INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Estudos de Simulação Computacional do Processo de Redução de UF_4
a Urânio Metálico**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba Silva

SÃO PAULO

2011

Agradeço à minha esposa Jéssica, aos meus pais, Edna e Westter, ao meu irmão Iorton, a minha sobrinha Sophia e a todos os familiares e amigos que me apoiaram nesse trabalho com seu carinho e paciência

Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Dr. Adonis Marcelo Saliba Silva, por sua amizade, dedicação e, sobretudo, a paciência comigo no desenvolvimento deste trabalho. Sou muito grato por sua confiança e pela oportunidade que me ofereceu.

A CPG do IPEN/USP, por prontamente auxiliar e favorecer o desenvolvimento dos estudos das diversas pessoas que aqui se formam.

À CNEN-IPEN/SP e à gerência do CCN, representada pela Dra. Elita Urano de Carvalho, por permitir a realização dos trabalhos e pela grande ajuda que sempre foi oferecida em todo o processo.

Ao Ilson Carlos Martins, João Batista da Silva Neto, José Vicente Pereira, Enéas Tavares de Oliveira, Dr. Fábio Branco Vaz de Oliveira e demais técnicos e funcionários do CCN por toda a imensa colaboração que obtive na parte experimental para a realização deste trabalho. Minha gratidão a todos por toda a presteza e gentileza com que me auxiliaram.

À CNEN-CDTN/MG, nas pessoas dos Drs. Wilmar Barbosa Ferraz e Ricardo Alberto Neto Ferreira, pela utilização dos Laboratórios Flash Laser e Peletização na realização do teste de condutividade do UF₄, pela parceria e generosa acolhida que recebemos durante a estadia em suas dependências.

Aos professores e colegas dos diversos cursos, pelo coleguismo e ensinamentos.

Aos colegas bolsistas do CCN, pelo companheirismo e pela agradável convivência. Um agradecimento especial ao (ainda) mestre Bruno Moreira de Aguiar, pela inestimável amizade, e pela imensa ajuda na realização deste trabalho. Boa parte deste trabalho foi possível graças a seu apoio. Muito obrigado, meu amigo.

À CNPq, pelo apoio e incentivo financeiro através da concessão de minha bolsa de mestrado, meus sinceros agradecimentos e cumprimentos pela nobre tarefa de fomentar o desenvolvimento científico de nosso país.

ESTUDOS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE UF_4 A URÂNIO METÁLICO

Wesden de Almeida Borges

waborges@ipen.br

RESUMO

A obtenção de urânio metálico é fundamental para produção de elementos combustíveis que alimentam reatores nucleares de pesquisa e que fabricam radioisótopos e radiofármacos. No IPEN, o urânio metálico é obtido via redução magnesiotérmica do UF_4 . Essa reação é realizada em um cadinho fechado de grafite inserido em um reator metálico vedado e evitando contato com o meio exterior. O conjunto é aquecido gradualmente em um forno poço, até que se atinja a temperatura de ignição da reação (entre 600-650°C). A modelagem do perfil de aquecimento do sistema pode ser realizada empregando programas de simulação pelo Método dos Elementos Finitos. Através dos perfis térmicos no corpo da carga, têm-se uma noção do período de aquecimento necessário para que a reação ocorra, possibilitando a identificação da mesma em um agrupamento de maior ou menor rendimento em urânio metálico. Estima-se as propriedades térmicas do UF_4 , determinando sua condutividade térmica e capacidade térmica empregando o Método Flash Laser, bem como as propriedades térmicas da carga $\text{UF}_4 + \text{Mg}$. Os resultados obtidos são comparados a testes laboratoriais realizados para a simulação preliminar do processo de produção.

Palavras-Chave: Modelagem em Elementos Finitos; Redução de UF_4 ; Simulação Térmica; Urânio Metálico.

COMPUTATIONAL SIMULATION STUDIES OF THE REDUCTION PROCESS OF UF_4 TO METALLIC URANIUM

Wesden de Almeida Borges

waborges@ipen.br

ABSTRACT

The production of metallic uranium is essential for production of fuel elements for using in nuclear reactors manufacturing of radioisotopes and radiopharmaceuticals. In IPEN, metallic uranium is produced by magnesiothermal reduction of UF_4 . This reaction is performed in a closed graphite crucible inserted in a sealed metal reactor and no contact with the outside environment. The set is gradually heated in an oven pit, until it reaches the ignition temperature of the reaction (between 600-650°C). The modeling of the heating profile of the system can be made using simulation programs by finite element method. Through the thermal profiles in the load, we can have a notion of heating period required for the reaction to occur, allowing the identification of the same group in a greater or smaller yield in metallic uranium production. Thermal properties of UF_4 are estimated, obtaining thermal conductivity and heat capacity using the Flash Laser Method, and for the load $\text{UF}_4 + \text{Mg}$, either. The results are compared to laboratory tests to simulate the primary production process.

Keywords: Finite Element Modeling; Reduction of UF_4 ; Thermal Simulation; Metallic Uranium

Sumário

Índice de Figuras	8
Índice de Tabelas.....	10
Abreviaturas	11
Introdução.....	12
Objetivos	14
1.Revisão Bibliográfica	15
1.1 Urânio.....	15
1.2 Histórico.....	17
1.3 Isótopos	18
1.4 Urânio Metálico	20
1.5 Propriedades Físicas do Urânio Metálico	24
1.6 Experimentações na Produção de Urânio Metálico	26
1.7 Obtenção de urânio por calciotermia.....	27
1.8 Obtenção de urânio por magnesiotermia	28
1.9 Processo industrial de produção de urânio	31
1.10 Outras práticas produtivas	34
1.11 Processo IPEN de Redução Magnesiotérmica	34
1.12 Transferência de Calor.....	36
1.13 Condutividade Térmica.....	38
1.14 A equação do Calor.....	39
1.15 Soluções da Equação de Calor	47
1.16 Método dos Elementos Finitos	49
Generalização dos conceitos de Elementos Finitos	51
1.17 Métodos de Resíduos Ponderados	55
2. Metodologia	63
2.1 Redução Magnesiotérmica para produção de Urânio Metálico	63
2.2 O Processo IPEN de Redução Magnesiotérmica	64
2.3 Obtenção de dados da Produção Rotineira no IPEN.....	68
2.4 Modelagem da Zona 1	70
2.5 Modelagem das Propriedades da Carga.....	73
2.6 Determinação da condutividade térmica do UF_4 pelo Método de Flash de Laser.....	74

2.7 Modelo Matemático em Elementos Finitos.....	78
3 . Resultados e Discussões.....	85
3.1 Grupo 1.....	86
3.2 Grupo 2.....	90
3.3 Comparação entre Simulações e Medida Experimental de Ensaio.....	94
3.4 Efeito do Tempo de Encharque para Ignição	102
3.5 Efeito do Magnésio	104
3.6 Efeito da Compactação	104
4. Conclusões.....	106
5. Sugestões para Trabalhos Futuros	109
6.Bibliografia	110

Índice de Figuras

Figura 1 - Distribuição Global das Fontes de Urânio Identificadas (custo abaixo de 130 USD/KgU) (OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency 2010).	16
Figura 2 - Forno-poço utilizado no Processo Ames de redução de UF_4 por Mg.....	29
Figura 3 - Problemas com Dominio Ω e Contorno Γ	52
Figura 4 - Diferenciação de uma função com descontinuidade.....	57
Figura 5-(a) Béqueres contendo as quantidades de UF_4 e Mg para composição de uma alíquota da carga no cadinho. (b) Alíquota já colocada em camada no interior do cadinho.	63
Figura 6 - Homogeneização da alíquota no cadinho de redução.....	64
Figura 7 - Adição da Camada de Fluorita	64
Figura 8- Perfil de Aquecimento nas zonas do Forno	65
Figura 9- Registro do acelerômetro de uma redução típica	65
Figura 10- Lingote de urânio produzido pela redução	65
Figura 11 – Correlação entre o rendimento metálico da redução magnesiotérmica e o tempo para ocorrência da ignição (13).....	66
Figura 12 - Pontos de medida de Temperatura no Sistema de Redução Forno-poço	68
Figura 13 - Perfil de Temperatura nas diferentes zonas de aquecimento (curva de aquecimento CA04)	69
Figura 14 - Pontos de Monitoramento do Forno-Poço em simulação do processo de aquecimento	71
Figura 15- Perfil de Temperatura nos pontos de controle.....	72
Figura 16- Sistema do LMPT- Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas do CDTN75	
Figura 17- Prensa empregada na compactação do UF_4	76
Figura 18 - Aspecto da pastilha de UF_4	77
Figura 19- Representações 3D e plana do cadinho.....	79
Figura 20- Sistema Cadinho-Reator de redução (vista parcial).....	80
Figura 21-Domínios do sistema modelado do cadinho de redução. (A) Envolório de pó de alumina; (B) Reator de redução magnesiotérmica (fundo e paredes laterais, parcialmente); (C) Carga composta de UF_4 e Mg; (D) Cadinho de grafite; (E) Camada de fluorita; (F) Tijolo de material refratário (sílica aluminosa).....	80
Figura 22-Fronteiras do sistema: (A) condição de contorno superior; (B) condição inferior de isolamento; (C) condições de continuidade; (D) condição de aquecimento da zona 2; (E) condição de aquecimento do zona 3; (F) condição de aquecimento do zona 4.....	82
Figura 23- Fronteiras da parte superior (da esquerda para a direita: zona de aquecimento superficial 1, 2 e 3)	83
Figura 24- Malha de 4040 elementos, usada nas simulações em 2D	85
Figura 25 - Perfil Térmico da redução UE60 no momento da ignição	87
Figura 26 - Perfil Térmico da redução UE49 no momento da ignição	88
Figura 27 - Perfil Térmico da redução UE05-09 no momento da ignição	89
Figura 28 - Perfil Térmico da redução UE07-09 no momento da ignição	91
Figura 29 - Perfil Térmico da redução UE06-09 no momento da ignição	92

Figura 30 - Perfil Térmico da redução UE08-09 no momento da ignição	93
Figura 31 - Posições dos Pontos de controle no corpo do cadinho	94
Figura 32 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE60 (grupo1)	95
Figura 33 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE49 (grupo1)	96
Figura 34 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE-05/09 (grupo1)	97
Figura 35 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE07/09 (grupo2)	98
Figura 36 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE06/09 (grupo2)	99
Figura 37 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE08/09 (grupo2)	100
Figura 38 - Pontos de controle no teste experimental com alumina.....	101
Figura 39- Perfil de Temperatura na carga em 8300 s	102
Figura 40-Perfil de Temperatura na carga em 11420 s	102
Figura 41- Indícios da Ignição a partir da lateral superior do cadinho.....	103
Figura 42-Aporte térmico para reduções em 8300s	107
Figura 43- Aporte térmico para reduções em 11240 s	108

Índice de Tabelas

Tabela 1- Abundância Natural dos Isótopos de Urânio (Loundsbury 1956)	19
Tabela 2- Isótopos do Urânio	20
Tabela 3- Redução dos diversos compostos de urânio com metais eletropositivos ^a	22
Tabela 4- Propriedades Físicas e Químicas do Urânio	24
Tabela 5- Propriedades Elásticas do Urânio.....	25
Tabela 6-Dados obtidos das reduções magnesiotérmicas 2008/2009 CCN/IPEN	67
Tabela 7- Funções Matemáticas de Ajuste para as Zonas	70
Tabela 8 - Funções ajustadas para a descrição de temperatura nos pontos de controle	72
Tabela 9- Propriedades Térmicas Teóricas dos Componentes da Carga	73
Tabela 10 - Cálculos da composição de cada carga	73
Tabela 11 - Condutividade Térmica do Ar Atmosférico e Mg	74
Tabela 12- Propriedades Termofísicas das Pastilhas de UF ₄	77
Tabela 13- Propriedades Térmicas utilizadas na simulação das Cargas.....	78
Tabela 14-Curvas de temperatura T ₀ para as diferentes zonas	84
Tabela 15-Grupos de Interesse Produtivo	85
Tabela 16-Efeitos da compactação no rendimento	105

Abreviaturas

IPEN = Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

CNEN= Comissão Nacional de Energia Nuclear

CDTN= Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

CCN = Centro do Combustível Nuclear (pertinente ao IPEN)

Introdução

Um elemento tratado de modo ambíguo, o urânio é encarado tanto como grande benfeitor, necessário para as tecnologias ligadas ao uso da radiação, quanto como um poluente maléfico que traz ameaças ao ambiente em que vivemos.

Apesar desse aspecto controverso, é um fato que o urânio desempenha um importante papel na tecnologia moderna, e com o emprego cada vez mais freqüente da radiação nas atividades humanas. Na agricultura, indústria, medicina, geração de energia, equipamentos de medidas, entre outros, vem a necessidade de uma produção direta ou indireta desse metal para atender a uma demanda crescente.

Talvez o emprego de maior importância para o urânio seja como combustível para reatores nucleares. Grande parte dos reatores nucleares em operação no mundo, tanto os reatores com propósito de geração energética quanto os de pesquisa e produção de radioisótopos utilizam o urânio como o elemento físsil que sustenta a reação nuclear.

No contexto brasileiro, compostos de urânio são empregados como o combustível nuclear dos reatores de potência ANGRA I e II, assim como o ANGRA III, ainda em construção. Os reatores de pesquisa, como o IEA-R1 do IPEN, utilizam ligas de urânio e são voltados à pesquisa científica, bem como, para a produção de alvos Mo^{99} e Tc^{99} para a medicina nuclear. Estes reatores utilizam combustíveis nucleares com ligas de urânio que são fabricadas a partir do urânio metálico. Neste trabalho, o foco se encontra na experiência de produção de urânio metálico nas instalações do IPEN.

Desde os primeiros anos da década de 80 o IPEN enfrentou dificuldades com o fornecimento de combustíveis nucleares para a manutenção de seus reatores, devido a impossibilidade de aquisição dos mesmos no mercado internacional, à época. Este fato deflagrou a iniciativa de uma unidade de produção do chamado ciclo combustível em circuito nacional, tornando o Brasil menos dependente do fornecimento estrangeiro deste material.

Neste ínterim, foi montado no IPEN uma unidade de produção e reconversão de compostos de urânio, em especial na obtenção de hexafluoreto de urânio, o qual é enviado para enriquecimento a 20% no isótopo 235 nas instalações da Marinha brasileira, e retorna para o IPEN a fim de ser convertido em tetrafluoreto de urânio.

O tetrafluoreto de urânio é o insumo utilizado para a obtenção de urânio metálico, passando por um processo de redução metalotérmica com magnésio. O urânio metálico é então enviado para o processamento adequado ao tipo de combustível desejado (dispersão em alumínio, formação de siliceto de urânio, etc), e transformado em elementos combustíveis que são utilizados no reator IEA-R1.

O presente trabalho trata da simulação computacional do processo de redução do tetrafluoreto de urânio com magnésio em forno-poço empregado nas instalações do CCN (Centro do Combustível Nuclear), no IPEN, com a finalidade de obter os padrões térmicos do processo de aquecimento ignitor dessa reação.

Objetivos

Este estudo tem por objetivo simular as condições térmicas que favorecem a ignição no processo de redução magnesiotermica do UF_4 a urânio metálico, no âmbito de produção rotineira dos laboratórios do CCN/IPEN, empregando métodos computacionais baseados em elementos finitos, comparando os resultados com simulações em laboratório, durante estudos preliminares feitos para a implementação desse processo.

