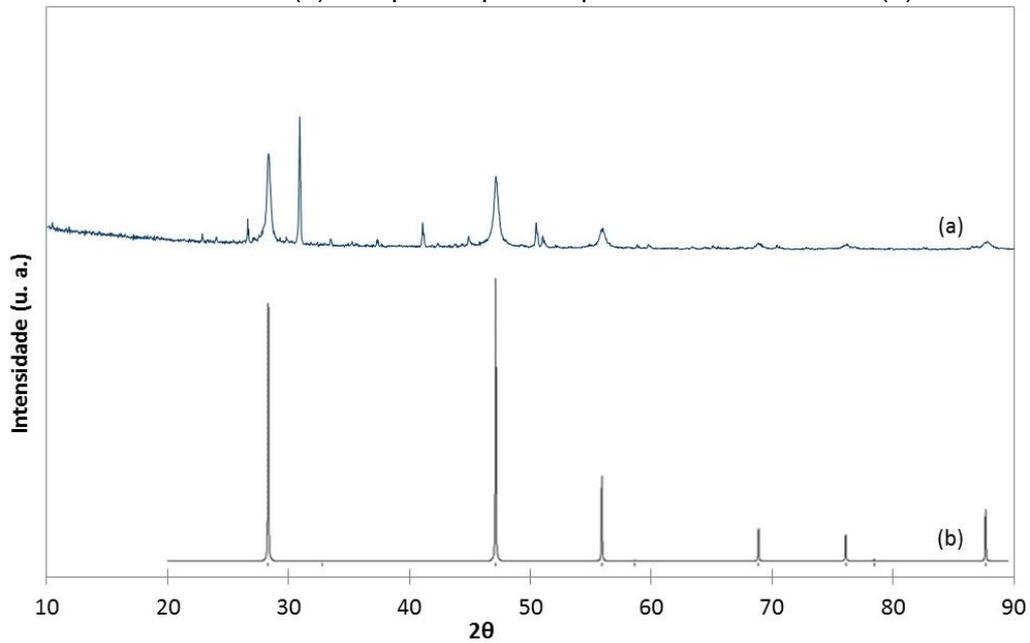
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura A.4 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio oriundo do experimento 4 da Tabela 6 (a) e espectro padrão para fluoreto de cálcio (b).



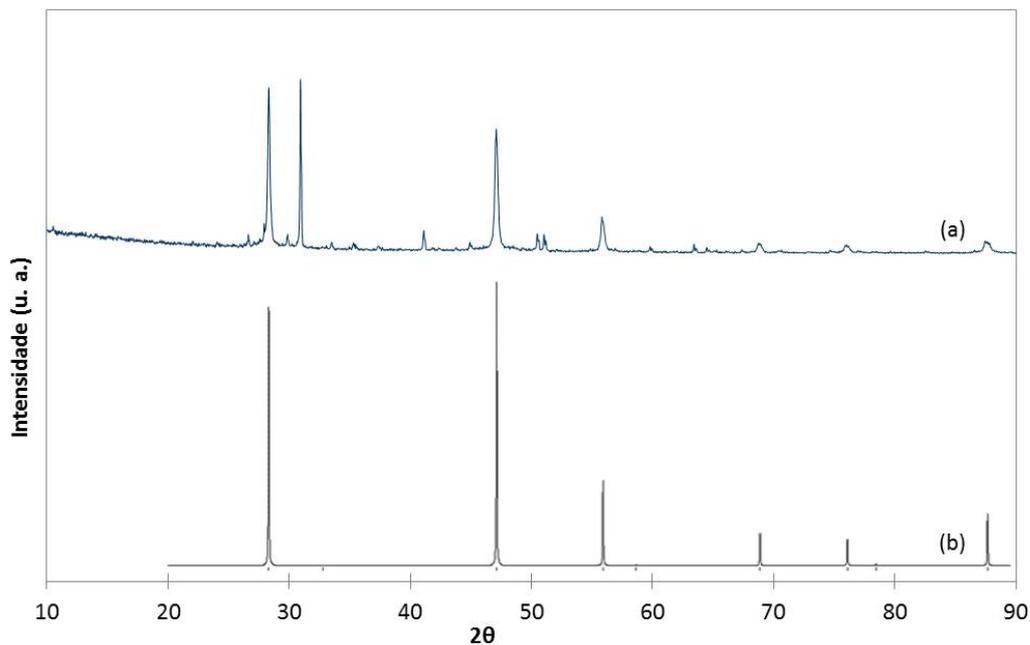
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura A.5 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio oriundo do experimento 5 da Tabela 6 (a) e espectro padrão para fluoreto de cálcio (b).



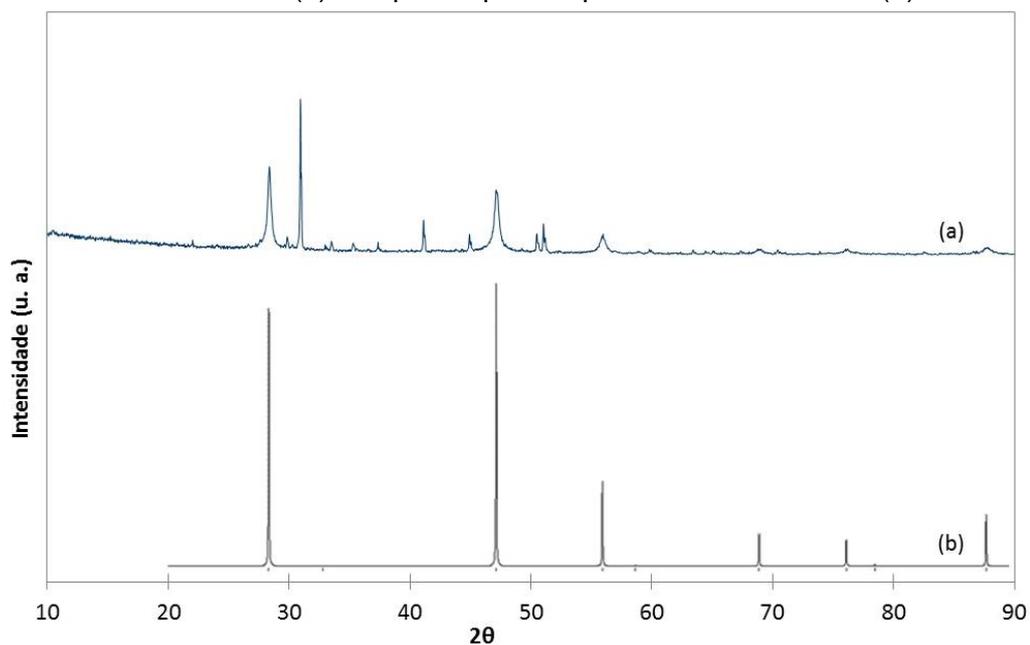
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura A.6 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio oriundo do experimento 6 da Tabela 6 (a) e espectro padrão para fluoreto de cálcio (b).