1.Revisão Bibliográfica

1.1 Urânio

O urânio é um elemento metálico radioativo pertencente à família dos actínídeos, e é encontrado em estado sólido à temperatura ambiente. Foi o primeiro elemento no qual se detectou a propriedade da radioatividade. Seu átomo possui o núcleo mais pesado que existe naturalmente na Terra: contem 92 prótons e 135 a 148 nêutrons. Quando puro, é um sólido, metálico e radioativo, muito duro e denso, de aspecto cinza a branco prateado, muito semelhante à coloração do níquel.

Antes do advento da energia nuclear, o urânio possuía poucas aplicações. Era utilizado em fotografia e nas indústrias de cabedal (fabricação de peças de couro e sola) e de madeira. Os seus compostos usavam-se como corantes e fixadores de cor para a seda e a lã.

No entanto, a aplicação mais importante do urânio é a energética. Para este fim, utilizam-se apenas três isótopos do elemento (U^{234} , U^{235} e U^{238}), com mecanismos de reação ligeiramente diferentes, embora o mais utilizado seja o U^{235} . Na produção de energia nuclear há uma reação de fissão auto-sustentada, que ocorre em um reator, normalmente imerso num tanque com uma substância moderadora e refrigerante – sendo o mais comum a água. A água é aquecida e vaporizada pelo reator, passando em seguida por turbinas que acionam geradores, para assim produzir energia elétrica. Esse mecanismo é utilizado nos reatores de potência tipo “PWR” (reatores de água pressurizada), e empregam o urânio geralmente em forma cerâmica (UO_2 , por exemplo).

Os reatores nucleares de fissão podem ser bastante compactos, sendo utilizados na propulsão de submarinos, navios de combate e em algumas sondas espaciais como as dos programas das sondas Cassini-Huygens, Voyager e Pioneer, podendo utilizar outros radioisótopos como o Plutônio-239 em seus reatores de energia.

A produção de urânio em 2008 totalizou 43 880 tU, um aumento de 6% nas 41 244 tU produzidas em 2007 e um aumento de 11% nas 39 617 tU produzidas em 2006 (OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency 2008). Como em 2006, um total de 20 países reportou a produção em 2008. O aumento na produção global entre 2006 e 2008 se nota principalmente no aumento da prospecção no Cazaquistão (61%). Aumentos mais modestos se registraram na Austrália, Brasil, Namíbia e Federação Russa. Produções reduzidas foram reportadas em alguns países entre 2006 e 2008 (incluindo o Canadá, Nigéria e Estados Unidos) devido a uma combinação de fatores como veios de minério com conteúdos mais baixos que o esperado, dificuldades técnicas e preparações para a expansão das minas. Mineração em subsolo corresponde a 32% da produção global em 2008; mineração *in situ*, a 30% (um crescimento de importância, devido principalmente no aumento da produção no Cazaquistão); mineração em poço aberto, a 27%; como co-produto e por recuperação de operações de mineração de cobre e ouro e outros métodos menos convencionais, 11%. Para a produção anual de 2009 foi esperado um aumento de 16% para acima das 51.000 tU, com o começo da exploração em Malauí e o continuo aumento no

Cazaquistão (espera-se aumento de mais de 60% na produção de 2008 a 2009) (OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency 2010).

A Figura 1 mostra como é a distribuição das fontes de urânio por país, onde se pode notar que o Brasil também figura entre os principais detentores de reservas.

Atualmente (OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency 2010), o Brasil produz em Caetité cerca de 670 tU/ano, e com as futuras instalações de mineração em Santa Quitéria/ Itataia, que deve ser completada em meados de 2012, prevê-se um aumento de produção de mais 1000 tU/ano.

O emprego desse material se dá basicamente na fabricação de elementos combustíveis para os reatores de potência e de pesquisa brasileiros, sendo a exploração das jazidas executadas apenas por uma empresa governamental, a INB (Indústrias Nucleares do Brasil SA).

O IPEN recebe o *yellow cake* (concentrados de urânio) para a manufatura de elementos combustíveis para o reator IEA-R1, um reator de importante participação no cenário nacional de produção de radioisótopos e radiofármacos, bem como para atividades de pesquisa, por exemplo, na pesquisa de novas dispersões e ligas combustíveis.

1.2 Histórico

O elemento urânio foi descoberto em um espécime de pitchblenda (U_3O_8) proveniente da Saxônia por Martin Heinrich Klaproth em 1789 (Klaproth 1801). Foi primeiramente assumido que esse mineral era um complexo de tungstato ferroso, mas Klaproth mostrou que continha um novo elemento, o qual ele nomeou após o advento do novo planeta, Urano, descoberto por Herschel em 1781. Klaproth reduziu o óxido amarelo natural com carbono e obteve uma substância preta e metálica, e considerou que havia obtido o metal. Por cerca de cinquenta anos, o produto obtido por Klaproth foi considerado como sendo o metal, mas em 1841 o investigador francês Eugène-Melchior Péligot conseguiu demonstrar que a substância de Klaproth era o

“parcialmente metálico” UO_2 , e teve sucesso em obter o urânio metálico através da redução do tetracloreto de urânio (UCl_4) com potássio. Péligré é considerado o fundador da química moderna do urânio (Katz e Seaborg 1957).

Quando Mendeleév formulou a tabela periódica em 1872, designou o peso atômico de 240 ao urânio, em vez de 120, que era comumente assumido até então, o que conferiu ao urânio a distinção de ser o elemento mais pesado da tabela periódica. O fato de que seu peso atômico seja próximo de 240 foi determinado experimentalmente por Zimmermann em 1882. A obscuridade acerca desse elemento foi dissipada pela descoberta de Becquerel em 1896, de que o urânio sofre decaimento radioativo através da investigação da fluorescência dos sais de urânio. Becquerel expôs uma placa fotográfica enrolada em um papel negro sob a ação de sulfato de uranila potássica, e observou que a placa foi afetada (Walton 1992). Outras investigações revelaram que todos os compostos, minerais e a forma metálica do urânio se comportam da mesma forma em relação às placas fotográficas, indicando que o fenômeno era pertinente ao elemento urânio. Essas observações foram bem próximas da descoberta da radioatividade e dos elementos polônio e rádio pelo casal Curie, e pelas elucidações do fenômeno de transmutações radioativas por Rutherford (Campbell 2000), Soddy (Kauffman 1986), Fajans, e outros.

Outra descoberta importante sobre o urânio, talvez a mais relevante, foi a da fissão nuclear, por Hahn e Strassmann, no final de 1938 e reportada no início de 1939 (Lawrence Badash 1986) (Shea 1983). A partir daí, o urânio passou a ocupar uma posição de importância no campo da energia nuclear. Muitos sistemas foram propostos para o uso da energia nuclear, geralmente envolvendo a fissão do isótopo U^{235} , e a química e tecnologias do urânio tiveram grande importância científica e técnica (Katz e Seaborg 1957).

1.3 Isótopos

O urânio ocorre na natureza em uma mistura de três isótopos, U^{238} , U^{235} , e U^{234} . A relativa abundância do U^{238} e U^{235} foi medida por Lounsbury (Lounsbury 1955) e o

valor mais adequado para a abundância relativa do U^{238} e U^{234} foi escolhido como a base da revisão de literatura de Lounsbury (Lounsbury 1956). Os valores tidos como os mais adequados estão na tabela 1. Pela utilização de espectrógrafos de massa e dados de desintegração nuclear, o peso atômico do urânio natural é calculado como sendo de 238,04. O isótopo U^{238} é pertencente à série radioativa do urânio natural, $4n+2$, e o isótopo U^{235} é pertencente à série do actínio natural, $4n+3$. O U^{234} surge do decaimento radioativo do U^{238} e esses dois isótopos estão ligados à mesma família, mas o U^{235} possui origem independente.

Número de Massa	Abundância (átomos por cento)
234	$0,0057 \pm 0,0002$
235	$0,7204 \pm 0,0007$
238	$99,2739 \pm 0,0007$
	$U^{238}/U^{234} = 17,325 \pm 550$
	$U^{238}/U^{235} = 137,80 \pm 0.14$

Tabela 1- Abundância Natural dos Isótopos de Urânio (Lounsbury 1956)

Fonte: (Katz e Seaborg 1957)

O isótopo U^{235} , que existe na natureza com uma quantidade de 0,72% pode ser considerado como o de maior importância. Esse isótopo pode realizar fissão nuclear com nêutrons lentos, e libera uma enorme quantidade de energia. A fissão completa do U^{235} resulta em uma quantia de energia calorífica equivalente de cerca de 22000000 kW/h por kg. Há vantagens na utilização do U^{235} não apenas por gerar grandes quantidades de energia, mas também porque pode ser utilizado para a síntese de outros elementos actínídeos. O urânio com sua composição isotópica natural pode ser usado em reações em cadeia de larga escala para gerar nêutrons. A reação em cadeia é sustentada pelo excesso de nêutrons produzidos na fissão do U^{235} , enquanto os nêutrons excedentes daqueles que sustentam a reação em cadeia podem ser capturados pelo isótopo natural U^{238} para produzir plutônio:

O isótopo abundante U^{238} pode então ser convertido em plutônio 239, que, assim como o U^{235} , também sofre fissão com nêutrons lentos.

Um grande número de isótopos sintéticos de urânio pode ser obtido. O isótopo U^{233} em especial é notório porque também pode se fissionar com nêutrons lentos. Este isótopo pode ser obtido através da seguinte reação:

Outros isótopos sintéticos podem ser usados como traçadores do urânio; esse é o caso do emissor beta U^{237} e do emissor alfa U^{232} . Os isótopos do urânio estão listados na tabela 2 a seguir:

Isótopo	Meia-Vida	Modo de Desintegração ^a	Fonte
U^{227}	1,3 meses	$\alpha(6,8)$	$Th^{232}(\alpha, 9n)$
U^{228}	9,3 meses	$\alpha(80\%)(6,67)$; C.E. (20%)	$Th^{232}(\alpha, 8n)$
U^{229}	58 meses	C.E. (80%); $\alpha(20\%)(6,42)$	$Th^{232}(\alpha, 7n)$
U^{230}	20,8 dias	$\alpha(5,884; 5,813; 5,658)$	$Pa^{231}(d, 3n)$
U^{231}	4,2 dias	C.E. (> 99%); $\alpha(6 \times 10^{-3}\%)(5,45)$	$Pa^{231}(d, 2n)$
U^{232}	73,6 anos	$\alpha(5,318; 5,261; 5,134)$	$Th^{232}(\alpha, 4n)$
U^{233}	$1,62 \times 10^5$ anos	$\alpha(4,816; 4,773; 4,717; 4,655; 4,582; 4,489)$	Pa^{233} (decaimento)
$U^{234}(U_{II})$	$2,48 \times 10^5$ anos	$\alpha(4,77; 4,72)$	natural
U^{235}	$7,13 \times 10^8$ anos	$\alpha(4,58; 4,47; 4,40; 4,20)$	natural
U^{236}	$2,39 \times 10^7$ anos	$\alpha(4,50)$	$U^{235}(n, \gamma)$
U^{237}	6,75 dias	$\beta^-(0,249; 0,084)$	$U^{238}(d, p2n)$
$U^{238}(U_I)$	$4,50 \times 10^9$ anos	$\alpha(4,18)$	natural
U^{239}	23,5 meses	$\beta^-(1,22)$	$U^{238}(n, \gamma)$
U^{240}	14,1 horas	$\beta^-(0,36)$	$U^{239}(n, \gamma)$

Tabela 2- Isótopos do Urânio

^a Energia da radiação, em milhões de Elétrons-Volt; C.E. = Captura eletrônica

Fonte: (Katz e Seaborg 1957)

1.4 Urânio Metálico

Provavelmente a forma mais importante na qual o urânio seja empregado nos reatores nucleares seja a metálica. Átomos de urânio em altas concentrações são essenciais para o funcionamento de certos tipos de reatores, e a forma metálica é a mais densa na qual o urânio pode ser encontrado. As propriedades físicas e

especialmente as propriedades químicas do urânio são de tal natureza que é um desafio encontrar maneiras adequadas de produzir o metal. Em temperaturas muito elevadas, o urânio reage com a maioria dos refratários e metais, sendo um problema em ajustar um revestimento adequado para a reação. Ao ser finamente dividido, o urânio reage à temperatura ambiente com os componentes atmosféricos, com exceção dos gases nobres. Entretanto, ao contrário do que ocorre com o titânio e o zircônio, ao ser contaminado a sua contaminação com pequenas quantidades de nitrogênio ou oxigênio não tem um efeito severo nas propriedades mecânicas do metal. Porém, como o urânio será utilizado em um reator nuclear, o metal precisa estar livre de qualquer impureza absorvedora de nêutrons, como o boro, cádmio ou terras raras, assim como de quantidades significativas de outros elementos. Os requisitos de pureza necessários para os contaminantes absorvedores de nêutrons são muito mais rigorosos que os padrões usuais para os demais metais.

O elemento urânio é fortemente eletropositivo, se assemelhando ao alumínio e ao magnésio nesse quesito. Os compostos de urânio estão incluídos na classe de substâncias que se reduzem com dificuldades, e urânio metálico não pode ser preparado para redução com o hidrogênio. Apesar disso, o urânio metálico pode ser obtido através das seguintes formas: redução do óxido de urânio com elementos fortemente eletropositivos (Piper 1960), como o cálcio; eletrodeposição em banhos de sais fundidos (Slatin 1950) (S. Kantan 1954); decomposição térmica de haletos de urânio (Método de Van Arkel-de-Boer por “fio-quente”); e redução de haletos de urânio (UCl_3 , UCl_4 , UF_4) com metais eletropositivos (Na, Li, Ba, Mg). Com exceção da redução dos haletos através de metais eletropositivos (Impe 1954), os demais métodos têm apenas relevância histórica, e foram usados em um período já bastante defasado em relação aos dias atuais (Katz e Rabinowitch 1951).

Reação	ΔF_{298} (kcal)	ΔF_{1000} (kcal)	ΔF_{2500} (kcal)
$\text{UO}_3 + 6\text{Na} = \text{U} + 3\text{Na}_2\text{O}$	+4	-	-
$\text{UO}_3 + 3\text{Ca} = \text{U} + 3\text{CaO}$	-146	-151	-
$\text{UO}_3 + 3\text{Mg} = \text{U} + 3\text{MgO}$	-122	-115	-
$\text{UO}_2 + 4\text{Na} = \text{U} + 2\text{Na}_2\text{O}$	+67	+87	+207

$\text{UO}_2 + 2\text{Ca} = \text{U} + 2\text{CaO}$	-41	-44	-2
$\text{UO}_2 + 2\text{Mg} = \text{U} + 2\text{MgO}$	-25	-20	+47
$\text{UF}_4 + 2\text{Ca} = \text{U} + 2\text{CaF}_2$	-135	-127	-72
$\text{UF}_4 + 2\text{Mg} = \text{U} + \text{MgF}_2$	-79	-69	-10
$\text{UCl}_4 + 2\text{Ca} = \text{U} + 2\text{CaCl}_2$	-130	-127	-79
$\text{UCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{U} + 2\text{MgCl}_2$	-52	-44	-12

Tabela 3- Redução dos diversos compostos de urânio com metais eletropositivos^a

Fonte: (Kopelman, Fundamental Considerations in the Reduction Process of Thorium and Uranium 1956).