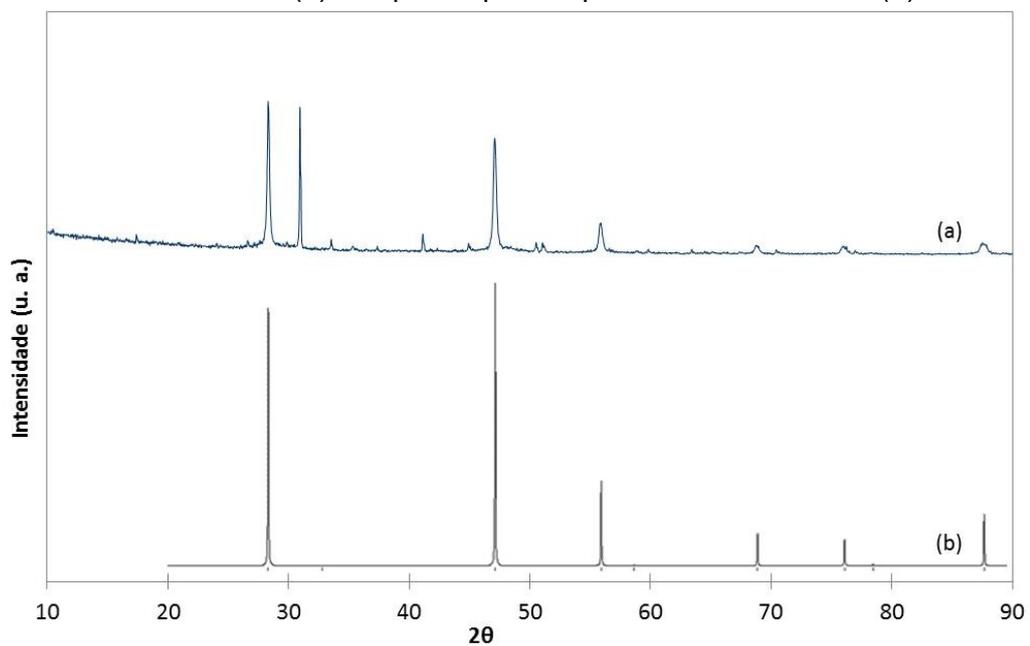
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura A.7 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio oriundo do experimento 7 da Tabela 6 (a) e espectro padrão para fluoreto de cálcio (b).



Fonte: Arquivo pessoal.

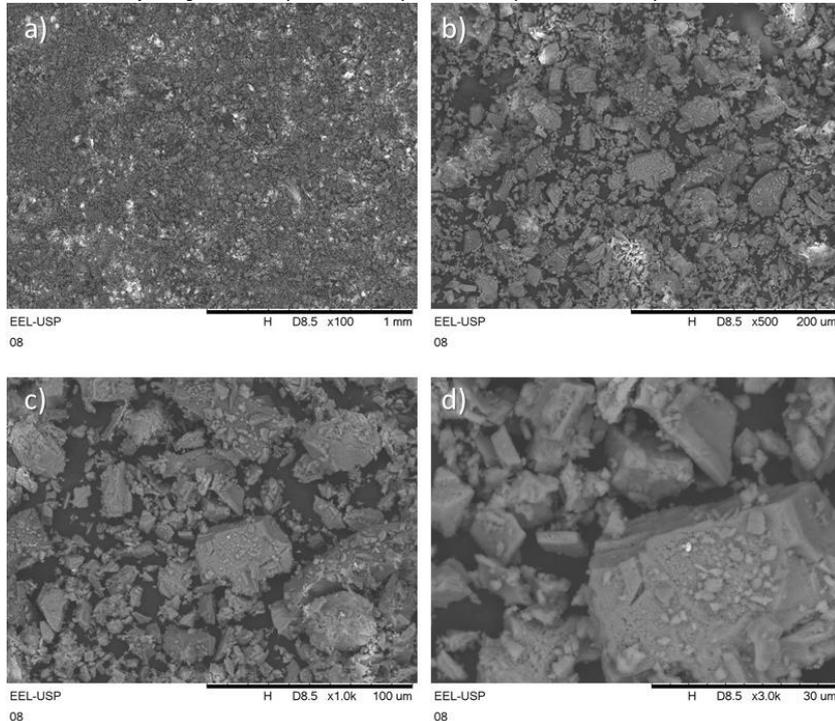
Figura A.8 – Espectro de difração de raios-X do fluoreto de cálcio oriundo do experimento 8 da Tabela 6 (a) e espectro padrão para fluoreto de cálcio (b).



Fonte: Arquivo pessoal.

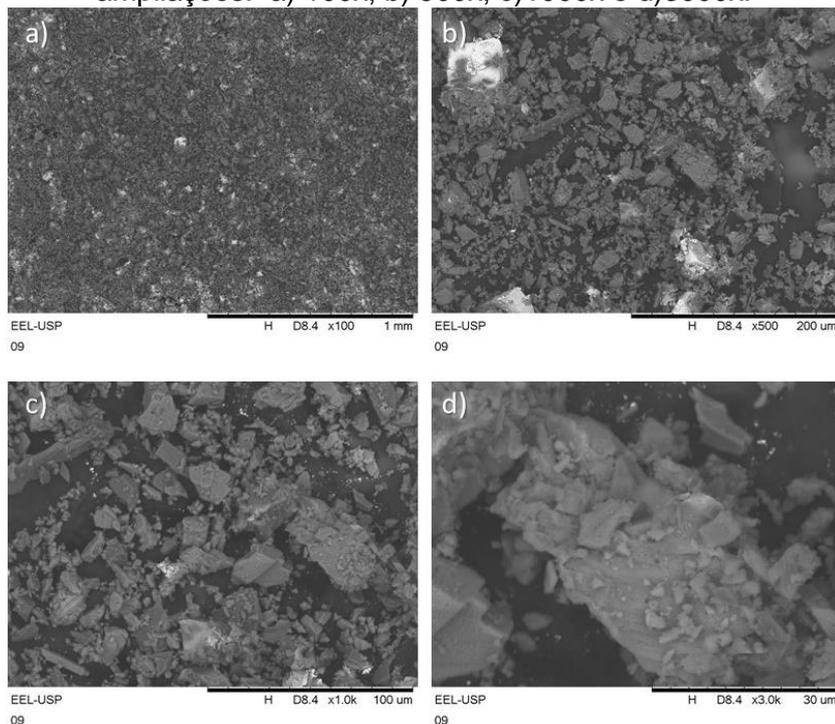
APÊNDICE B – Micrografias dos produtos obtidos nos experimentos listados na Tabela 6 (Figuras BA.1 a B.8).

Figura B.1 – Micrografias do produto do experimento 1 da Tabela 6, obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



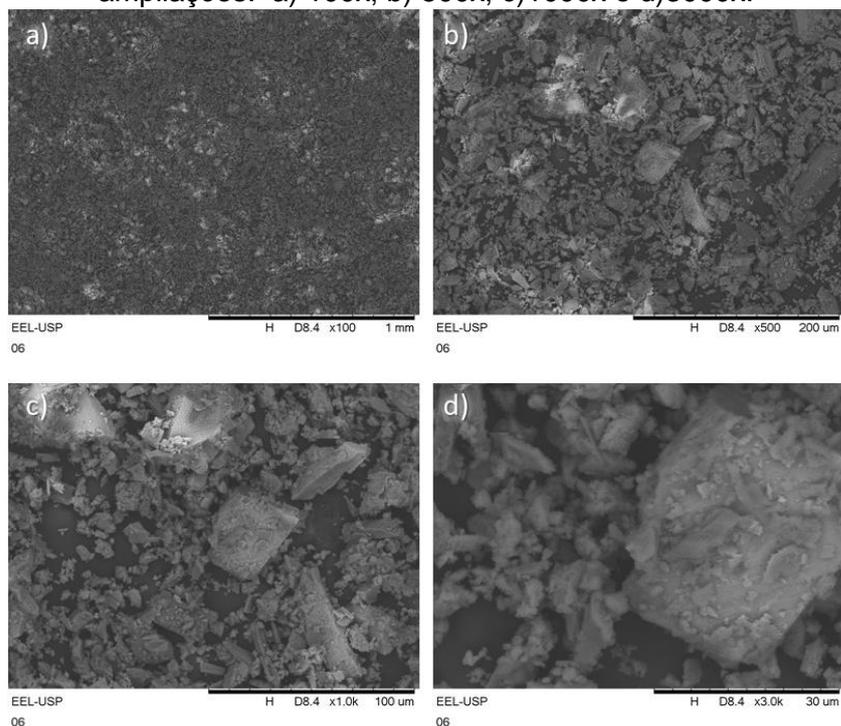
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura B.2 – Micrografias do produto do experimento 2 da Tabela 6, obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