Os aspectos termoquímicos da redução dos vários compostos estão mostrados na Tabela 3 (a qual mostra a diferença de energia usando o potencial de Helmholtz, “F”, em relação à temperatura indicada ao lado, em K), da qual se pode concluir que o tetrafluoreto de urânio e o tetracloreto de urânio podem ser reduzidos tanto por cálcio como por magnésio. Normalmente se deseja obter uma quantidade de massa segura do metal como produto, o que é recomendável devido à natureza radioativa (possibilidade de ocorrência de reação nuclear) e pirofórica do urânio quando finamente dividido; é necessário então que toda a mistura esteja fluida em pelo menos um curto período de tempo, de modo a permitir a separação do urânio metálico. Isto pode ser obtido quando a escoria tiver um ponto de fusão relativamente baixo. Os pontos de fusão do óxido de cálcio e do óxido de magnésio são 2000°C e 2900°C, respectivamente, e são de 1418°C para o fluoreto de cálcio e 1255°C para o fluoreto de magnésio. Portanto, a redução dos haletos de urânio leva a produtos de reação com pontos de fusão relativamente baixos quando comparados com a redução dos compostos óxidos de urânio que apresentam maiores pontos de fusão. A redução de haletos é em geral preferível, já que o metal obtido em forma mais massiva é melhor de se manusear do que em forma mais segregada, devido à sua reatividade. Entretanto, o tetracloreto de urânio é bastante higroscópico e sujeito à oxidação no ar ambiente, ao passo que o tetrafluoreto de urânio é mais estável. Para o agente redutor, o magnésio seria o melhor candidato, uma vez que o cálcio é um metal mais difícil de se obter. O magnésio está disponível em grandes quantidades na crosta

terrestre, mais fácil de se obter em alto grau de pureza e pode ser manuseado na atmosfera sem a necessidade de precauções especiais, desde que não esteja pulverizado (o magnésio também apresenta piroforicidade).

Minérios de urânio são primeiramente purificados por extração por solventes com tributilfosfato em querosene como solvente imiscível. O nitrato de urânio purificado é então decomposto termicamente ao UO_3 . O trióxido de urânio é reduzido com hidrogênio ao dióxido de urânio que por sua vez é convertido ao tetrafluoreto de urânio (“sal verde”) por hidrofluorinação em alta temperatura. O tetrafluoreto é então reduzido ao urânio metálico por magnésio.

Desde que a temperatura alcançada durante a reação de redução exceda os 1300°C , e como o magnésio possui uma alta pressão de vapor em temperaturas elevadas, a redução precisa ser realizada dentro de um contêiner selado (bomba). O urânio fundido ataca o ferro com bastante avidez, e é necessário prevenir o contato entre a carga fundida e o contêiner de aço. Normalmente, faz-se uso de um refratário para revestimento que seja adequado. Esse refratário tem a função de proteger os reagentes e prevenir a contaminação do sistema, e evitar perdas térmicas da carga reagente. A bomba é preenchida com a mistura de UF_4 e magnésio, com excesso estequiométrico do último. O calor liberado na reação não é o suficiente para assegurar um aumento de temperatura que garanta a fluidez dos produtos, portanto, a bomba é carregada, selada e pré-aquecida a temperaturas da ordem de 500°C a 700°C antes da reação. Quando a reação ocorre a cerca de 600°C , calor suficiente é adicionado ao sistema de modo que os produtos sejam liquefeitos, resultando na separação da massa de urânio do restante da carga. Uma alternativa a esse método é a adição de calor através da mistura de outra reação altamente exotérmica na carga.

O cálcio também pode ser usado no lugar do magnésio para a redução. Práticas com esse elemento são descritas no Reino Unido por Grainger (Grainger 1958) e na França por Goldschmidt (Goldschmidt 1949) (Eichener 1951).

1.5 Propriedades Físicas do Urânio Metálico

As propriedades do urânio metálico receberam maior atenção assim que o urânio demonstrou utilidade como combustível em reatores nucleares. Diversos autores investigaram as propriedades metalúrgicas do urânio, conforme podemos ver na tabela 4 a seguir:

Tabela 4- Propriedades Físicas e Químicas do Urânio

Propriedade	Valor
Ponto de fusão	$1132 \pm 1^{\circ}\text{C}$
Pressão de Vapor ^{b,c} (1630-1970K)	$\log P_{\text{mm}} = -2330/T + 8,583$
Ponto de Ebulição ^{b,c}	3818°C
Densidade d (25°C)	$19,04 \text{ g/cm}^3$
Pontos de Mudança de Fase	
$\alpha \rightarrow \beta$	668°C
$\beta \rightarrow \gamma$	774°C
Calor de Fusão ^{b,c}	$4,7 \text{ kcal/mol}$
Calor de Vaporização ^{b,c}	$106,7 \text{ kcal/mol}$
Calor de Sublimação ^{b,c} (0 K)	$116,6 \text{ kcal/mol}$
Entalpia e (25°C)	$1521,4 \text{ cal/mol}$
Capacidade Térmica ^e (25°C)	$6,612 \text{ cal/}^{\circ}\text{C.mol}$
Entropia ^e (25°C)	$11,99 \pm 0,02 \text{ cal/}^{\circ}\text{C.mol}$
Condutividade Térmica ^f (70°C)	$0,071 \text{ cal/cm.s.}^{\circ}\text{C}$
Condutividade Elétrica	$2\text{-}4 \times 10^4 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$

Fonte: (Katz e Seaborg 1957)

O urânio é um metal de um ponto de fusão considerado alto, maior que os pontos de fusão do cobre e do ouro, por exemplo. Por alguns anos, foi considerado como sendo um metal refratário, como o cromo, tungstênio e molibdênio. Estando entre um dos metais mais densos de todos, com exceção de alguns metais platinados. Sua condutividade elétrica se aproxima da do ferro, e pode-se inferir que as propriedades metálicas são intermediárias entre as da prata e outros metais e semi-metais. Das suas propriedades mecânicas, o urânio se destaca pelo seu caráter plástico. Algumas dessas propriedades estão listadas na tabela 5 a seguir:

Tabela 5- Propriedades Elásticas do Urânio

Propriedade	Valor ^b
Modulo de Elasticidade (psi)	25,5 x 10 ⁶
Taxa de Poisson	0,20
Modulo de cisalhamento (psi)	10,6 x 10 ⁶
Modulo de carga (psi)	14,2 x 10 ⁶
Modulo de Resiliência (lbs/m3)	0,176
Limite Proporcional (psi)	3,000
Tensão Resultante (psi)	
0,1% offset	27,000
0,2% offset	33,000

Fonte: (Katz e Seaborg 1957)

As propriedades mecânicas do urânio também dependem do histórico de modificações realizadas na amostra, tais como a orientação cristalográfica, tratamento térmico e processo de fabricação. A tensão final atingida pelo urânio varia entre 50,000 e 200,000 psi, dependendo do trabalho realizado a frio e do histórico de tratamento térmico da amostra. O urânio perde rapidamente essa tensão em altas temperaturas; diminuindo para cerca de 53×10^3 psi em temperatura ambiente para 27×10^3 psi a 150°C e finalmente para cerca de 12×10^3 psi a 600°C, podendo ser considerado como um metal relativamente fraco.

Sua dureza é bastante afetada pela presença de impurezas; a dureza do urânio fundido varia entre 200 e 220 HB. O trabalho a frio pode aumentar sua dureza em valores acima de 385 HB, porém, acima de 200°C, sua dureza diminui acentuadamente. O urânio em sua fase gama é tão “macio” que torna sua fabricação dificultosa, enquanto a fase beta é mais dura e consideravelmente mais frágil que a fase alfa.

1.6 Experimentações na Produção de Urânio Metálico

O urânio metálico pode ser obtido pela redução de qualquer tetrahaletto de urânio com o cálcio (Foote 1955), magnésio ou mesmo sódio. O tetracloreto, tetrabrometo e tetraiodeto de urânio são deliquêscientes, oxidáveis e hidrolisáveis no ar, tornando o tetrafluoreto um material mais adequado que os anteriores. No caso da redução por sódio, uma alta pressão de vapor do sódio seria necessária, visto que seu ponto de ebulição é de cerca de 880°C , além de ser um material de manipulação perigosa. A utilização de cálcio ou magnésio na redução do tetrafluoreto de urânio, por outro lado, é de considerável importância para a produção de urânio metálico.

Em ambas as reações, os materiais que revestem os reatores devem ser resistentes aos reagentes e produtos fundidos, especialmente em relação ao urânio, que apresenta uma grande reatividade com diversos materiais. Uma solução comum é o revestimento de uma camada de fluoreto de magnésio ou fluoreto de cálcio no reator, para as reações de redução por magnésio e cálcio, respectivamente. Na reação com o cálcio, em particular, deve ser usada uma quantidade maior de revestimento de fluoreto de cálcio, visto que a reação pode alcançar uma faixa de temperatura de 1700 a 1800°C , superando assim o ponto de fusão do fluoreto de cálcio.

Revestimentos prensados de óxidos refratários inertes, como cal e magnésia podem ser considerados como alternativas de contenção dos reagentes, mas no caso da redução empregando o cálcio, há possibilidade de que esses materiais sejam incorporados no fluoreto de cálcio e interferir no resultado da reação. O grafite é alternativa, mas apenas para a redução por magnésio, visto que o carvão de cálcio pode ser produzido e incorporado no urânio metálico na reação com o cálcio.

A pureza desses materiais também é um fator importante. Nas reduções por cálcio normalmente se emprega o cálcio metálico bidestilado, de tal forma que as impurezas sejam abaixo ou do nível da quantidade presente no UF_4 . O magnésio, por sua vez, apresenta maior facilidade de obtenção em níveis de pureza satisfatórios (Kopleman, Reduction of Uranium. General Considerations 1958). A presença de baixos percentuais de UO_2 ou fluoretos de urânio têm pouca influência na redução por cálcio;

mas no caso da redução por magnésio contaminantes como oxigênio devem ser especificados. O emprego do cálcio permite que a redução seja feita em condições atmosféricas normais, enquanto a redução por magnésio exige que seja feita em ambiente fechado, normalmente em atmosfera de gases nobres (Kopleman, Fundamental Considerations in the Reduction Process of Thorium and Uranium 1956), para evitar a perda dos vapores de magnésio.

1.7 Obtenção de urânio por calciotermia

O tetrafluoreto de urânio produzido é transportado em tambores para a planta de redução, e misturado ao cálcio moído em grânulos, com um excesso estequiométrico de cerca de 5 a 30% do previsto pela seguinte reação:

O conteúdo é misturado em uma atmosfera de argônio e carregado em um molde de redução. Essas operações são realizadas em um ambiente fechado para evitar o escape de pó de UF_4 para o ambiente (Payne 1952).

O molde consiste de um invólucro de aço leve em formato de cone invertido. É revestido com fluoreto de cálcio seco socado cuidadosamente. O molde é montado em um trilho que passa por uma câmara de secagem, seguida da câmara de carga, uma câmara de aquecimento, e finalmente, uma de resfriamento.

O molde carregado é transportado até a câmara de aquecimento, e posicionado por um mecanismo de portas operadas eletronicamente. A carga é aquecida ao ser depositado em um reservatório que contém uma mistura de nitrato de potássio e lactose. Um sistema de segurança de portas e travas assegura que a carga só será aquecida quando as medidas de precaução estiverem satisfeitas.

A reação no molde é rápida e exotérmica. O calor gerado funde o urânio de modo que o metal flui para a base do molde, formando um lingote sólido, enquanto o fluoreto de cálcio flutua em seu topo, formando a escoria.

Enquanto a reação ocorre, a câmara de aquecimento é preenchida com fumaça de óxido de cálcio, e como esta contém urânio, a câmara precisa ser ventilada com um

purificador com spray de água e um precipitador eletrostático. Quando a reação está completa, o molde é movido mecanicamente até a câmara de resfriamento. Após essa fase, o molde é içado sobre uma caixa e invertido sobre uma malha, deixando cair o urânio, o revestimento e a escoria. A escória é quebrada e separada do lingote, que é então limpo. A escoria é destinada para o reprocessamento e recuperação de urânio, enquanto o molde é jogado em água, para evitar o espalhamento de pó.

A eficiência da redução por esse método é de cerca de 90%, sendo essa a porcentagem de urânio contida no lingote final. A densidade do mesmo atinge 18,7 a 18,8 gramas por centímetro cúbico e a qualidade do metal produzido é satisfatória para os requisitos de produção.

1.8 Obtenção de urânio por magnesiotermy

Urânio metálico puro tem sido produzido nos E.U.A. através da redução de UF_4 por magnésio desde 1943, sendo a primeira unidade piloto de produção de urânio em larga escala o Laboratório de Ames, no Colégio Estadual de Iowa (Spedding, Wilhelm e Keller. 1945). Na literatura moderna, não se encontra com facilidade informações sobre quais processos são atualmente empregados. A preferência por este método se deu por bases econômicas e pela maior disponibilidade de magnésio em grau de pureza adequado, bem como um maior número de materiais refratários permissíveis para a reação (Willhelm 1955). A diferença no custo entre o cálcio e magnésio é da ordem de 5 a 10 vezes menor em favor do magnésio, e do ponto de vista de seus pesos atômicos, uma tonelada de magnésio substituiria 1,6 toneladas de cálcio.

Figura 2 - Forno-poço utilizado no Processo Ames de redução de UF_4 por Mg

O magnésio é moído e transformado em pó pouco antes de seu uso, de modo a evitar a oxidação pela atmosfera, e reduzido ao tamanho de 10 a 60 (padrão americano (U.S. mesh Tyler) para ser empregado na redução. O processo é feito por maquinário automático, e também passa por três estágios de separação magnética para separar o ferro do magnésio.

O tetrafluoreto de urânio contém menos de 2% de óxidos, oxifluoretos ou demais impurezas quando preparado, e o tamanho de suas partículas são todas menores que 60 e 50% menores que 325 (U.S. mesh Tyler) . Uma densidade maior leva a uma carga máxima para um determinado volume e também uma maior evolução de temperatura leva a um aquecimento melhor dos produtos. Na pratica, a densidade obtida é de cerca de 3 a 3,5 gramas por centímetro cúbico.

A reação é realizada em uma bomba fechada (ou cadinho) feito de canos de aço inox padrão de 330,2 mm, com cerca de 1143 mm de comprimento, soldado e fechado na base. A outra extremidade é normalmente fechada com uma flange parafusada. O cadinho é revestido com um material refratário como cal queimada, ou preferivelmente, com dolomita fundida eletricamente (Baker, et al. 1958) (O' Driscoll 1958) . Uma camada de 25,4 mm é aplicada na base do cadinho e o restante é

aplicado no espaço anelar de 19,5 mm após a inserção de um molde metálico. O molde é vazado, justamente encaixado e possui um furo em sua base para facilitar o desmonte. A montagem é realizada sobre uma mesa, e terminada ao se colocar pequenas quantidades do refratário em pó sobre o cadinho.

É importante que o refratário tenha baixo teor de impurezas, ou a água contida no revestimento pode ser liberada no período de aquecimento e reagir com o tetrafluoreto de urânio na carga e formar dióxido de urânio e ácido fluorídrico, sendo que este último pode reagir novamente com o revestimento, formando um pouco de água e recomençar o processo, prejudicando a eficiência da reação (Harper e Williams, 1957). Este efeito pode ser diminuído ao se adicionar um pouco de pó de magnésio ou cálcio no revestimento, de modo a reagir com a água e a mistura liberada.

A carga é misturada em um misturador de cone duplo com 5% de excesso de magnésio em relação à quantidade estequiométrica de acordo com a reação:

Então, a carga é posta na bomba já revestida, tomando cuidado para não estragar o revestimento. A carga de tetrafluoreto de urânio é de cerca de 144,24 kg, nesse tipo de bomba de redução. Um disco de grafite é colocado sobre o topo do conjunto, e o espaço restante preenchido com material refratário antes da flange superior ser parafusada. Todo o reator é transportado em uma forno-poço aquecido abaixo do nível do solo, capaz de realizar várias operações de redução simultaneamente. Os operadores são protegidos contra acidentes por um muro de tijolos durante o período de aquecimento, principalmente de possíveis queimaduras causadas por falha do revestimento.

Usando essa técnica, a temperatura de operação do forno atinge valores ótimos por volta de 600°C, que resulta em rendimentos de cerca de 90%. A duração do processo de aquecimento é de cerca de 3 horas, e o ponto de ignição é detectado por meio de um microfone em contato com o topo do reator que contém o cadinho. O urânio metálico produzido permanece fundido e em repouso por vários minutos. A bomba é então removida do forno e resfriada (ao ar ambiente e com spray de água)

até que o sistema atinja temperatura ambiente. Após aberto, o conteúdo é removido, o *biscuit* separado e limpo do restante da escória, e então pesado.

Diversos *biscuits* de urânio metálico podem ser fundidos em um único lingote ou em varetas pelo processo de forja a vácuo em cadinhos de grafite. Processos de purificação direta podem ser utilizados de modo que o metal líquido resultante da redução seja fundido diretamente em um lingote. Um molde de grafite pode ser ajustado abaixo da bomba de redução com uma válvula de grafite conectando ambos, e operada momentos após a reação. Lingotes produzidos dessa forma contêm bem pouco carbono, mas maiores quantidades de magnésio e hidrogênio que as obtidas pelo processo de fundição a vácuo.

1.9 Processo industrial de produção de urânio

Um programa de redução de urânio por magnesiotermy com massas acima de 5 kg foi também desenvolvido no Reino Unido. Tal quantidade favorece termodinamicamente a redução por magnésio. O processo é descrito por Harper e Williams (1956) (Willhelm 1955). As reações são realizadas em um invólucro tubular de aço inox de 68,58 cm de comprimento e 15,24 cm de diâmetro. Em seu interior, há um cadinho de grafite constituído de um vaso (*"catchpot"*) inferior e conectado a uma manga (*"sleeve"*) de grafite em sua parte superior, sendo o espaço entre o cadinho e o invólucro externo preenchido com alumina fundida para isolamento térmico. Um excesso total de 10% de magnésio em relação à quantidade estequiométrica é empregada, e o carregamento da mistura era feita de modo solto, ou mesmo peletizada.

A ênfase da pesquisa foi na quantidade de calor fornecida ao sistema antes da reação ocorrer, de modo a permitir que o urânio e a escória permaneçam em estado de fusão por tempo suficiente para se separarem claramente. Esta separação não ocorre se a mistura de UF_4 e magnésio forem ignitadas a partir da temperatura ambiente, como na reação por cálcio. O uso de ignitores (*"boosters"*) como o clorato de potássio, enxofre ou iodo para fornecer calor externo a essa reação foi considerado,

porem rejeitado por conta da possibilidade de contaminação do urânio metálico, e conseqüentemente se torna necessário fornecer o calor através de preaquecimento dos reagentes em um forno (Spedding, Wilhelm e Keller. 1945).

Seria esperado que, para uma taxa suficientemente lenta de aquecimento, atingindo a temperatura necessária para a ignição entre 560 a 650°C (Rand e Kubaschewski. 1963), permitiria que a maior parte da carga atingisse essa temperatura antes que a reação começasse, garantindo que a quantidade de calor externo necessária para uma redução de alta eficiência fosse adicionada e resultasse em um lingote de alta densidade. Maiores eficiências e densidades foram obtidas quando os reagentes foram aquecidos de modo rápido, particularmente na faixa acima de 400°C até a temperatura de ignição, com um tempo de aquecimento abaixo de 30 minutos para essa faixa de temperatura. Boa separação do urânio da escória foram obtidos dessa forma, com altas densidades para o urânio produzido e coloração esbranquiçada da escoria. Eficiências de 94 a 97% e densidades acima de 18,7 g/cm³ foram obtidas com cargas peletizadas. Cargas com baixa densidade (ou seja, carga solta) resultam em uma separação igualmente limpa entre carga e escória, mas a eficiência, mesmo em condições de aquecimento rápido, fica reduzida a cerca de 80%. Isso se deve ao efeito considerável de aderência de partículas de urânio contidas ainda na escória nas paredes do cadinho, diminuindo assim a quantidade que flui livremente para a base do mesmo.

Durante o processo de aquecimento lento até a faixa de 400°C, descobriu-se que a relativamente alta volatilidade do magnésio leva a uma reação na fase de vapor com o UF₄, com a formação de um produto de pré-reação. Se o aquecimento for realizado em uma taxa muito lenta, essa quantidade pré-reduzida diminui a quantidade total de calor disponível no final da reação, e também esses produtos estarão em quantidade suficiente para interferir com o resultado final de separação e acomodação do urânio metálico da escória, afirma Harper *et al* (Harper e Williams. 1957). A escória nas vizinhanças do lingote, quando resultante de uma redução de aquecimento lento, possui coloração marrom e glóbulos de urânio metálico desaglomerados.

A natureza dos produtos de pré-reação não estão completamente estudados, mas é conhecido que contém UO_2 e seus efeitos podem ser simulados pela adição de UO_2 , UF_3 ou UO_2F_2 ao UF_4 usado na reação. Reações indesejadas também podem ocorrer na fase de preaquecimento, e podem ser responsáveis inclusive pela redução na fase de vapor do UF_4 ao UF_3 e urânio finamente dividido, com a oxidação subsequente desses produtos ao UO_2 ou UO_2F_2 com traços de oxigênio ou vapor de água que possam estar contidos nos reagentes ou no material de revestimento.

A qualidade do lingote produzido é tão importante quanto a eficiência da redução (Betty 1959) (R. Magoleaux and Sutherman 1958). Quando as reduções são feitas com uma taxa lenta de aquecimento, existem evidências estruturais no metal resultante que uma porção dos produtos de pré-reação permanece associada com o urânio metálico e não se separam após a fusão continua em 1400°C . Conseqüentemente, essas impurezas podem ser levadas para as barras fundidas e apresentar uma alta taxa de rejeição devido às inclusões de superfície.

O processo de escala média do Reino Unido, na década de 50, sugere portanto, que o fator de maior importância no processo de redução por magnésio, tanto para uma reação de alto rendimento quanto para a qualidade do urânio produzido, é a taxa de aquecimento antes da ignição. As condições ótimas, porém, dependem do tamanho da carga, tornando-se menos críticas para cargas maiores, mas o processo descrito nos permite visualizar os princípios básicos para o entendimento da questão.

O sucesso nas reduções da escala de 5 kg de material sugerem que a U.K.A.E.A adotou a rota de redução por magnésio para a Springfield Works (Rogan 1971). Apesar de não ser comunicado, a decisão entre esse processo e o processo por redução com o cálcio é, presumivelmente, de questão econômica ou de conveniência. Para o uso no programa nuclear do Reino Unido, possivelmente as pequenas diferenças entre as impurezas contidas no produto final e o valor econômico são tomados em conta antes da decisão de processo.

1.10 Outras práticas produtivas

A França opera em Bouchet, desde a década de 50, um processo de redução de tetrafluoreto de urânio com o cálcio. A diferença entre o processo francês e o inglês consiste na quantidade (acima de 100 kg) e maiores preparativos com o revestimento do cadinho com o fluoreto de cálcio, que são realizados com um rigoroso processo de secagem e tapando o conjunto com uma carga extra de fluoreto de cálcio. O resultado é de uma eficiência média por volta de 90%, mas em comparação com o processo do Reino Unido, o grande custo dessa prática não aparenta ser grandemente vantajoso.

O processo belga de redução com cálcio é similar ao francês. Cadinhos de fluoreto de cálcio sinterizados são usados nas reações e iodo é adicionado como ignitor (“booster”) para fornecer calor adicional, para quantidades de cerca de 20 kg, mas pode ser omitido em escalas acima de 40 kg, quando uma eficiência de cerca de 90% pode ser atingida.

1.11 Processo IPEN de Redução Magnesiotérmica

O IPEN desenvolveu seu próprio sistema reator-cadinho para a redução por Mg (SALIBA-SILVA, DURAZZO e CARVALHO, et al. 2008), sendo composto por um cadinho de grafite montado em um sistema de forno-poço de aço com sistema de aquecimento por resistências elétricas. Para evitar a contaminação da reação pelo ambiente externo e evitar que também o ambiente seja contaminado pelos reagentes, o sistema é completamente selado e colocado em atmosfera inerte, o que é feito através da injeção de argônio pela parte superior. A contaminação da reação por componentes atmosféricos (umidade e gases atmosféricos) forma uma série de produtos indesejados, tais como UO , UO_2F_2 , UF_3 , MgO , e Mg_3N_2 .

O cadinho de magnesiotermia do IPEN é projetado para produção de uma massa de urânio com cerca de 1000-1200 g, sendo essa massa nuclearmente segura em relação à criticalidade. Essa quantidade produzida é adequada para a posterior produção do intermetálico U_3Si_2 , pois evita perda por corte da peça.

A rotina de produção atual (SALIBA-SILVA, DURAZZO e PEREIRA, et al. 2006) consiste em preparar uma carga de 1815 ± 5 g da mistura de $UF_4 + Mg$, contendo 15% de excesso estequiométrico de Mg. Apesar da carga ser pequena para se ter um bom rendimento metálico, é uma quantidade suficiente para a produção adequada de uma partida de U_3Si_2 . A mistura homogeneizada é introduzida no cadinho e complementada nessa região com CaF_2 , até o ponto de fechamento do cadinho. O sistema é então inertizado e posicionado no interior do reator metálico a ser introduzido no forno.

Após a correta preparação do sistema, o reator é carregado para o aquecimento. A estanqueidade da atmosfera interna do sistema é garantida com um fluxo de argônio com pressão ligeiramente positiva (+0,1 atm acima da pressão ambiente) de modo a evitar a entrada de ar atmosférico. Os reagentes são então aquecidos até uma temperatura ligeiramente superior a $600^\circ C$ para que ocorra a reação.

O momento da reação é percebido por um acelerômetro que registra a onda sonora da ignição. O tempo de duração desta reação é de 0,5 a 0,8 s. Após 10 minutos transcorridos da ignição o forno é desligado, garantindo-se a total deposição do urânio no fundo do cadinho. O reator é içado para fora do forno-poço. Para evitar uma potencial ação pirofórica do urânio com oxigênio, aguarda-se de 15 a 20 horas para a abertura do cadinho, que é realizada em uma caixa de luvas inertizada com argônio.

1.12 Transferência de Calor

O processo de redução por magnésio exige uma adequada transferência do calor do forno para o reator interno, e para o modelamento matemático desse sistema é necessário o conhecimento prévio dos processos envolvidos no transporte de calor.

O calor é transferido aos corpos por processos físicos relativamente complexos; entretanto, podemos dividir os fenômenos térmicos em três classes distintas: condução, radiação e convecção (F. P. DeWitt 1996).

Condução é a transferência do calor por movimento molecular entre uma parte e outra de um mesmo corpo, ou entre um corpo e outro em contato físico. Nos fluidos, o calor é conduzido por colisões elásticas entre moléculas próximas, ou essencialmente por difusão energética. A teoria da condução térmica nos sólidos faz distinções entre os sólidos condutores e não-condutores, dielétricos, de eletricidade. Em um material dielétrico, o calor é conduzido por ondas na rede de ligações do material causadas por movimentação atômica (essas ondas transferem calor, mas não cargas elétricas); enquanto em sólidos condutores de eletricidade, os elétrons livres se comportam como moléculas de gás que contribuem adicionalmente para a condução do calor (os elétrons livres transportam tanto energia térmica quanto carga elétrica).

A teoria macroscópica da condução de calor é baseada na definição de condutividade térmica, que expressa a proporcionalidade entre o fluxo térmico e o gradiente de temperatura, independente dos vários mecanismos de condução em diferentes meios.

$$\left(\frac{Q}{A}\right)_x = -k \frac{dT}{dx} \quad [1]$$

A equação (1) acima foi sugerida por Biot (Biot 1804) e Fourier (Fourier 1822), mas normalmente é atribuída ao último.

Radiação, ou radiação térmica, é um fenômeno semelhante à emissão de luz e possui comprimentos de onda do zero ao infinito. Teorias atuais explicam a energia radiante com base na teoria quântica e ondas eletromagnéticas. A teoria macroscópica

da radiação é baseada na lei de Stefan-Boltzmann, que expressa a proporcionalidade entre o fluxo de energia emitido por um radiador ideal (corpo negro) e a quarta potência de sua temperatura absoluta.

$$e_b = \sigma T^4 \quad [2]$$

Onde σ é uma constante de proporcionalidade, chamada de constante de Stefan-Boltzmann. Para as superfícies de corpos não ideais (que não emitem como os corpos negros), essa lei é modificada por fatores empíricos.

Os processos de condução e radiação podem ocorrer simultaneamente, mesmo em corpos sólidos. Entretanto, em muitos problemas de engenharia que envolve transferência de calor, um dos modos pode ser negligenciado em comparação ao outro, e uma aproximação bem razoável pode ser obtida ao considerar apenas um dos processos.

Uma das questões de transferência térmica na engenharia é a determinação da taxa de transferência de calor entre um fluido e uma superfície de contorno sólida. Como o movimento do fluido pode ser de caráter estacionário ou de fluxo laminar, o mecanismo da transferência de calor entre a parede e o fluido é a condução térmica. Em uma distância finita da parede até o fluxo principal, o mecanismo de transferência de calor através de um plano representado por linhas de fluxo também é o de condução térmica; isso é verdade para fluxos laminares ou turbulentos. Quando existe a movimentação turbulenta, temos a superposição entre condução e o movimento de pacotes de moléculas que se alternam em movimentos de ida e volta através do plano de linhas de fluxo. Em uma análise termodinâmica aplicada a qualquer instante de tempo em uma superfície de contorno fixa no espaço interna ao fluido, a quantidade de energia associada com o movimento aleatório é melhor designada pela propriedade termodinâmica *entalpia* (Widder 1975).

1.13 Condutividade Térmica

A magnitude da condutividade térmica (k) para os diversos materiais variam de valores próximos a zero em ambientes sob vácuo até cerca de $94,676 \times 10^3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para o cobre cristalino em baixas temperaturas. Do ponto de vista microscópico, a temperatura absoluta é proporcional à energia cinética média das moléculas, sendo a condução do calor é pela transmissão da energia das moléculas mais ativas, que se encontram em temperaturas maiores, para as menos ativas através de colisões sucessivas. Quanto maior o espaçamento entre as moléculas, menor a quantidade de colisões por região espacial no material, não sendo surpreendente o fato de que os gases conduzem calor de forma menos eficiente que os sólidos e líquidos, por exemplo.

A condutividade de sólidos cristalinos varia de modo quase recíproco com a sua temperatura absoluta, enquanto a condutividade de sólidos amorfos em geral aumenta com a temperatura. A estrutura dos materiais sólidos pode ser cristalina, amorfa, composta pela mistura de ambas ou ainda conter poros contendo ar ou outros gases. Devido às diferenças estruturais entre os sólidos, nota-se que alguns sólidos possuem valores altos para k , outros podem aumentar ou decrescer o valor de sua condutividade com o aumento da temperatura, e há ainda outros que possuem a curva condutividade *versus* temperatura com valores de máximos e mínimos. É esperado que corpos sólidos com muitos poros preenchidos por gás tenham menores valores de condutividade, ao passo que corpos sólidos mais densos e sem poros possuam valores maiores para a condutividade. Materiais metálicos cristalinos, por conterem elétrons livres que resultam em uma maior condutividade elétrica, acabam contribuindo também para aumentar a condutividade térmica do material. Em metais cristalinos puros, temos que a razão entre as condutividades térmica e elétrica é proporcional ao aumento da temperatura absoluta. A equação que expressa essa relação é uma equação de Lorentz modificada (Lorentz 1982), $(k/k_e) = 783 \cdot 10^{-9} T$, onde k é a condutividade térmica, k_e é a condutividade elétrica e T é a temperatura absoluta. Essa equação não é aplicável a materiais amorfos ou a ligas metálicas. A

condutividade térmica de ligas metálicas apresenta valores diferentes e podem ser menores que a condutividade de qualquer constituinte da liga.