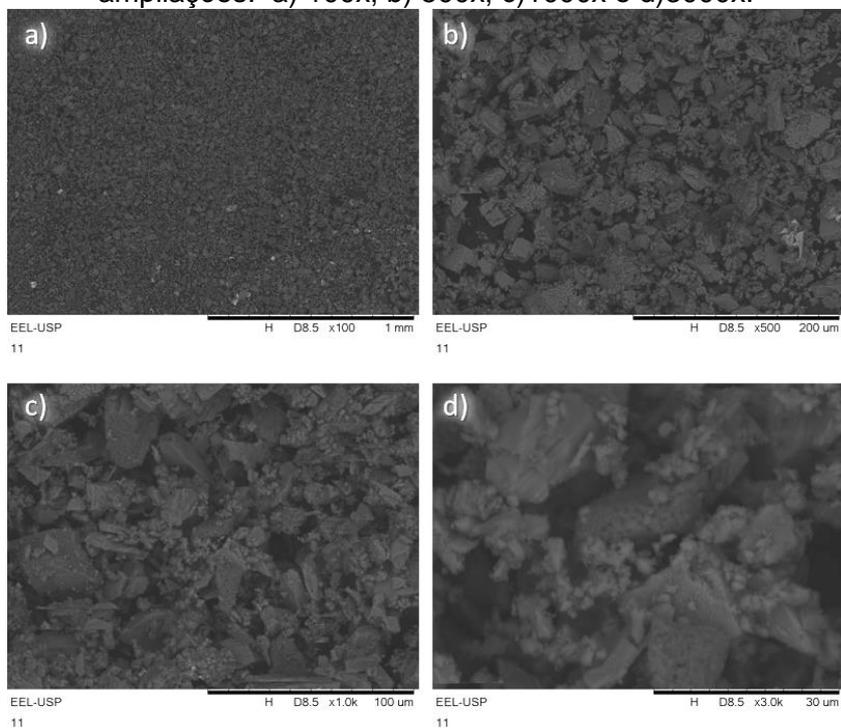
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura B.3 – Micrografias do produto do experimento 3 da Tabela 6, obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



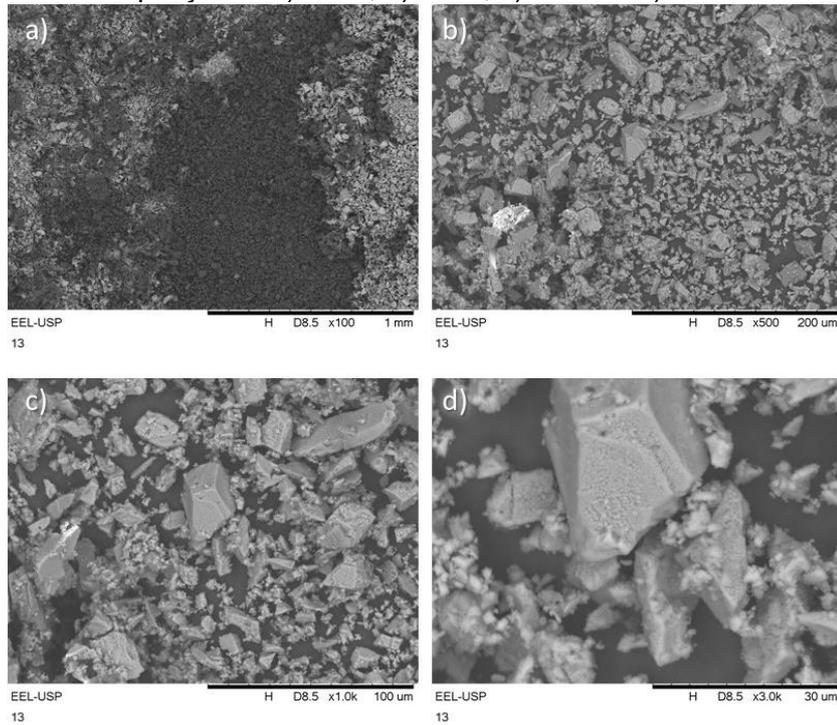
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura B.4 – Micrografias do produto do experimento 4 da Tabela 6, obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



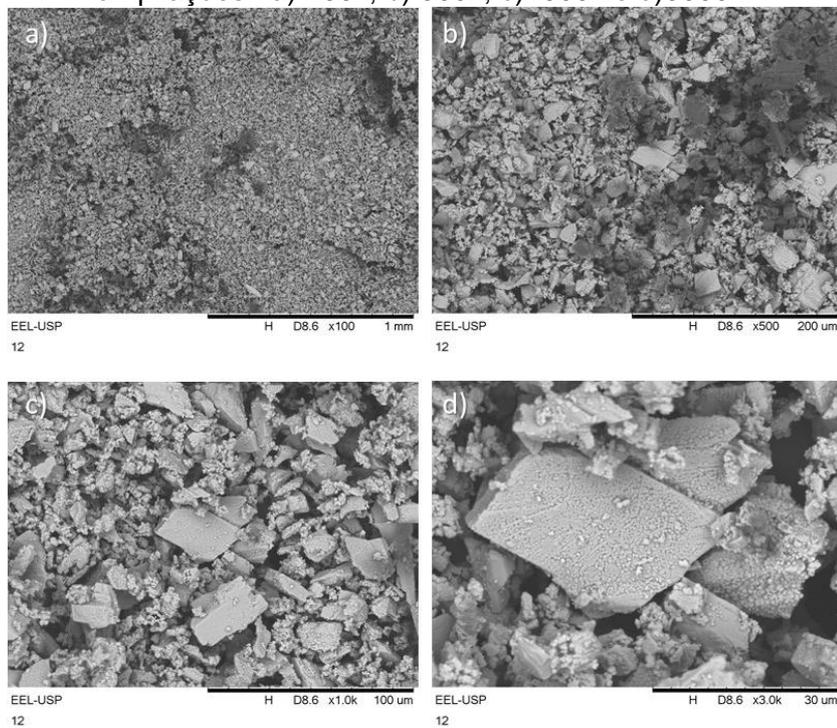
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura B.5 – Micrografias do produto do experimento 5 da Tabela 6, obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



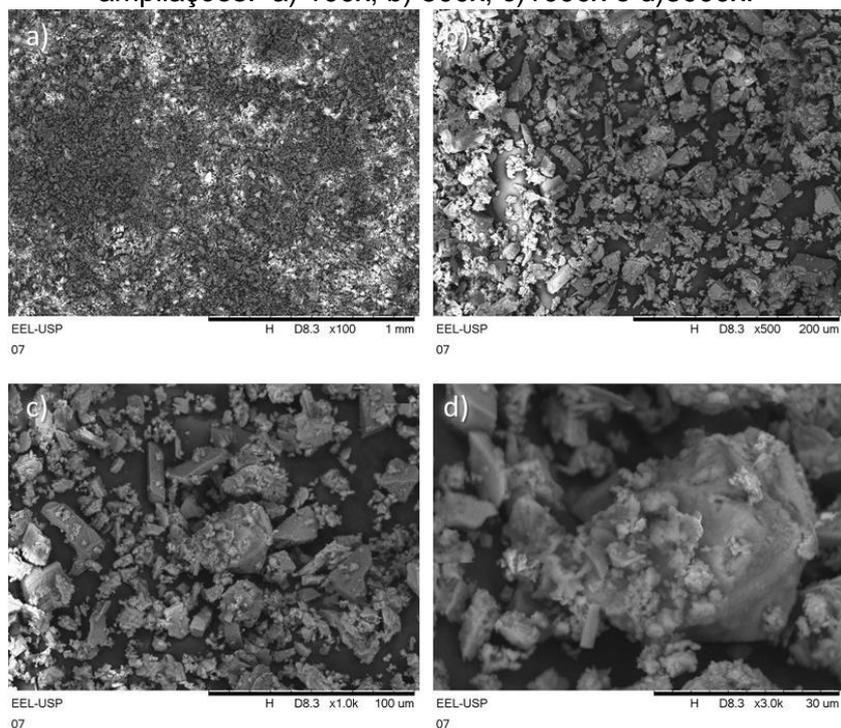
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura B.6 – Micrografias do produto do experimento 6 da Tabela 6, obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



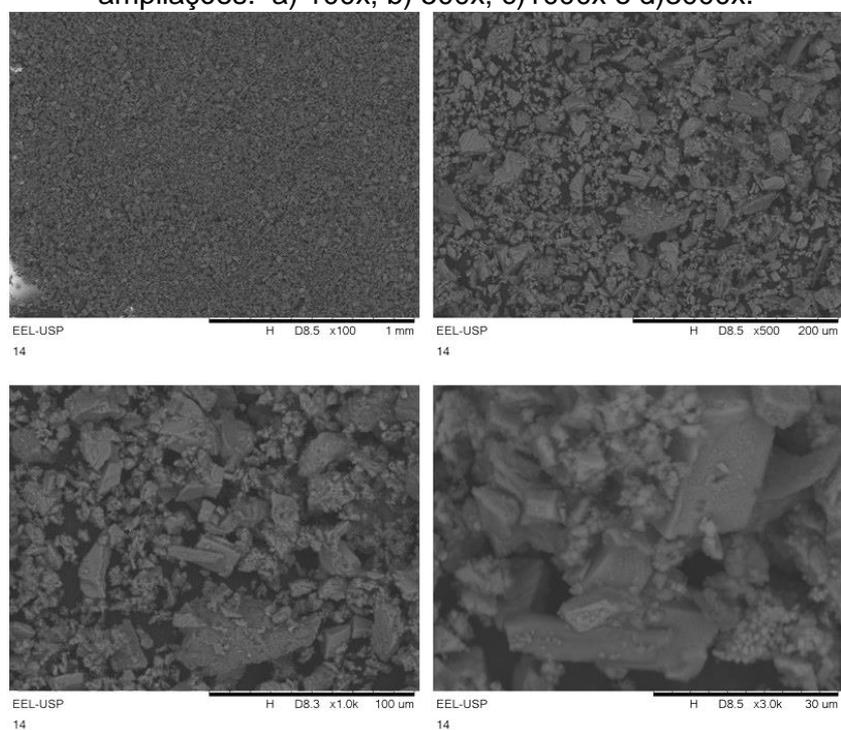
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura B.7 – Micrografias do produto do experimento 7 da Tabela 6, obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



Fonte: Arquivo pessoal.

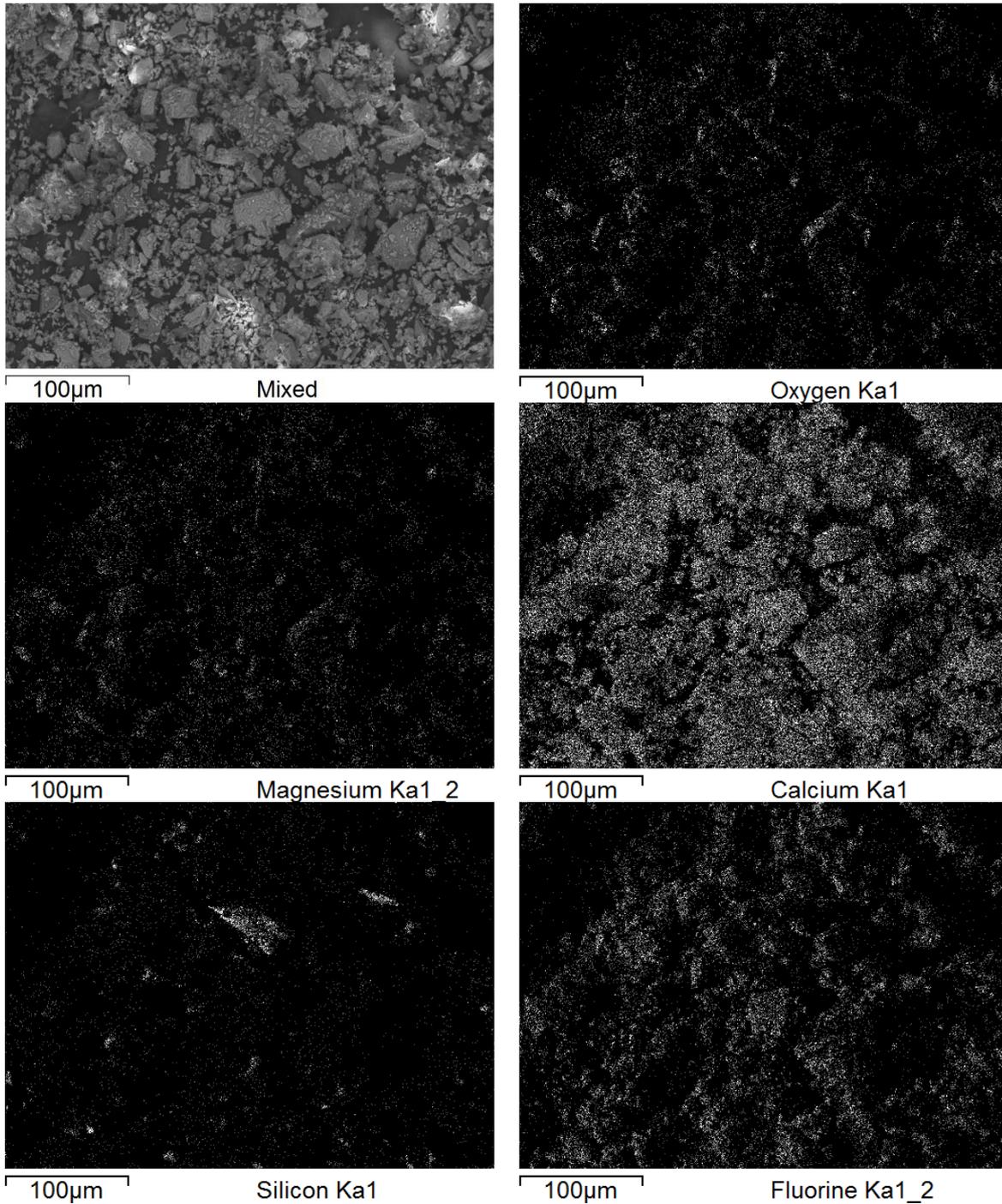
Figura B.8 – Micrografias do produto do experimento 8 da Tabela 6, obtidas por MEV nas ampliações: a) 100x; b) 500x; c)1000x e d)3000x.



Fonte: Arquivo pessoal.