Para qualquer material sólido, a condutividade térmica aumenta com a densidade e o conteúdo da mistura. Misturas, em particular, apresentam um problema diferente. Ao ser exposta a um gradiente de temperatura, o fluxo de calor migra para as regiões mais frias, modificando a condutividade térmica aparente e podendo até mesmo danificar o material ou as estruturas adjacentes.

A condutividade aparente de materiais fibrosos e pós geralmente alcançam valores mínimos quando a densidade aparente diminui. Em densidades muito baixas os espaços preenchidos pelos gases podem ser tão grandes que a convecção interna ajude a aumentar a taxa de transferência de calor. No interior desses materiais, a transferência por radiação também pode ser importante, modificando a condutividade térmica aparente dos mesmos. Se a transferência térmica pela radiação for significativa, a curva da condutividade térmica versus temperatura apresentará uma concavidade acentuada para cima.

O conhecimento da condutividade térmica de determinado material é importante para estabelecer um modelo de transferência de calor em um corpo. Sua determinação é de relativa simplicidade e fornece uma informação detalhada sobre as propriedades térmicas do material (F. P. DeWitt 1996).

1.14 A equação do Calor

No estudo do calor, podemos representar o modelo físico real ao considerar o calor como um “fluido” que pode percorrer a matéria, tendo liberdade para fluir de uma região para outra. A quantidade de fluido presente pode ser medida em alguma unidade, como a caloria (cal) ou joules (J). A evidência de sua presença em um determinado corpo é a temperatura que o mesmo se apresenta, de modo que, quanto maior a quantidade de calor presente, maior será também a temperatura nesse mesmo corpo. Nota-se também que o calor pode fluir de um local de maior temperatura para um de menor temperatura. A temperatura, entretanto, pode ser

medida diretamente (com o auxílio de um termômetro, por exemplo), ao passo que a quantidade de calor presente pode ser medida apenas indiretamente. A unidade de calor é então dada pela seguinte definição (Widder 1975):

“Uma unidade de calor é a quantidade necessária para elevar a temperatura de uma unidade de massa de água em uma unidade de temperatura”

Essa definição assume um comportamento sempre constante do calor, implicando que o aumento de temperatura provocado por uma dada quantidade de calor é independente da temperatura inicial. Experimentalmente, determina-se que essa definição é aproximadamente verdadeira, apesar de que em qualquer modelo que se emprega essa definição, calculando apenas uma aproximação das condições físicas do mesmo.

Há ainda dois postulados sobre a natureza do calor, os quais são baseados nas evidências experimentais dos mesmos. São eles:

Primeiro Postulado (Absorção): O acréscimo na quantidade de calor ΔQ em um material é diretamente proporcional à massa m do material e ao acréscimo na temperatura ΔT :

$$\Delta Q = c_p m \Delta T \quad [3]$$

Onde c_p é a constante de proporcionalidade a qual se assume depender exclusivamente do material empregado. É usualmente denominada “*calor específico*” do material.

Segundo Postulado (Condução): Considerando uma barra reta de um material homogêneo, com os lados isolados, um comprimento axial Δx e uma seção transversal constante A . E se os terminais da barra estiverem em uma constante diferença de temperatura ΔT , a temperatura ao longo da barra terá uma variação de modo linear, e a quantidade de fluxo térmico dependerá da taxa de mudança de temperatura $\Delta T / \Delta x$. Portanto, a quantidade ΔQ é diretamente proporcional à área A , à taxa $\Delta T / \Delta x$, e a Δt , que representa a duração temporal considerada.

$$\Delta Q = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta t \quad [4]$$

Onde k é a condutividade térmica do material, e o fluxo se propaga na direção crescente de x , com $\Delta T / \Delta x < 0$. Se o aumento na temperatura em uma dada porção de matéria de massa m for uma função do tempo, do primeiro postulado segue que:

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial t} \right|_{t_0} = c_p m \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{t_0} \quad [5]$$

Ou seja, com a taxa de aumento instantâneo, no tempo t_0 , a quantidade de calor no segmento é proporcional à taxa de aumento da temperatura no mesmo.

Se a temperatura na barra for também uma função da distancia x no intervalo, o segundo postulado mostra que, para um determinado instante t_0

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial t} \right|_{t_0} = -kA \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{t_0} \quad [6]$$

Isto é, a taxa de fluxo através da superfície $x = x_0$ é proporcional ao gradiente de temperatura neste ponto. Como dito anteriormente, a direção do fluxo dependerá do sinal de $\partial T / \partial x$.

A equação do calor em duas dimensões é a seguinte equação diferencial parcial

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad [7]$$

Sua generalização para um maior número de dimensões é a seguinte:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{\partial^2 T}{\partial x_n^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad [8]$$

Esta equação tem aplicações em alguns ramos da ciência, sendo seu emprego de maior relevância no estudo dos fenômenos térmicos, o qual é foco deste trabalho.

Para se desenvolver a equação, considere uma barra homogênea com densidade uniforme ρ posicionada sobre um eixo axial. Denota-se a temperatura em um ponto x da barra em um tempo t por $T(x, t)$. Pode se mostrar que $T(x, t)$ precisa satisfazer a equação (7) se os dois postulados anteriormente citados forem satisfeitos.

Em um segmento isolado da barra entre dois pontos x e $x + \Delta x$, podemos afirmar, dada a condição explícita pela equação [6], que a taxa de absorção $(\partial Q/\partial t)(x, t_0)$ em um dado ponto x e no tempo t_0 é proporcional a $(\partial T/\partial t)(x, t_0)$. O valor médio desta última função no segmento ocorrerá em algum ponto interior $x_0 + \theta\Delta x$, então a taxa de absorção do calor no segmento completo será:

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial t} \right|_{t=t_0} = c_p \rho \Delta x A \frac{\partial T}{\partial t}(x_0 + \theta\Delta x, t_0), \quad 0 < \theta < 1 \quad [9]$$

Pelo postulado da condução pode-se expressar esta taxa de outra maneira, assumindo que a quantidade de calor absorvida precisa continuar fluindo. Da equação [9], segue que a taxa com a qual o calor entra no segmento no tempo t_0 , através da superfície $x = x_0$ é:

$$-kA \frac{\partial T}{\partial t}(x_0, t_0) \quad [10]$$

Enquanto a taxa de calor que está saindo de $x = x_0 + \Delta x$ é:

$$-kA \frac{\partial T}{\partial t}(x_0 + \Delta x, t_0) \quad [11]$$

A taxa de acumulação de calor então será:

$$kA \left[\frac{\partial T}{\partial x}(x_0 + \Delta x, t_0) - \frac{\partial T}{\partial x}(x_0, t_0) \right] = kA \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x_0 + \theta'\Delta x, t_0)\Delta x \quad [12]$$

Onde se fez uso da média, θ' , sendo este parâmetro um número ajustável entre 0 e 1. A partir das equações [11] e [12] e permitindo o parâmetro Δx se aproximar de zero, obtendo:

$$kA \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x_0, t_0) = c_p \rho A \frac{\partial T}{\partial t}(x_0, t_0) \quad [13]$$

A constante $a = k/(c_p\rho)$ é também chamada de condutividade termométrica ou difusividade térmica. Ao empregá-la, a equação [13] se torna:

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x_0, t_0) = \frac{\partial T}{\partial t} \quad [14]$$

Ao se modificar essa equação para uma nova variável de tempo, $t' = at$, a equação [14] se reduz à equação [7], e assume-se que ambas estão na mesma forma. Portanto, ao se obter uma solução para a primeira equação, têm-se também a solução para esta última. Este resultado pode ser tomado como um teorema:

Teorema 1: A temperatura $T(x, t)$ em um determinado ponto da coordenada x e no tempo t de uma barra isolada homogênea satisfaz a equação:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c_p\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad [15]$$

Onde k é a condutividade, c_p é o calor específico, ρ é a densidade, e a é a difusividade térmica da barra.

O postulado da absorção não envolve a quantidade absoluta de calor contida no corpo, mas a taxa de modificação nessa quantidade. Normalmente, consideramos a quantidade presente considerando o acréscimo a partir da quantidade existente em 0 K (E. R. G. Eckert 1979). Para uma determinada distribuição de temperatura $T(x, t)$, podemos calcular a integração da quantidade total de calor em um segmento (a, b) . Em um instante t_0 , o aumento na temperatura a partir do zero no ponto x_0 é $T(x_0, t_0)$. Pelo primeiro postulado, a quantidade total de calor no segmento (a, b) no tempo t_0 é:

$$Q(t_0) = c_p\rho \int_a^b T(x, t_0) dx \quad [16]$$

A equação do calor é um caso especial da seguinte equação diferencial parcial de segunda ordem:

$$L[u] = A \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + B \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} + C \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + D \frac{\partial u}{\partial x} + E \frac{\partial u}{\partial t} + Fu = 0 \quad [17]$$

Onde os coeficientes podem ser funções de x e/ou t , mas não de u . A equação pode ser classificada nos tipos a seguir:

$$B^2 - 4AC < 0 \text{ (elíptico): } \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \text{ (Equação de Laplace)} \quad [18.a]$$

$$B^2 - 4AC > 0 \text{ (hiperbólico): } \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \text{ (Equação de Ondas)} \quad [18.b]$$

$$B^2 - 4AC = 0 \text{ (parabólico): } \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \text{ (Equação do Calor)} \quad [18.c]$$

Nos parênteses estão as indicações do tipo mais ilustrativo das aplicações dos tipos. Tais denominações são denotadas da geometria analítica, da qual a analogia da curva cônica generalizada com a equação [17] é bastante explícita. Sendo a equação do calor um caso bastante específico da equação generalizada, não podemos considerar as soluções mais abrangentes. Baseando-nos nesse ponto, buscamos soluções para a equação [17] que são definidas pelas curvas características da seguinte equação diferencial:

$$A dt^2 - B dx dt + C dx^2 = 0 \quad [19]$$

Estas curvas são importantes pelo papel que desempenham na solução de problemas de condição de contorno para a equação [17]. O problema denominado como “problema de Cauchy” consiste na determinação de uma solução $u(x, t)$ da equação [17] de modo que:

$$u(x, t) = \varphi(x, t), \quad u_x(x, t) = \psi(x, t) \quad [20]$$

para as funções arbitrárias φ e ψ e também para algumas curvas arbitrárias $\omega(x, t) = 0$. Um teorema generalizado para a existência de uma solução mostra que pode ser possível a solução mesmo que essa última curva não seja uma curva característica. Para a equação de calor $A = 1, B = C = 0$, a equação [19] se reduz a

$dt^2 = 0$. Ou seja, qualquer linha paralela ao eixo axial é uma característica. Por conta disso, não se obtêm uma solução $u(x, t)$ da equação de calor que satisfaça, simultaneamente:

$$u(x, 0) = \varphi(x), \quad u_x(x, 0) = \psi(x) \quad [21]$$

para quaisquer funções arbitrárias $\varphi(x)$ e $\psi(x)$, uma vez que a linha $t = 0$ é uma característica. De fato, pode-se mostrar que apenas a primeira das equações em [21] é normalmente suficiente para determinar a solução de uma equação do calor. Para o caso de um problema de condição de contorno envolvendo apenas uma única função arbitrária em uma característica, o termo “problema de Cauchy” é o empregado de modo usual, e pode ser referido como a seguir:

Problema de Cauchy: Encontre $u(x, t)$ que satisfaça $u_{xx} = u_t$ tal que:

$$\begin{aligned} A. \quad & u(x, 0) = \varphi(x), \quad \text{ou} \\ B. \quad & u(0, t) = \varphi(t), u_x(0, t) = \psi(t) \end{aligned} \quad [22]$$

No caso A, a curva que descreve a fronteira é a característica $t = 0$; no caso B temos a não-característica $x = 0$. Certamente, podem existir outras curvas para a descrição de fronteiras que serão necessárias para casos mais particulares, embora as duas acima representadas sejam as mais comuns, na prática.

Na teoria geral, é muito útil definir uma equação adjunta à equação [17]:

$$L^*[u] = \frac{\partial^2}{\partial x^2}(Au) + \frac{\partial^2}{\partial x \partial t}(Bu) + \frac{\partial^2}{\partial t^2}(Cu) - \frac{\partial}{\partial x}(Du) - \frac{\partial}{\partial t}(Eu) + Fu = 0 \quad [23]$$

Esta equação é especialmente aplicada no clássico “teorema de Green”, o qual não será necessário apresentá-lo aqui em sua completa generalidade. Para a equação

$$L[u] = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial t}, \quad L^*[u] = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial u}{\partial t} \quad [24]$$

Seja R o seguinte retângulo cujos lados são paralelos aos eixos:

$$R = \{(x, t) | a \leq x \leq b, c \leq t \leq d\} \quad [25]$$

Fazendo a notação dessa fronteira por Γ . A partir dessa formulação, podemos agora obter o teorema de Green.

Teorema de Green: sejam $u(x, t)$, $v(x, t) \in C^2$ em R

Tomando essas proposições como verdadeiras, segue que:

$$\Rightarrow \iint_R (vL[u] - uL^*[v]) dxdt = \int_{\Gamma} uv dx + (vu_x - uv_x)dt \quad [26]$$

A integração dessa integral de linha é realizada no sentido anti-horário sobre a fronteira Γ do retângulo R . A notação da hipótese acima indica que u e v são contínuas em suas derivadas de ordem 1 e 2 internamente e na fronteira de R . Para provar esse teorema, recorreremos à relação familiar:

$$\iint_R (Q_x - P_t) dxdt = \int_{\Gamma} Pdx + Qdt \quad [27]$$

Onde

$$P = uv, \quad Q = vu_x - uv_x \quad [28]$$

Então:

$$Q_x - P_t = v(u_{xx} - u_t) - u(v_{xx} + v_t) = vL[u] - uL^*[v] \quad [29]$$

De modo que a equação [29] reduz para a equação [26]. O teorema pode ser estendido para qualquer região R cujas fronteiras sejam pertinentes à Γ , válido para a equação [27]. A equação [26] é a comumente referida como **equação de Green**. Este teorema pode ser aplicado para solucionar a equação de calor ou suas adjuntas.

1.15 Soluções da Equação de Calor

Algumas das soluções mais importantes e recorrentes da equação de calor são as listadas a seguir:

Soluções Exponenciais: Se existirem constantes α e β escolhidas de modo que $\exp(\alpha x + \beta t)$ seja uma solução da equação de calor, com $\beta = \alpha^2$, então têm-se uma família de soluções:

$$u(x, t) = e^{\alpha x + \alpha^2 t} \quad [30]$$

Desde que α possa ser um parâmetro real ou complexo, as funções

$$e^{-\alpha^2 t} \cos \alpha x, \quad e^{-\alpha^2 t} \sin \alpha x, \quad e^{\alpha^2 t} \cosh \alpha x, \quad e^{\alpha^2 t} \sinh \alpha x \quad [31]$$

Também são soluções da equação.