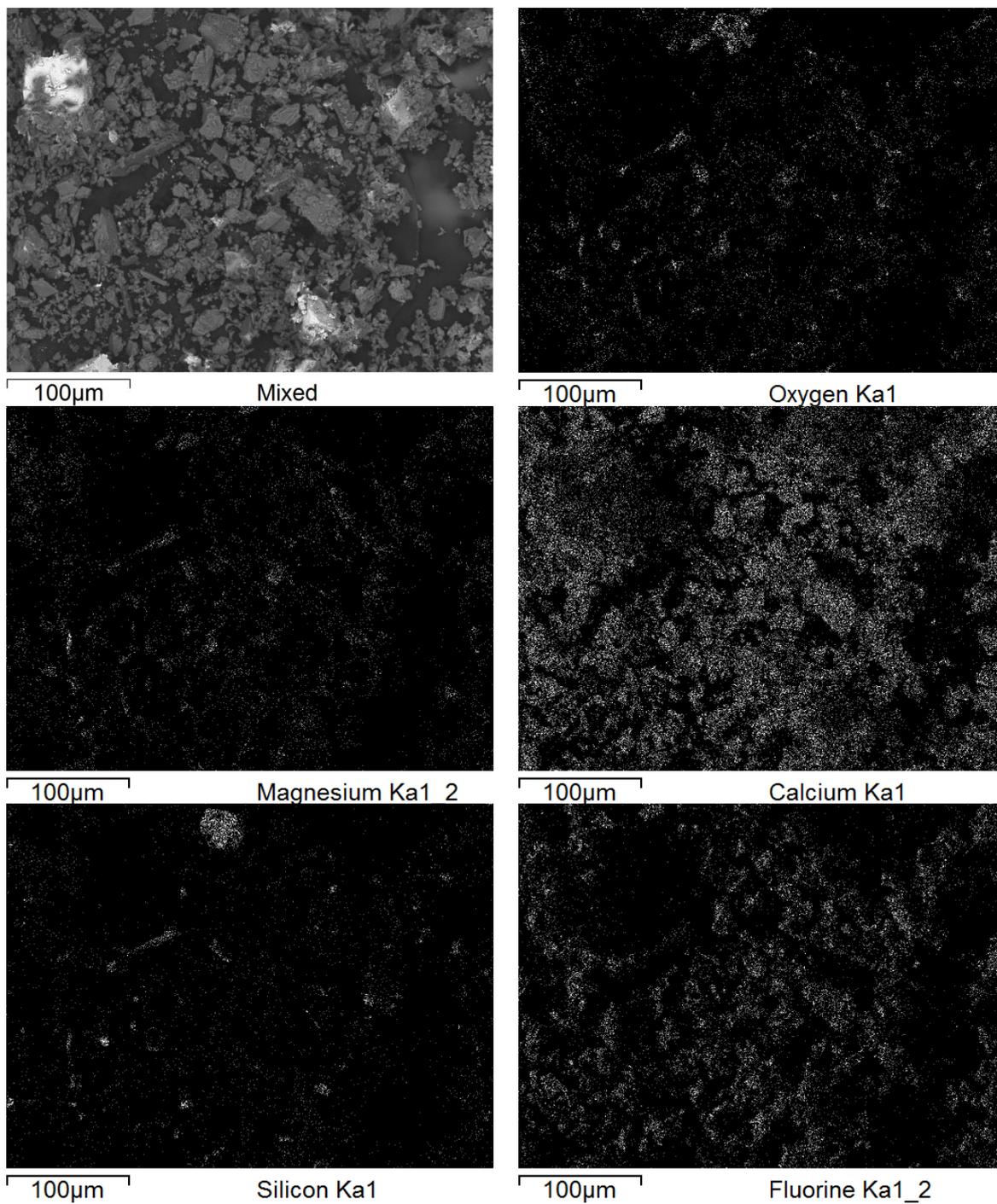
APÊNDICE C – Mapas dos elementos, obtidos por MEV/EDS, para os produtos obtidos nos experimentos listados na Tabela 6 (Figuras C.1 a C.8).

Figura C.1 – Mapa dos elementos do produto obtido do Experimento 1 da Tabela 6, obtidas por MEV/EDS.



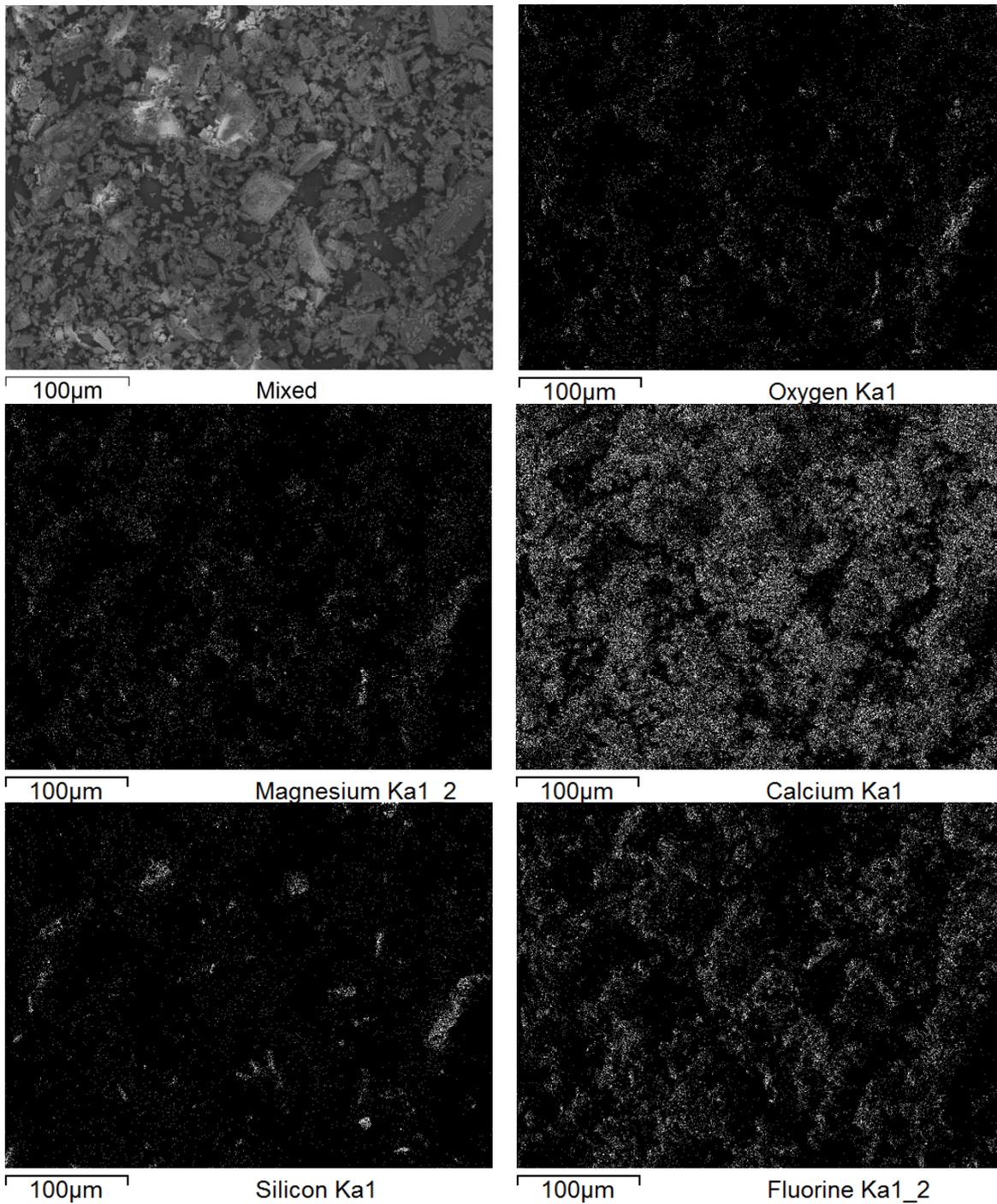
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura C.2 – Mapa dos elementos do produto obtido do Experimento 2 da Tabela 6, obtidas por MEV/EDS.