Soluções Polinomiais: Definem-se como polinômios de grau n os coeficientes de $z^n/n!$ na seguinte expansão:

$$e^{zx+z^2t} = \sum_{n=0}^{\infty} v_n(x, t) \frac{z^n}{n!} \quad [32]$$

Como a exponencial à direita pertence ao caso da solução exponencial anterior, esperamos que os polinômios $v_n(x, t)$ também sejam soluções. Podemos mostrar ao diferenciar a equação [32] em respeito a x e t , que:

$$ze^{zx+z^2t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} v_n(x, t) \frac{z^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} v_n(x, t) \frac{z^{n+1}}{n!} \quad [33. a]$$

$$z^2 e^{zx+z^2t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} v_n(x, t) \frac{z^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} v_n(x, t) \frac{z^{n+2}}{n!} \quad [33. b]$$

Comparando esses coeficientes:

$$\frac{\partial}{\partial x} v_n(x, t) = n v_{n-1}(x, t), \quad n = 1, 2, \dots \quad [34. a]$$

$$\frac{\partial}{\partial t} v_n(x, t) = n(n-1) v_{n-2}(x, t) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} v_n(x, t), \quad n = 2, 3, \dots \quad [34. b]$$

Por inspeção, nota-se que $v_0 = 1$ e $v_1 = x$ também satisfazem a equação do calor, de modo que todos os polinômios dessa família são soluções.

Uma forma de obtermos expressões explícitas para v_n é através do uso da regra de Cauchy para séries de potências em multiplicação:

$$e^{zt} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n, \quad a_n = \frac{t^n}{n!};$$

$$e^{z^2 t} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n z^n, \quad b_{2n} = \frac{t^n}{n!}, \quad b_{2n+1} = 0;$$

$$e^{zx+z^2 t} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n, \quad c_n = \sum_{k=0}^n a_k b_{n-k};$$

Enquanto

$$v_n(x, t) = n! c_n = n! \sum_{k=0}^{[n/2]} \frac{t^k}{k!} \frac{x^{n-2k}}{(n-2k)!}$$

Onde $[n/2]$ indica o maior inteiro $\leq n/2$.

1.16 Método dos Elementos Finitos

Devido à complexidade do mundo em que vivemos, tentar compreender os sistemas físicos que compõe a natureza através de uma única operação (em termos matemáticos) torna-se uma tarefa demasiadamente árdua. Uma alternativa é a subdivisão de um sistema mais complexo em sistemas ou elementos menores, cujo comportamento dos fenômenos em estudo seja prontamente conhecido, e a posterior reconstrução do sistema original após a solução ser determinada para os elementos constituintes (Zienkiewicz e Morgan. 1983).

Para diversos casos, um modelo adequado pode ser obtido ao se utilizar um número finito de elementos bem definidos. Essa classe de problemas é denominada discreta. Em outros, entretanto, as divisões em subsistemas são feitas indefinidamente, de tal forma que sua solução remete a problemas de ordem infinitesimal, sendo solucionados através de equações diferenciais ou sistemas equivalentes com inúmeros elementos. Tais problemas são denominados de contínuos.

Através dos computadores, problemas discretos podem ser resolvidos prontamente, mesmo com um grande número de elementos. Entretanto, como a capacidade dos computadores é finita, problemas contínuos podem ser resolvidos de modo exato apenas por manipulação matemática. As técnicas matemáticas de solução direta normalmente limitam-se à solução de situações e sistemas simplificados.

Para solucionar problemas que exigem esse tipo mais realístico de abordagem, vários métodos de discretização foram desenvolvidos. Todos envolvem aproximações as quais, normalmente, aproximam tanto quanto desejado, da verdadeira solução contínua conforme aumentam o número de variáveis discretas.

Os desenvolvimentos dos métodos de aproximação tiveram diferentes abordagens por matemáticos e engenheiros (Allen 1956) (Argyris 1960). Os primeiros métodos desenvolvidos por matemáticos envolvem técnicas aplicáveis diretamente às equações diferenciais, como as técnicas de diferenças finitas, vários métodos de

procedimentos de pesos residuais e técnicas aproximativas de determinação de condições estacionárias usando funcionais propriamente definidos. Os engenheiros, por sua vez, desenvolveram métodos um pouco mais intuitivos, criando uma analogia entre elementos discretos reais e porções finitas de um domínio contínuo (Southwell 1946). Por exemplo, no campo da mecânica dos sólidos, McHenry, (Henry 1943) Hrenickoff (Hrenikoff 1941) e Newmark (Newmark 1949) mostraram que soluções razoáveis em problemas de sólidos elásticos contínuos podem ser obtidas ao substituir pequenas porções do contínuo por simples barras elásticas. No mesmo contexto, Argyris e Turner *et al* (Argyris 1960). mostraram que uma direta, mas não menos intuitiva, substituição de propriedades pode ser feita de modo muito mais direta ao considerar pequenas partes ou elementos de um contínuo se comportando de maneira simplificada.

É do ponto de vista da “analogia direta” da engenharia que nasceu o termo “elementos finitos”. Clough (Clough 1960) aparentemente foi o primeiro a usar o termo, que implica no uso direto de uma metodologia padrão aplicada a sistemas discretos. Tanto conceitualmente quanto computacionalmente, esse ponto de vista é de grande importância. No caso conceitual, representa um maior entendimento sobre o caso, e no segundo item, representa o uso de uma aproximação unificada para a variedade de problemas e o desenvolvimento de técnicas padrões para os procedimentos computacionais.

Desde a década de 60 obteve-se progresso na área, e nos dias atuais as aproximações puramente matemáticas e as “analogias” estão conciliadas. O método é hoje visto como um procedimento de discretização generalizada de problemas contínuos apoiado em definições e demonstrações matemáticas.

Na análise de problemas de natureza discreta, uma metodologia padrão se desenvolveu ao longo dos anos. Na engenharia civil, por exemplo, ao lidar com estruturas, primeiramente se calculam relações de força-deslocamento para cada elemento da estrutura e então se agrupa o conjunto geral seguindo procedimentos bem definidos ao estabelecer um equilíbrio local a cada “nó” ou ponto de conexão da estrutura (Azevedo 2003). Dessa forma, podem-se resolver equações que determinem

os deslocamentos não-conhecidos. De maneira semelhante, na engenharia elétrica ou hidráulica, ao lidar com uma rede de componentes elétricos (resistores, capacitores...) ou condutos hidráulicos, primeiro se estabelece uma relação entre as correntes (fluxos) e potenciais para elementos individuais e então se procede ao sistema completo, assegurando a continuidade dos fluxos.

Em cada análise, segue um modelo padronizado o qual é universalmente adaptado para sistemas discretos. É possível definir um sistema discreto padrão, cujos resultados podem ser aplicados em diversos casos.

Generalização dos conceitos de Elementos Finitos

A maioria dos problemas contínuos que demandam solução se apresenta na forma de equações diferenciais com condições de contorno a serem impostas a funções desconhecidas (Taylor 1994). Colocando o problema a ser resolvido em termos gerais, se vê que para determinar uma função desconhecida u que satisfaz um conjunto de equações diferenciais

$$A(u) = \begin{Bmatrix} A_1(u) \\ A_2(u) \\ \vdots \end{Bmatrix} = 0 \quad B(u) = 0 \quad [35]$$

Em um determinado domínio Ω (volume, área, etc.), juntamente com um conjunto de condições de contorno

$$B(u) = \begin{Bmatrix} B_1(u) \\ B_2(u) \\ \vdots \end{Bmatrix} = 0 \quad [36]$$

Nas fronteiras Γ do domínio.

Figura 3 - Problemas com Domínio Ω e Contorno Γ

A função vista pode ser uma quantidade escalar, ou pode representar um vetor de muitas variáveis. De modo idêntico, as equações diferenciais podem ser apenas uma ou um conjunto de equações simultâneas. O método dos elementos finitos, sendo um método aproximativo, busca soluções da forma

$$u \approx \hat{u} = \sum_i^n N_i a_i = Na \quad [37]$$

Onde N_i são funções de forma descritas em termos de variáveis independentes (como as coordenadas x, y , etc.) e todos ou a maioria dos parâmetros a_i são desconhecidos.

Nota-se que: (a) as funções de forma são definidas localmente para elementos ou subdomínios e (b) as propriedades de sistemas discretos serão recobradas se as equações aproximativas estiverem em uma forma integral.

Assim, formula-se a equação de modo que os parâmetros desconhecidos a_i possam ser obtidos em uma forma integral

$$\int_{\Omega} G_j(\hat{u})d\Omega + \int_{\Gamma} g_j(\hat{u}) d\Gamma = 0 \quad j = 1 \text{ até } n \quad [38]$$

Nos quais G_j e g_j descrevem funções conhecidas ou operadores.

Estas formas integrais permitirão que as funções obtidas elemento a elemento em um conjunto possam fazer uso dos procedimentos padrão para sistemas discretos. Providenciando que as funções G_j e g_j sejam integráveis:

$$\int_{\Omega} G_j(\hat{u})d\Omega + \int_{\Gamma} g_j(\hat{u}) d\Gamma = \sum_{e=1}^m \left(\int_{\Omega_e} G_j(\hat{u})d\Omega + \int_{\Gamma_e} g_j(\hat{u}) d\Gamma \right) \quad [39]$$

onde Ω_e é o domínio de cada elemento e Γ_e é uma parte de sua fronteira.

Dois processos distintos são aplicáveis para a obtenção da aproximação na forma integral (Azevedo 2003). O primeiro é o método de pesos residuais (também conhecido como método de Garlekin), e o segundo é a determinação dos funcionais variacionais para os quais a condição estacionária é prevista.

Se as equações diferenciais são lineares, ou seja, pudermos escrever as equações [35] e [36] na forma

$$A(u) = Lu + p = 0 \quad em \Omega \quad [40.1]$$

$$B(u) = Mu + t = 0 \quad em \Gamma \quad [40.2]$$

Então as equações do sistema aproximativo resultam em uma serie de equações lineares (Schinipke e Rice. 1985) da forma

$$Ka + f = 0 \quad [41]$$

Com

$$K_{ij} = \sum_{e=1}^m K_{ij}^e \quad f_i = \sum_{e=1}^m f_i^e \quad [42]$$

Como um primeiro exemplo, consideremos o caso da equação da condução de calor bidimensional em regime estacionário (Tay e Davis. 1971):

$$A(\phi) = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + Q = 0$$

$$B(\phi) = \phi - \bar{\phi} = 0 \quad em \Gamma_\phi \quad [43]$$

$$= k \frac{\partial \phi}{\partial n} - \bar{q} = 0 \quad em \Gamma_q$$

Onde $\phi \equiv u$ (com n indicando a direção normal a Γ) indica a temperatura, k representa a condutividade térmica, e $\bar{\phi}$ e $\bar{q}$ são valores que descrevem a temperatura e o fluxo de calor nas fronteiras.

No problema acima, k e Q podem ser funções da posição e, se o problema for não-linear, de ϕ e suas derivadas.

Outro sistema de equações capaz de representar esse problema é o seguinte:

$$A(u) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x} (k q_x) + \frac{\partial}{\partial y} (k q_y) + Q \\ q_x - \frac{\partial u}{\partial x} \\ q_{yx} - \frac{\partial \phi}{\partial y} \end{array} \right\} = 0 \quad em \Omega \quad [44]$$

$$B(u) = \phi - \bar{\phi} = 0 \quad em \Gamma_\phi$$

$$= q_n - \bar{q} \quad em \Gamma_q$$

Onde q_n é o fluxo normal em relação à fronteira.

Neste caso, a função vetorial desconhecida u corresponde ao conjunto

$$u = \begin{Bmatrix} \phi \\ q_x \\ q_y \end{Bmatrix}$$

O problema posto nesses termos é denominado como *formulação mista*. Nesse tipo de problemas o número de variáveis desconhecidas pode ser reduzido nas equações de governo através de operações algébricas, ainda permitindo a sua solução (pode-se obter a equação [43] a partir da [44], eliminando q_x e q_y). Em equações em que este procedimento não se aplica, dizemos que o problema possui *formulação irreduzível*.

1.17 Métodos de Resíduos Ponderados

Formulação integral ou “fraca” das equações diferenciais equivalentes

Como o conjunto de equações diferenciais [35] deve ser igual a zero em cada ponto do domínio Ω , segue que:

$$\int v^T A(u) d\Omega \equiv \int [v_1 A_1(u) + v_2 A_2(u) + \dots] d\Omega \quad [45]$$

Onde

$$v = \begin{Bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \end{Bmatrix} \quad [46]$$

é um conjunto de funções arbitrárias em número igual ao número de equações (ou componentes de u).

A demonstração é, no entanto, robusta (Finlayson 1972). Podemos notar que, se a equação [45] é satisfeita para todo v , então as equações diferenciais [35] devem ser satisfeitas em todos os pontos do domínio. A prova decorre se considerarmos a

possibilidade de que $A(u) \neq 0$ em qualquer parte do domínio ou ponto. Imediatamente, uma função v pode ser encontrada de modo que a integral [45] seja não-nula, demonstrando a hipótese.

Se as condições de contorno [44] precisam ser simultaneamente satisfeitas, podemos então assegurar essa satisfação através da escolha de uma função $\hat{u}$ ou requisito que:

$$\int_{\Gamma} v^T B(u) d\Gamma \equiv \int_{\Gamma} [v_1 B_1(u) + v_2 B_2(u) + \dots] d\Gamma = 0 \quad [46]$$

Para quaisquer conjunto de funções $\mathbf{v}$.

Portanto, para ambas as integrais:

$$\int_{\Omega} \mathbf{v}^T A(u) d\Omega + \int_{\Gamma} \bar{\mathbf{v}}^T B(u) d\Gamma = 0 \quad [47]$$

É necessário que sejam satisfeitas para todos os $\mathbf{v}$ e $\bar{\mathbf{v}}$, o que equivale à satisfação das equações diferenciais [35] e as suas condições de contorno [36].

Figura 4 - Diferenciação de uma função com descontinuidade

Na discussão anterior fica implícito que as integrais na equação [47] podem ser calculadas. Isto impõe certas restrições nas possíveis famílias de funções que $\mathbf{v}$ e $\mathbf{u}$ podem assumir. Em geral, procura-se evitar funções que possam resultar em algum termo infinito nas integrais.

Para as equações [46] nos limitamos então à escolha de $\mathbf{v}$ e $\bar{\mathbf{v}}$ a funções com valores finitos, sem comprometer a validade das deduções anteriores.

Quais as restrições que precisam ser impostas às funções $u_1, u_2, \dots$? A resposta depende da ordem de diferenciação das equações $A(u)$ (ou de $B(u)$). Consideremos,

por exemplo, uma função u que é contínua, mas que possui um ponto de curvatura descontínua na direção x . Imaginemos que essa descontinuidade possa ser substituída por uma variável contínua em uma pequena distância Δx e estudamos o comportamento de suas derivadas. Nota-se que ainda que a primeira derivada não seja definida, ela pode ser integrada, embora sua segunda derivada divirja. Neste exemplo, a função u servirá apenas se a primeira derivada for utilizada na equação diferencial. Tal função é dita **contínua do tipo C_0** .

De modo semelhante, pode-se determinar que para derivadas de enésima ordem que ocorrem em quaisquer termos das funções A ou B , a função u deve ser de tal forma que suas derivadas de ordem $n - 1$ sejam contínuas.

Em muitos casos, é possível realizar a integração por partes na equação [47] e substituir por uma forma alternativa do tipo

$$\int_{\Omega} C(v)^T D(u) d\Omega + \int_{\Gamma} E(\bar{v})^T F(u) d\Gamma = 0 \quad [48]$$

Neste caso, os operadores de C a F contém derivadas de ordem inferior das que aparecem em A e B . Agora, uma ordem inferior de continuidade é necessária para a escolha da função u em detrimento de uma continuidade de ordens superiores em v e $\bar{v}$.

O problema formulado dessa maneira se torna mais “permissível”, que os problemas formulados anteriormente pelas equações [35] e [36]. Esta nova formulação é denominada de “forma fraca” dessas equações. É, entretanto, uma surpresa que as “formas fracas” sejam mais realistas fisicamente que as equações diferenciais originais, que necessitam de um comportamento “excessivamente suave” de suas funções.

As formulações integrais das equações [47] e [48] são as bases das aproximações de elementos finitos, como podemos notar a partir do exemplo seguinte.

1.18 Forma Fraca da Equação de Condução de calor – Condições de Contorno Forçadas e Naturais

Consideremos agora a forma integral da equação [43]. Podemos então escrever a equação [47] como

$$\int_{\Omega} v \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + Q \right] dx dy + \int_{\Gamma_q} \bar{v} \left[k \frac{\partial \phi}{\partial n} - \bar{q} \right] d\Gamma = 0 \quad [49]$$

Note que v e $\bar{v}$ são funções escalares e presumimos que uma das condições de contorno, a saber:

$$\phi - \bar{\phi} = 0$$

está automaticamente satisfeita pela escolha das funções ϕ .

A equação [49] pode ser integrada por partes para obter uma forma fraca similar à equação [48]. Podemos então fazer uso da formula geral para a integração (fórmula de Green), a qual pode ser útil em muitas ocasiões, a saber (Donea e Giuliani. 1980):

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} v \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx dy &\equiv - \int_{\Omega} \frac{\partial v}{\partial x} \left(k \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx dy + \oint_{\Gamma} v \left(k \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) n_x d\Gamma \\ \int_{\Omega} v \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dx dy &\equiv - \int_{\Omega} \frac{\partial v}{\partial y} \left(k \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dx dy + \oint_{\Gamma} v \left(k \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) n_y d\Gamma \end{aligned} \quad [50]$$

Temos então, no lugar da equação [49]:

$$\begin{aligned} - \int_{\Omega} \left(\frac{\partial v}{\partial x} k \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} k \frac{\partial \phi}{\partial y} - Q_v \right) dx dy \\ + \oint_{\Gamma} v k \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} n_x + \frac{\partial \phi}{\partial y} n_y \right) d\Gamma + \oint_{\Gamma_q} \bar{v} \left[k \frac{\partial \phi}{\partial n} - \bar{q} \right] d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad [51]$$

Note que as derivadas ao longo da normal (em relação à fronteira do sistema) são dadas por:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n} \equiv \frac{\partial \phi}{\partial x} \mathbf{n}_x + \frac{\partial \phi}{\partial y} \mathbf{n}_y \quad [52]$$

Ainda, pode-se fazer

$$v = -\bar{v} \quad [53]$$

Sem perder em generalização (pois ambas as funções são arbitrárias) pode-se escrever a equação [51] como:

$$\int_{\Omega} \nabla^T v k \nabla \phi d\Omega - \int_{\Omega} v Q d\Omega - \int_{\Gamma_q} v \bar{q} d\Gamma - \int_{\Gamma_{\phi}} v k \frac{\partial \phi}{\partial x} d\Gamma = 0 \quad [54]$$

Onde o operador ∇ é, simplesmente:

$$\nabla = \left\{ \begin{array}{c} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{array} \right\}$$

Nota-se que:

(a) A variável ϕ desapareceu das integrais ao longo das fronteiras Γ_q e a condição de contorno

$$B(\phi) = k \frac{\partial \phi}{\partial n} - \bar{q} = 0$$

nessa fronteira é automaticamente satisfeita – como uma condição denominada de *condição de contorno natural*.

(b) Se a escolha de ϕ é restrita de forma a satisfazer as *condições de contorno forçadas*, $\phi - \bar{\phi} = 0$, pode-se omitir o último termo da equação [54] ao restringir a escolha de v a funções que resultem em $v = 0$ em Γ_{ϕ} .

A forma da equação [54] é a forma fraca da equação de condução de calor equivalente a equação [48]. Ela admite descontinuidade em coeficientes de condutividade k e a temperatura ϕ que apresentem descontinuidade em suas

primeiras derivadas – uma possibilidade real que não é admitida na forma diferencial original.

1.19 Aproximações para Formulações Integrais: O Método de Resíduos Ponderados de Garlekin

Se as funções desconhecidas u são aproximadas pela expansão [37], ou seja:

$$u \approx \hat{u} = \sum_1^r N_i a_i = Na$$

É então impossível satisfazer ambas as equações diferenciais e as condições de contorno em um caso geral. As formulações integrais das equações [47] e [48] permitem uma aproximação se, ao invés de qualquer função v pode-se determinar um conjunto de funções prescritas:

$$v = w_j \quad \bar{v} = \bar{w}_j \quad j = 1 \text{ a } n \quad [55]$$

Onde n é o número de parâmetros desconhecidos a_i , com $n \leq r$.

As equações [47] e [48] resultam em um conjunto de equações ordinárias cujos parâmetros a podem ser determinados pela equação [47], como o seguinte conjunto:

$$\int_{\Omega} w_j^T A(Na) d\Omega + \int_{\Gamma} \bar{w}_j^T B(Na) d\Gamma = 0 \quad j = 1 \text{ a } n \quad [56]$$

Ou, da equação [48]:

$$\int_{\Omega} C(w_j)^T D(Na) d\Omega + \int_{\Gamma} E(\bar{w}_j)^T F(Na) d\Gamma = 0 \quad j = 1 \text{ a } n$$

Se notarmos que $A(Na)$ representa o resíduo ou o erro residual obtido pela substituição da aproximação nas equações diferenciais (e $B(Na)$, o resíduo das condições de contorno), então a equação [56] é uma integral ponderada de tais resíduos. A aproximação pode então ser referida como o método de resíduos ponderados.

Em um sentido clássico, esse método foi inicialmente descrito por Crandall (Crandall 1956), que apontou as varias formas usadas desde o final do século XIX. Uma exposição mais completa do método foi descrito por Finlayson (A. 1972). De modo geral, quase qualquer conjunto de funções independentes w_j podem ser usadas para o propósito de ponderação e, de acordo com a escolha da função, um nome distinto pode ser adicionado a cada processo. Dentre as diversas escolhas mais comuns, temos:

a) Colocações Pontuais: $w_j = \delta_j$, onde δ_j é tal que para cada $x \neq x_j; y \neq y_j$, $w_j = 0$ mas $\int_{\Omega} w_j d\Omega = I$ (matriz unitária). Este procedimento é equivalente a simplesmente fazer os resíduos nulos nos n pontos do domínio, e a integração é “nominal”

b) Colocações em Subdomínios: $w_j = I$ em Ω_j e zero em qualquer outro local. Isto essencialmente faz a integral de erro zero em um subdomínio específico do domínio.

c) O Método de Garlekin (Bubnov-Garlekin) (Ilinca e Héty. 2002): $w_j = N_j$. Neste caso, simplesmente se usa a função de forma original (ou de base) como ponderação. Este método leva freqüentemente (mas não necessariamente sempre) a matrizes simétricas, tornando-o um método de particular utilidade.

O nome de “resíduos ponderados” é anterior ao “método dos elementos finitos”. O ultimo utiliza funções localmente baseados (elementos) na expansão da equação [37], mas os procedimentos gerais são idênticos. Conforme os processos sempre levam a equações que, sendo na forma integral, podem ser obtidos pela somatória das contribuições de vários subdomínios, abrangemos então todos os métodos de aproximações sob o nome de método de elementos finitos generalizado.

Na literatura matemática, os nomes de Petrov-Garlekin são associados ao uso de funções de ponderação tais que $w_j \neq N_j$ (as funções de ponderação sejam distintas das funções de forma). É importante lembrar que os métodos conhecidos de diferenças finitas é um caso particular de formulação com funções de base localmente definidas, existindo outras formulações (Codina 1998).

2. Metodologia

2.1 Redução Magnesiotérmica para produção de Urânio Metálico

Para o desenvolvimento desse estudo, a seguinte seqüência metodológica foi empregada:

(1) acompanhamento dos procedimentos de redução magnesiotérmica realizados no âmbito de produção do Centro de Combustível Nuclear do IPEN;

(2) coleta de dados provenientes das reduções e da operação rotineira do processo de redução;

(3) Realização de medidas de propriedades e padrões de aquecimento do forno empregado na redução;

(4) elaboração do projeto do modelo computacional e a alimentação de dados no contexto das condições de contorno pertinentes à esse modelo;

(5) execução de simulações para reproduzir as condições térmicas em que ocorrem as reduções;

(6) validação do modelo usando resultados reais das reduções magnesiotérmicas.

(a)

(b)

Figura 5-(a) Béqueres contendo as quantidades de UF_4 e Mg para composição de uma aliquota da carga no cadinho. (b) Aliquota já colocada em camada no interior do cadinho.

2.2 O Processo IPEN de Redução Magnesiotérmica

Ao se receber o UF_4 , provindo do laboratório químico do centro (CCN/IPEN) (DURAZZO RERTR 2007) onde houve a redução do UF_6 a UF_4 (Carvalho, M. e M. 1998), juntamente com os demais insumos (Mg, fluorita e outros componentes necessários para a manipulação destes) procede-se o carregamento do cadinho de redução (usinado em grafite MPF-07) dentro de uma caixa de luvas.

O carregamento é realizado de modo fracionado, em 12 alíquotas homogeneizadas de UF_4 e Mg com cerca de 150 g cada uma (sendo 128 g de UF_4 e 23 g de Mg), totalizando cerca de 1540 g de UF_4 e 275 g de Mg (15% de excesso estequiométrico) por carga total. Este procedimento de carregamento parcelado é necessário para evitar a segregação excessiva entre o Mg e UF_4 , devido à diferença de densidade entre os dois reagentes.

A carga fracionada, após homogeneização, é colocada no cadinho de redução até a última parcela, sendo o espaço excedente entre a carga e a tampa do cadinho preenchido com fluoreto de cálcio (CaF_2) seguido da colocação da tampa. O cadinho é removido da caixa de luvas e posicionado no fundo do reator de redução, recebendo

Figura 6 - Homogeneização da alíquota no cadinho de redução

Figura 7 - Adição da Camada de Fluorita

uma camada de alumina nas laterais de modo a preencher o espaço vazio entre as paredes de aço do reator e as paredes do cadinho de grafite.

Coloca-se um suporte tubular de aço entre a tampa e a cabeça do reator para evitar deslocamento do cadinho durante a reação e assim evitar quebra do mesmo, que poderia provocar acidente e perda de material radioativo. A carga fica em repouso por 24 h com fluxagem contínua de argônio de 1 l/min para evitar que haja oxidação dos reagentes pelo ar e entre umidade no sistema.

Finda essa etapa, o reator é posicionado no interior do forno-poço e inicia-se o aquecimento do conjunto de acordo com o gráfico da Figura 8.

O controle do aquecimento é realizado por computador, através de termopares posicionados no interior do forno-poço e monitorados pelo software

Figura 8- Perfil de Aquecimento nas zonas do Forno

Figura 9- Registro do acelerômetro de uma redução típica

Figura 10- Lingote de urânio produzido pela redução

AQDADOS®-LINX, permitindo o controle individual dos 4 conjuntos de resistências do forno-poço, monitorando e mantendo o perfil representado no gráfico da Figura 8.

O registro do instante em que ocorre a reação magnesiotérmica é feito através de um acelerômetro posicionado no topo do reator. Esse monitoramento

permite registrar a onda sonora resultante da ignição. Com esse registro, obtém-se o tempo que dura a redução. Esse tempo é da ordem de 800 milissegundos, conforme pode ser visto em uma curva típica apresentada anteriormente na Figura 9.

Uma vez registrada a redução da carga, o forno é desligado e o conjunto é mantido em repouso, sob fluxo de argônio no interior do reator, entre 20 e 24 h. Esse processo de resfriamento é necessário, pois o urânio aquecido é altamente pirofórico e pode reagir prontamente com o oxigênio do ar. A Figura 10 mostra um lingote de urânio assim obtido.

As condições físico-químicas da carga implicam em diferentes reatividades para a reação. Devido a isso, o tempo de redução e o rendimento metálico de urânio variam de redução a redução. Nota-se que há uma potencial correlação entre o tempo de ignição e o rendimento metálico da redução. Segundo informações fornecidas pelo CCN/IPEN, conforme pode ser visto na Figura 11, produções de urânio metálico LEU, no período de 2008/2009, feitas em quantidades reduzidas (até 1000 g de urânio) mostraram essa tendência. Esse gráfico sugere que quanto maior for o tempo para ignitar a reação, tanto menor será o rendimento metálico final. Isso mostra que a

Figura 11 – Correlação entre o rendimento metálico da redução magnesiotérmica e o tempo para ocorrência da ignição (13).

reatividade da carga tem potencial implicação nas condições térmicas favoráveis para promover a reação.

Os dados obtidos nas reduções realizadas no CCN/IPEN, organizados por ordem de rendimento, estão dispostas na Tabela 6 :

Tabela 6-Dados obtidos das reduções magnesiotérmicas 2008/2009 CCN/IPEN

Lote de Origem	Rendimento (%)	Tempo de ignição (s)	CaF ₂ (g)	Compactação
UE50	72,9	8880	96	0,975
UE57	75,9	12000	546	0,861
UE01/09	76,9	19320	514	0,869
UE02/09	77,9	8340	540	0,862
UE58	78,9	22740	530	0,865
UE03/09	81,1	18720	509	0,870
UE09/09	81,6	8580	466	0,881
UE60	82,4	12360	500	0,873
UE49	83,9	10680	260	0,934
UE05/09	84,4	11220	339	0,913
UE56	84,6	19860	500	0,873
UE07/09	85,4	8400	413	0,895
UE06/09	85,4	8460	329	0,916
UE08/09	87,1	8040	421	0,893
UE04/09	88,3	7500	509	0,870

Ao analisar a Tabela 6, nota-se que há uma variação do rendimento e do tempo de ignição. A quantidade relativa de CaF₂ revela indiretamente o espaço não ocupado pela carga de reação. Baseando-se nesse fato criou-se um índice de compactação da carga dado pela equação:

$$K = \frac{Vol_{tot} - Vol_{CaF_2}}{Vol_{tot}} \quad (5)$$

Para esse cálculo, considerou-se a densidade aparente da fluorita como sendo de 3,18 g/cm³ (a fluorita não é compactada, sendo apenas despejada sobre o resto da carga), e o volume total interno do cadinho como sendo 1,239.10³ cm³. Essa relação fornece um índice que indiretamente revela, não só a compactação da carga, como

também indica um melhor contato físico entre UF_4 e magnésio. Normalmente essa proximidade não é conhecida previamente a partir da medida de densidade batida do UF_4 pois é comum haver uma desagregação entre o Mg e o UF_4 durante o processo de mistura dos reagentes, produzindo-se cargas menos compactas.