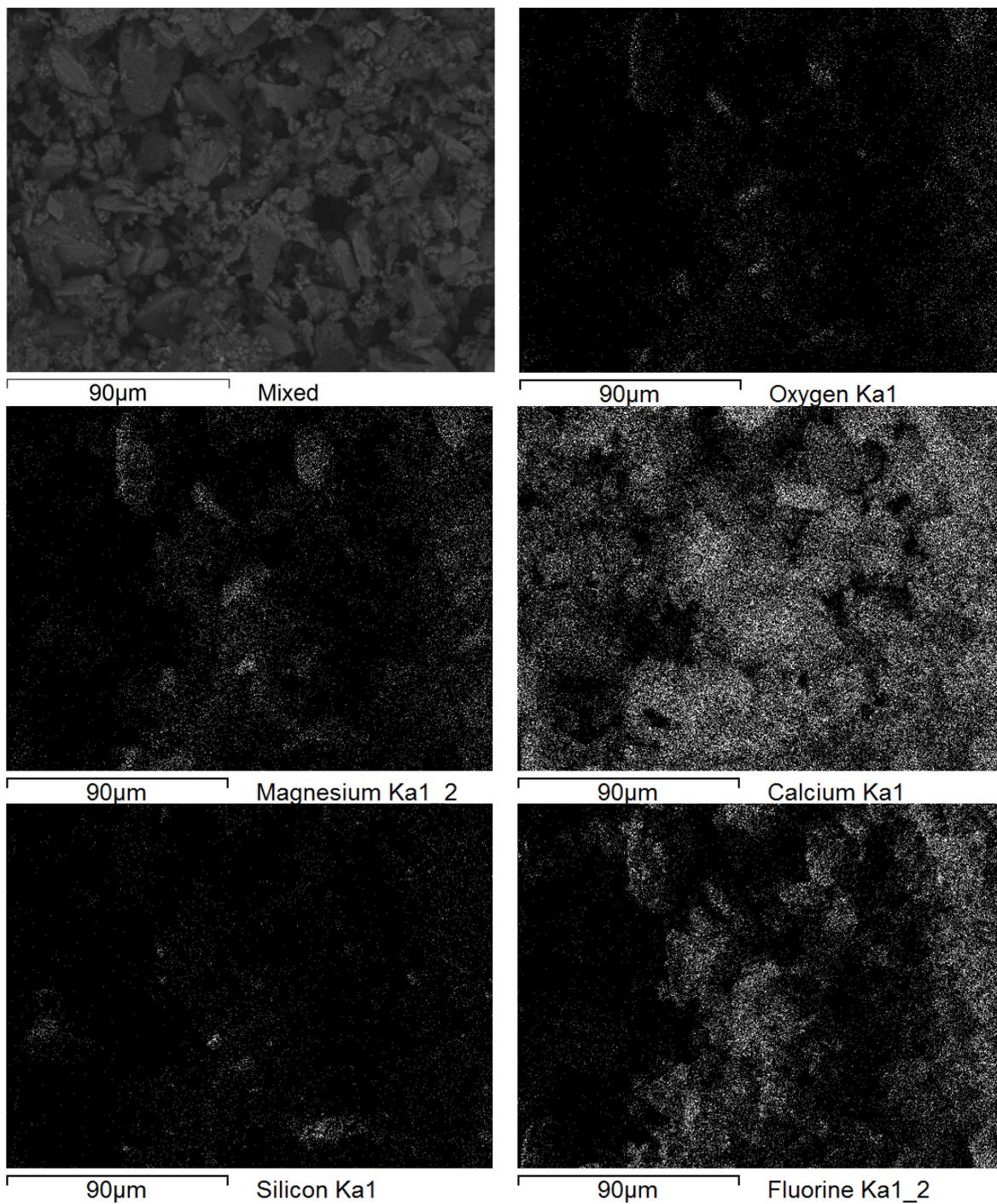
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura C.3 – Mapa dos elementos do produto obtido do Experimento 3 da Tabela 6, obtidas por MEV/EDS.



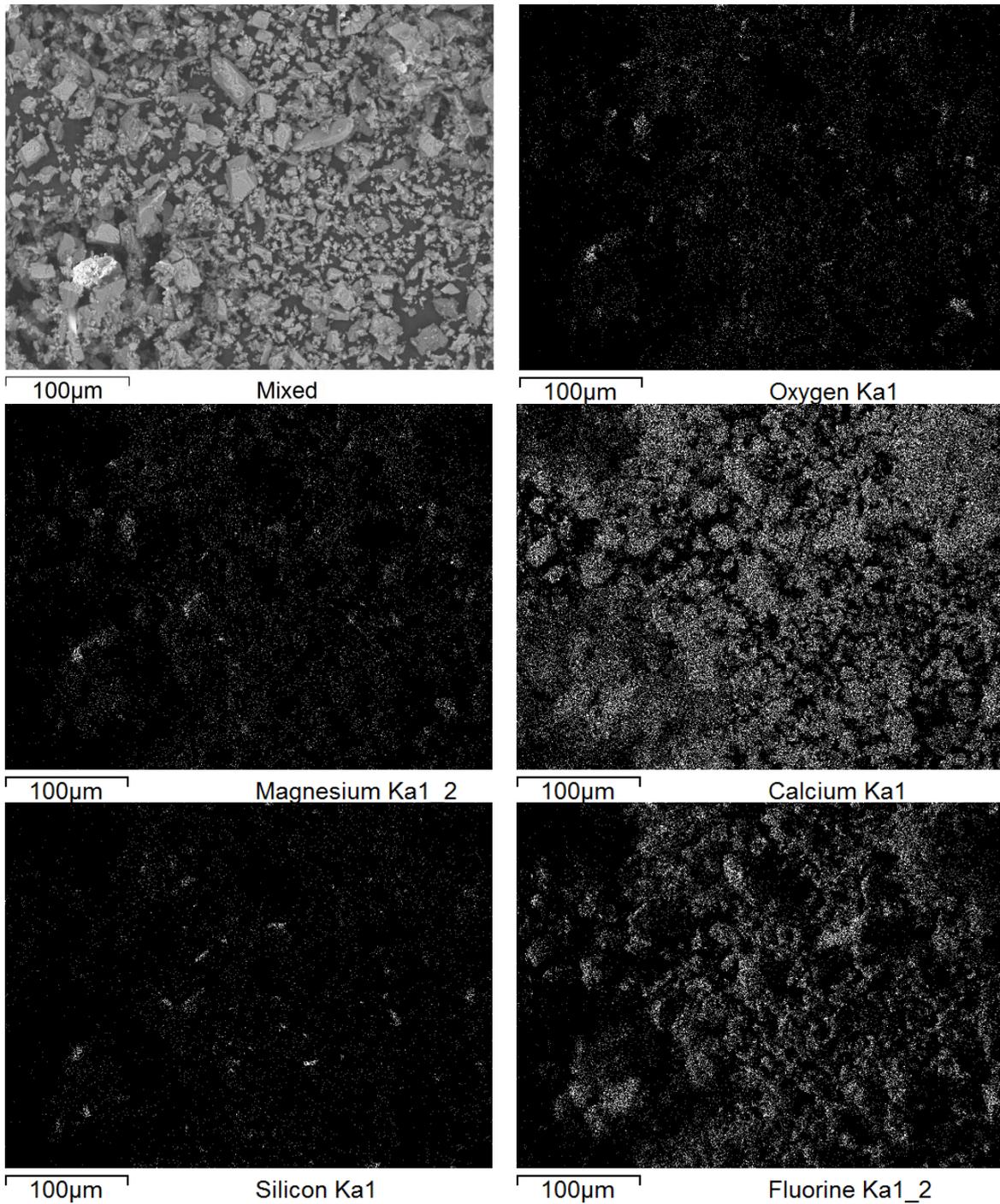
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura C.4 – Mapa dos elementos do produto obtido do Experimento 4 da Tabela 6, obtidas por MEV/EDS.



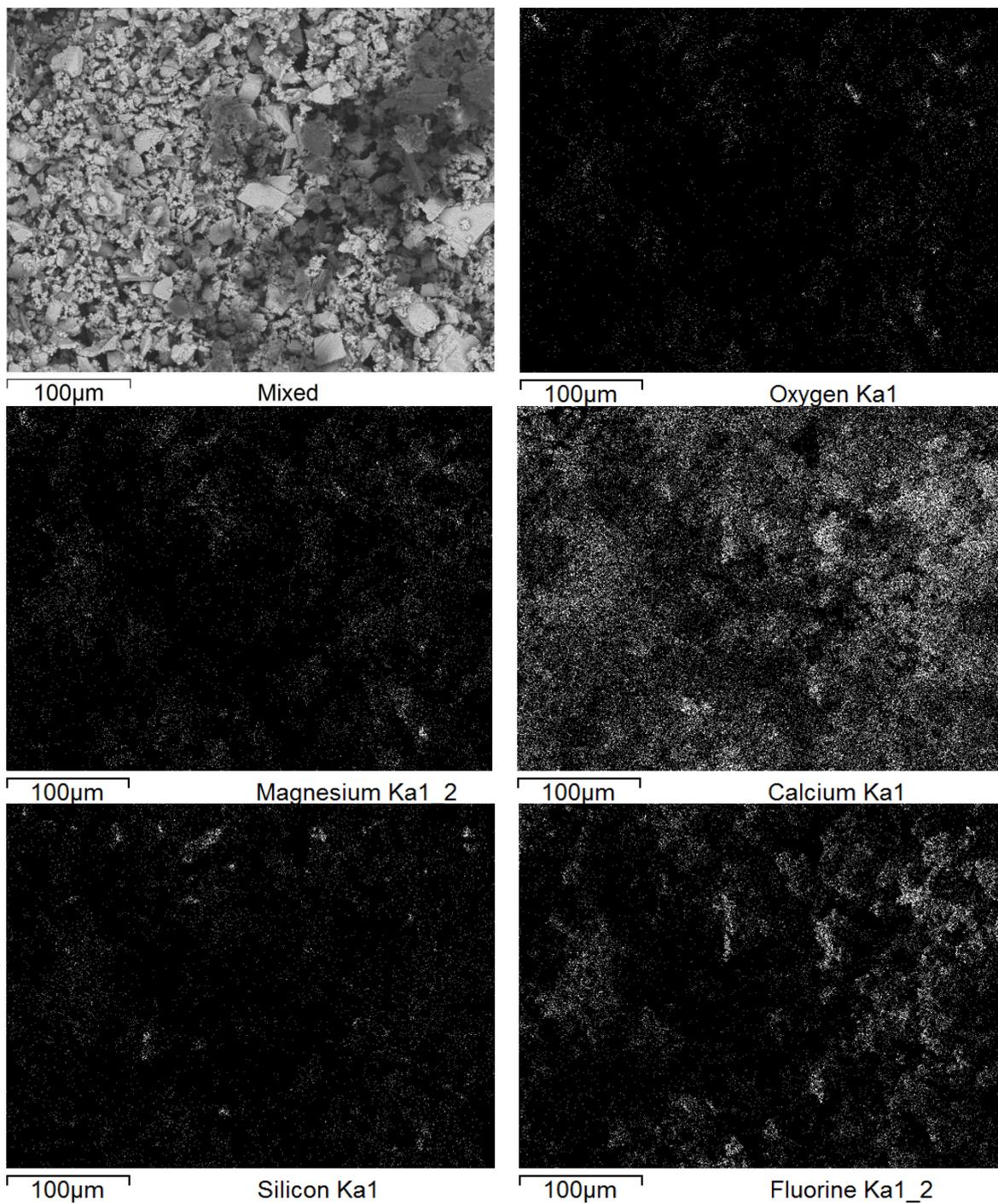
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura C.5 – Mapa dos elementos do produto obtido do Experimento 5 da Tabela 6, obtidas por MEV/EDS.



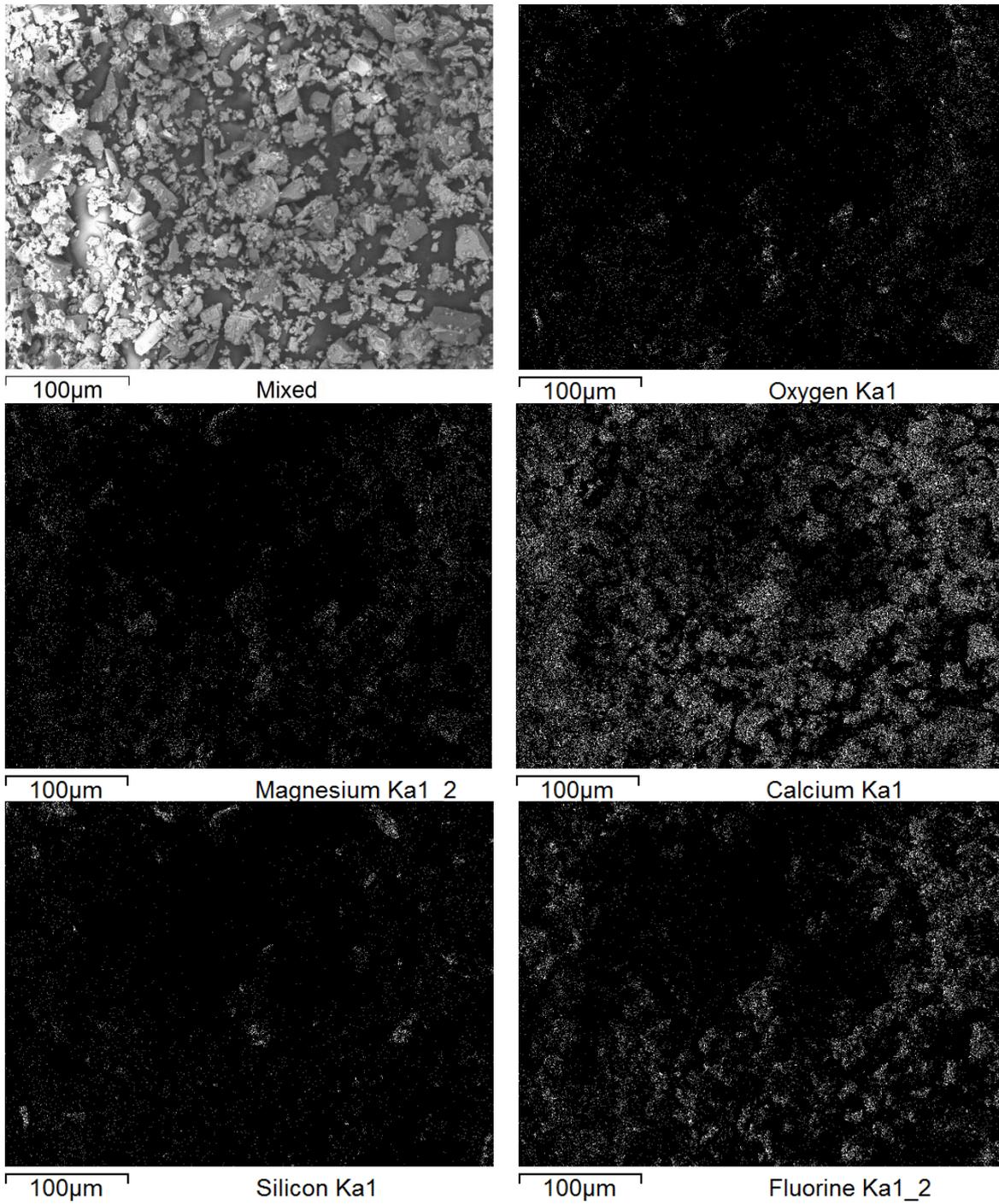
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura C.6 – Mapa dos elementos do produto obtido do Experimento 6 da Tabela 6, obtidas por MEV/EDS.



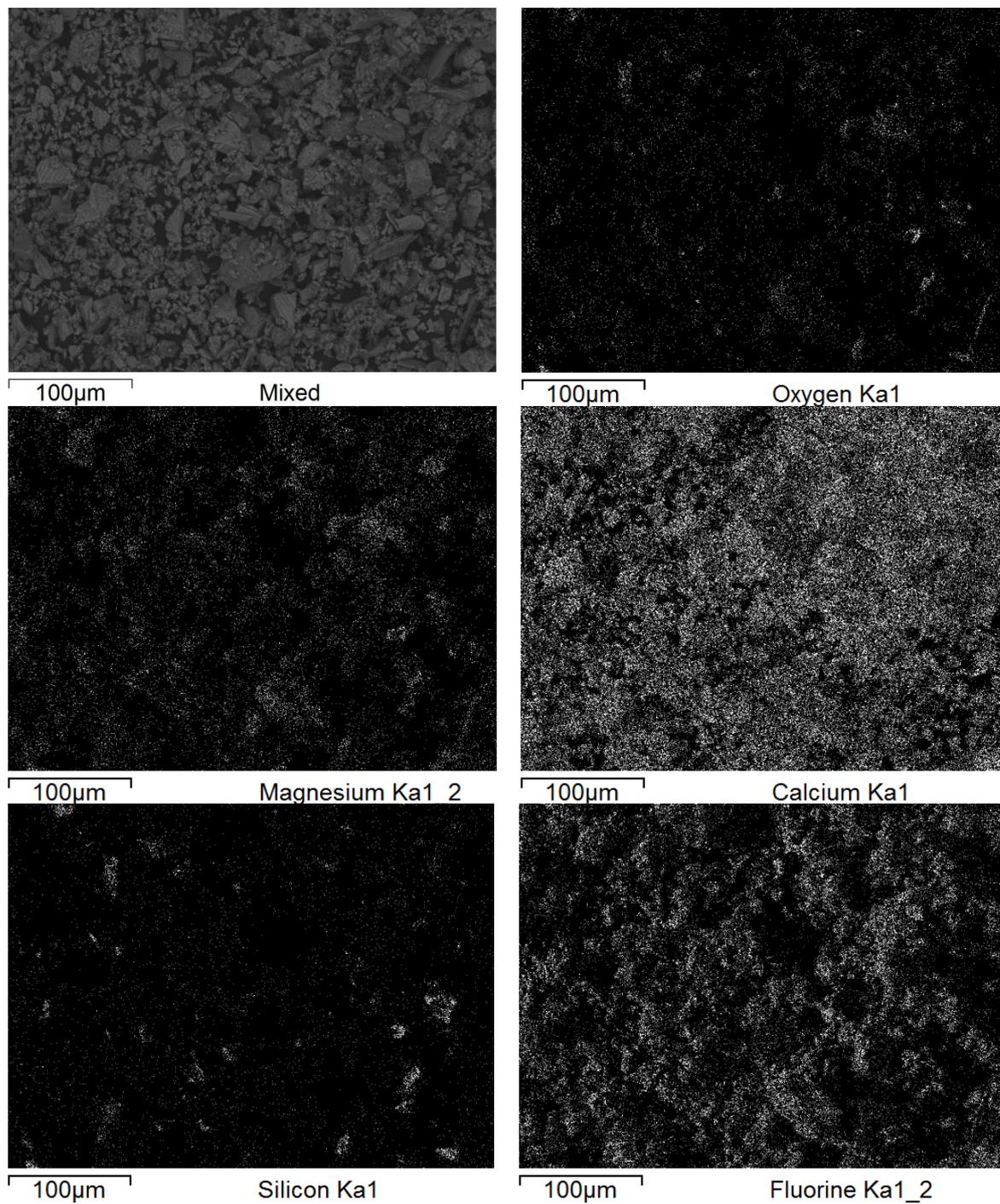
Fonte: Arquivo Pessoal

Figura C.7 – Mapa dos elementos do produto obtido do Experimento 7 da Tabela 6, obtidas por MEV/EDS.



Fonte: Arquivo Pessoal

Figura C.8 – Mapa dos elementos do produto obtido do Experimento 8 da Tabela 6, obtidas por MEV/EDS.



Fonte: Arquivo pessoal

APÊNDICE D – Composição, obtida por MEV/EDS, para os produtos obtidos nos experimentos listados na Tabela 6 (Tabelas D.1 a D.8).

Tabela D.1 - Composição do produto obtido do Experimento 1 da Tabela 6, obtida por MEV/EDS.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	20.941	0.688	28.794
Fluorine	43.138	0.703	49.951
Magnesium	3.309	0.141	2.994
Aluminum	0.438	0.080	0.357
Silicon	1.043	0.092	0.817
Calcium	31.132	0.471	17.087

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela D.2 - Composição do produto obtido do Experimento 2 da Tabela 6, obtida por MEV/EDS.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	19.115	0.753	26.161
Fluorine	46.380	0.766	53.456
Magnesium	3.324	0.159	2.994
Aluminum	0.280	0.089	0.228
Silicon	1.196	0.103	0.933
Calcium	29.704	0.504	16.228

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela D.3 - Composição do produto obtido do Experimento 3 da Tabela 6, obtida por MEV/EDS.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Carbon	14.577	0.458	24.402
Oxygen	17.531	0.567	22.031
Fluorine	35.358	0.594	37.421
Magnesium	2.537	0.099	2.098
Aluminum	0.236	0.054	0.176
Silicon	1.099	0.067	0.787
Calcium	25.425	0.351	12.755
Gold	3.238	0.269	0.330

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela D.4 - Composição do produto obtido do Experimento 4 da Tabela 6, obtida por MEV/EDS.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	12.594	0.520	17.612
Fluorine	51.440	0.520	60.577
Magnesium	3.914	0.121	3.602
Aluminum	0.273	0.060	0.227
Silicon	1.025	0.070	0.816
Calcium	30.754	0.361	17.167

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela D.5 - Composição do produto obtido do Experimento 5 da Tabela 6, obtida por MEV/EDS.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	14.765	0.656	20.828
Fluorine	47.187	0.663	56.056
Magnesium	3.633	0.148	3.373
Aluminum	0.399	0.086	0.334
Silicon	1.066	0.096	0.856
Calcium	32.951	0.473	18.554

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela D.6 - Composição do produto obtido do Experimento 6 da Tabela 6, obtida por MEV/EDS.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	13.236	0.716	19.231
Fluorine	44.218	0.709	54.103
Magnesium	3.958	0.171	3.784
Aluminum	0.732	0.115	0.630
Silicon	1.193	0.125	0.987
Calcium	36.664	0.541	21.264

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela D.7 - Composição do produto obtido do Experimento 7 da Tabela 6, obtida por MEV/EDS.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Carbon	16.230	0.521	28.230
Oxygen	13.462	0.587	17.579
Fluorine	34.658	0.628	38.111
Magnesium	2.559	0.110	2.199
Aluminum	0.254	0.061	0.196
Silicon	0.850	0.071	0.632
Calcium	23.268	0.356	12.128
Gold	8.719	0.376	0.925

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela D.8 - Composição do produto obtido do Experimento 8 da Tabela 6, obtida por MEV/EDS.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	9.894	0.550	14.108
Fluorine	51.820	0.553	62.227
Magnesium	4.213	0.135	3.954
Aluminum	0.286	0.063	0.242
Silicon	0.980	0.073	0.796
Calcium	32.807	0.406	18.673

Fonte: Arquivo pessoal.