2.3 Obtenção de dados da Produção Rotineira no IPEN

Para a simulação do processo redutivo empregado no IPEN, foram medidas as temperaturas fornecidas pelas diferentes zonas de aquecimento do forno de redução, nos pontos indicados na Figura 12:

Figura 12 - Pontos de medida de Temperatura no Sistema de Redução Forno-poço

No processo de redução do IPEN, faz-se a leitura sistemática da temperatura nesses pontos, de modo que se possa acompanhar a evolução de seu perfil temporal (SALIBA-SILVA, DURAZZO e PEREIRA, et al. 2006). Tipicamente, as programações da elevação de temperatura nos quatro fornos seguem o perfil mostrado na Figura 13:

Figura 13 - Perfil de Temperatura nas diferentes zonas de aquecimento (curva de aquecimento CA04)

Sendo este perfil de aquecimento reproduzido em todas as reduções estudadas neste trabalho, associamos a cada curva uma função matemática que descrevesse o mesmo comportamento temporal, obtendo as seguintes funções:

Tabela 7- Funções Matemáticas de Ajuste para as Zonas

Zona 1	$T_{zona\ 1} = 638.454 - 605.08 * e^{\frac{-t}{1517.49}}$
Zona 2	$T_{zona\ 2} = 632,422 - 624,23 * e^{\frac{-t}{1592,59}}$
Zona 3	$T_{zona\ 3} = 624,97478 - 589,11741 * e^{\frac{-t}{1530,90558}}$
Zona 4	$T_{zona\ 4} = 626,786 - 635,60926 * e^{\frac{-t}{2064,14958}}$

2.4 Modelagem da Zona 1

Nota-se que a zona 1 do forno aquece praticamente o argônio que se mantém em fluxo no interior do cadinho, que, por sua vez, transfere calor para a porção superior do cadinho.

Para a modelagem do perfil de temperatura na parte superior, realizou-se a seguinte procedimento experimental.

Durante 3 corridas de simulação do processo de aquecimento do forno-poço, com duração de 1:30 h, foram monitorados os seguintes pontos de controle na Figura 14:

Figura 14 - Pontos de Monitoramento do Forno-Poço em simulação do processo de aquecimento

A programação de aquecimento utilizada foi a mesma do processo comum (curva CA04), sendo obtido como resultado o seguinte perfil:

Figura 15- Perfil de Temperatura nos pontos de controle

As curvas obtidas foram também modeladas por funções, a saber:

Tabela 8 - Funções ajustadas para a descrição de temperatura nos pontos de controle

Ponto 1	$T_{Ponto\ 1} = 579.3773 + \frac{(12.97148 - 579.37738)}{\left(1 + e^{\frac{t-42.0119}{11.49945}}\right)}$
Ponto 2	$T_{Ponto\ 2} = 596.0459 + \frac{(12.46936 - 596.0459)}{\left(1 + e^{\frac{t-43.2416}{12.49853}}\right)}$
Ponto 3	$T_{Ponto\ 3} = 547.45345 + \frac{(16.41383 - 547.45345)}{\left(1 + e^{\frac{t-45.34171}{11.42768}}\right)}$

As funções acima são funções de Boltzmann, e foram usadas por apresentar bom ajuste em relação às curvas originais.

2.5 Modelagem das Propriedades da Carga

A carga utilizada na redução é de considerável heterogeneidade, consistindo em uma mistura de UF_4 , Mg, e ar atmosférico. As propriedades térmicas dessa mistura foram calculadas em termos do volume da carga em cada redução, e a partir das densidades teóricas do UF_4 e Mg, obteve-se a porcentagem volumétrica correspondente à quantidade de ar presente na mistura. A Tabela 9 apresenta as propriedades térmicas teóricas das componentes da carga.

Tabela 9- Propriedades Térmicas Teóricas dos Componentes da Carga

Componente	Densidade Teórica	Capacidade Térmica Teórica
UF_4	6,70 g/cm ³	376,56 J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹ (Osborne 1955)
Mg	1,738 g/cm ³	1020 J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹

A partir da massa e da densidade solta da fluorita (1,63 g.cm⁻³) utilizada em cada redução, obteve-se os seguintes dados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Cálculos da composição de cada carga

Redução	Volume da Carga $\text{UF}_4 + \text{Mg}$ (cm ³)	Volume da Fluorita (cm ³)	Altura da camada de Fluorita (cm)	Volume da Carga $\text{UF}_4 + \text{Mg}$ (calculado, em cm ³)	Volume do Ar (cm ³)	Massa de UF_4 (g)	Massa de Mg (g)
UE60	932,25	306,75	2,94	386,6	545,65	1534	274
UE49	1079,50	159,50	1,53	387,5	692	1540	274
UE05/09	1031,03	207,97	1,99	387,2	643,83	1538	274
UE07/09	983,62	253,37	2,43	387,0	598,62	1537	274
UE06/09	1037,15	201,84	1,93	387,0	650,15	1537	274
UE08/09	926,73	312,27	2,99	387,0	539,73	1537	274

A seguir, empregou-se os seguintes valores de condutividade térmica para o ar atmosférico e o magnésio, conforme se vê na Tabela 11:

Tabela 11 - Condutividade Térmica do Ar Atmosférico e Mg

Componente	Condutividade Térmica ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Ar Atmosférico	0,026
Magnésio	156

Para modelar efetivamente a carga, utilizamos as propriedades térmicas calculadas por média ponderada em relação ao volume que cada componente ocupa. Entretanto, o valor de condutividade térmica do UF_4 não pôde ser facilmente obtido na literatura, ao passo que foi necessário uma medida experimental para obter essa propriedade.

As propriedades térmicas dos demais elementos da bomba e do cadinho de redução não foram averiguadas, e foram empregados os valores já armazenados no banco de dados do programa para o grafite sólido e o aço 310.

2.6 Determinação da condutividade térmica do UF_4 pelo Método de Flash de Laser

Para a determinação da condutividade térmica do UF_4 a ser empregado na redução magnesiotérmica, fez-se uso de uma técnica moderna de investigação de propriedades térmicas, o Método Flash Laser (W. J. Parker 1961). Utilizou-se o sistema do LMPT – Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas de combustíveis nucleares do CDTN, mostrado esquematicamente na Figura 16

No Método Flash Laser, um flash de energia radiante, intenso e de curta duração, é aplicado uniformemente sobre a face de uma pequena amostra. O pulso de energia difunde unidirecionalmente para a face oposta, obtendo-se um registro do transiente de elevação de temperatura nesta face.

Figura 16- Sistema do LMPT- Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas do CDTN

A difusividade pode ser calculada a partir da espessura da amostra, L , e do tempo de meia-excursão, $t_{\frac{1}{2}}$, requerido para a temperatura da face oposta atingir a metade da elevação de temperatura, medido a partir do instante de disparo do flash (equação [57]). O calor específico é calculado a partir da diferença entre a temperatura máxima T_M atingida na face oposta ao feixe e a temperatura inicial T_i , da espessura e da densidade do material (equação [58]). A condutividade térmica é então calculada pelo produto da difusividade pelo calor específico e pela densidade do material.

A potência do Laser de CO_2 utilizado é de 100 W, e a temperatura na face exposta é medida com o auxílio de um sensor infravermelho (R. A. N. Ferreira 2002).

$$\alpha = \frac{1,37 \cdot L^2}{\pi^2 \cdot t_{\frac{1}{2}}} \quad [57]$$

$$c_p = \frac{Q}{\rho \cdot L \cdot (T_M - T_i)} \quad [58]$$

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad [59]$$

O material foi prensado em pastilhas utilizando um modelo especial de prensa hidráulica desenvolvida no CDTN para a fabricação de pastilhas combustíveis, e mostrada na Figura 17. A matriz utilizada tem um diâmetro de 11,1 mm e o sistema funciona com uma matriz flutuante, a fim de obter um efeito de dupla prensagem.

Para evitar a laminação, devido à respiração da pastilha durante a extração, esta é extraída sob pressão reduzida, e a matriz possui uma conicidade em sua abertura. Possui um sistema de lubrificação automática da matriz por meio de um punção inferior, mas no presente caso não se utilizou óleo lubrificante para evitar contaminação das pastilhas.

Figura 17- Prensa empregada na compactação do UF_4

A Figura 18 apresenta uma fotografia de uma das pastilhas obtidas. Foram fabricadas três pastilhas sob condições de compactação de 400, 600 e 800 MPa. Os valores obtidos para a densidade, a difusividade térmica e a condutividade térmica de cada pastilha são mostradas na Tabela 12. A densidade de cada pastilha foi determinada geometricamente.

Figura 18 - Aspecto da pastilha de UF₄

As pastilhas foram obtidas para 3 níveis diferentes de prensagem e temperaturas (30, 100 e 177°C) a saber:

Tabela 12- Propriedades Termofísicas das Pastilhas de UF₄

Identificação	Pressão (MPa)	Densidade (g.cm ⁻³)	Difusividade Média (mm ² .s ⁻¹)
1	400	4,64	0,31
2	600	5,01	0,33
3	800	5,27	0,34

Empregando a média dos valores para a difusividade e os valores da Tabela 9, obteve-se para a condutividade teórica do UF₄ em sua densidade máxima o valor de 0,812 W.m⁻¹.K⁻¹. Beltrán *et al* (Beltrán 1972) indicou essa propriedade para o UF₄ e Mg em mistura com densidade igual a 2,5 g.cm⁻³ como sendo 0,314 W.m⁻¹.K⁻¹. temperatura ambiente como sendo igual a Com os resultados, os valores das propriedades térmicas das diferentes cargas assumiram os valores mostrados na Tabela 13:

Tabela 13- Propriedades Térmicas utilizadas na simulação das Cargas

Carga	Condutividade Térmica ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Calor Específico ($\text{cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Altura da Camada de Fluorita (cm)
UE60	26,5	0,57	2,94
UE49	23,8	0,52	1,53
UE05/09	23,8	0,54	2,0
UE07/09	24,9	0,55	2,43
UE06/09	23,7	0,54	1,93
UE08/09	26,53	0,57	3,0

Para a construção desses dados, usou-se a média ponderada entre os valores das propriedades térmicas teóricas de cada reagente (UF_4 , Mg e ar atmosférico) empregando o volume dos mesmos calculados nas condições de cada redução como o fator de ponderação. Os valores diferem bastante da literatura, e para conferência, testaram-se os valores de $0,314 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para condutividade térmica e para a capacidade térmica de $376,5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para a carga inteira (esses valores são apenas referentes ao UF_4). Como resultado, a carga inteira não evoluiria nem próximo ao valor de 600°C (menos da metade desse valor) e, portanto, descartou-se o uso deste, diretamente.

2.7 Modelo Matemático em Elementos Finitos

A geometria usada nas simulações é referente ao cadinho modelo CCN-IPEN-BR-06, desenvolvido para os procedimentos de redução no CCN/IPEN, cujo aspecto pode ser visto na Figura 19.

Figura 19- Representações 3D e plana do cadinho

Para a simulação computacional, utiliza-se a seguinte equação de condução de calor:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial x} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q \quad [60]$$

onde em cada domínio do sistema são definidas as constantes dessa equação com os parâmetros do material que o compõe. O sistema utilizado na simulação é uma redução do sistema completo, que é a parte de maior interesse, representado na Figura 20.

Figura 20- Sistema Cadinho-Reator de redução (vista parcial)

A

B

C

D

E

F

Figura 21-Domínios do sistema modelado do cadinho de redução. (A) Envoltório de pó de alumina; (B) Reator de redução magnesiotérmica (fundo e paredes laterais, parcialmente); (C) Carga composta de UF_4 e Mg; (D) Cadinho de grafite; (E) Camada de fluorita; (F) Tijolo de material refratário (sílica aluminosa)

Na Figura 21 estão os representados domínios considerados na modelagem do sistema. Basicamente, representam padrões de materiais e de subdomínio com propriedades físico-químicas próprias. A carga é uma mistura de UF_4 + Mg e as propriedades foram baseadas na média das propriedades individuais dos constituintes desse sistema.

Sendo o modelo matemático de transmissão de calor uma equação diferencial, para determinarmos as condições finais do sistema é preciso informar as condições iniciais de cada fronteira (F. P. DeWitt 1996). Algumas dessas condições são diretamente obtidas por medidas, como as funções aplicadas para as zonas de temperatura do forno

A Figura 22 apresenta as diferentes regiões das condições de contorno do sistema modelado.

Figura 22-Fronteiras do sistema: (A) condição de contorno superior; (B) condição inferior de isolamento; (C) condições de continuidade; (D) condição de aquecimento da zona 2; (E) condição de aquecimento do zona 3; (F) condição de aquecimento do zona 4

A Figura 22 (a) apresenta a porção superior do cadinho que está sujeita a uma perda térmica por convecção para o argônio que circula no interior do reator. A temperatura nessa região foi medida experimentalmente, e dividiu-se essa superfície em três partições, de acordo com os resultados experimentais. Utilizou-se para essas regiões a seguinte condição de contorno de Dirichlet:

$$T = T_0$$

Na Figura 22 (b) está representado o fundo do tijolo isolante, e esta superfície é considerada isolada com a seguinte condição de contorno:

$$-\vec{n} \cdot (-k\nabla T) = 0$$

No Figura 22 (c) representam-se as superfícies interiores nas quais há o contato direto dos diferentes materiais. Nessas regiões não há geração ou consumo de calor

e/ou temperatura. Para estas superfícies, temos a condição de continuidade, descrita por:

$$-\vec{n}_u \cdot (-k_u \nabla T_u) - \vec{n}_d \cdot (-k_d \nabla T_d) = 0$$

onde os índices u e d denotam os fluxos acima e abaixo de uma superfície.

Nas Figura 22 (d), (e) e (f), apresentam-se as fontes de calor do sistema, nas três zonas inferiores do forno-poço. Para essas superfícies, novamente utilizam-se as condições de contorno de Dirichlet:

$$T = T_0$$

Onde a temperatura T_0 de cada zona é escolhida como uma função do tempo, ajustada a partir dos dados fornecidos pela leitura dos termopares.

Na Figura 23 temos a representação das regiões superiores, que recebem aquecimento da zona 1 do forno, e mantêm-se com um contínuo fluxo de argônio. O material desse calço superior também é o aço 310. Nessas regiões, também empregou-se a condição de contorno de Dirichlet:

$$T = T_0$$

Figura 23- Fronteiras da parte superior (da esquerda para a direita: zona de aquecimento superficial 1, 2 e 3)

Escolheu-se o valor de T_0 como sendo uma função do tempo, obtida através da medida experimental. A tabela Tabela 14 mostra os valores de T_0 para os respectivos fornos e regiões de aquecimento superior:

Tabela 14-Curvas de temperatura T_0 para as diferentes zonas

Zonas do forno	Equação descritiva da temperatura
Zona 2	$T_{zona\ 2} = 632,422 - 624,23 * e^{\frac{-t}{1592,59}}$
Zona 3	$T_{zona\ 3} = 624,97478 - 589,11741 * e^{\frac{-t}{1530,90558}}$
Zona 4	$T_{zona\ 4} = 626,786 - 635,60926 * e^{\frac{-t}{2064,14958}}$
Aq. Sup. 1	$T_1 = 579.37738 + \frac{(12.97148 - 579.37738)}{\left(1 + e^{\frac{t-42.0119}{11.49945}}\right)}$
Aq. Sup. 2	$T_2 = 596.0459 + \frac{(12.46936 - 596.0459)}{\left(1 + e^{\frac{t-43.2416}{12.49853}}\right)}$
Aq. Sup. 3	$T_3 = 547.45345 + \frac{(16.41383 - 547.45345)}{\left(1 + e^{\frac{t-45.34171}{11.42768}}\right)}$

Uma vez ajustados estes parâmetros, uma malha de elementos finitos é gerada para o domínio. O intervalo de tempo em que se deseja realizar a simulação é inserido. Todos os testes foram realizados com em tempos de 13000 segundos, que normalmente abrange o tempo médio de ignição da reação magnesiotérmica. Utilizou-se o solucionador de sistemas lineares UFMPACK no programa Comsol® para a solução dos sistemas matriciais envolvidos. O sistema de malhas gerado automaticamente é mostrado na Figura 24.

Figura 24- Malha de 4040 elementos, usada nas simulações em 2D

3 . Resultados e Discussões

Como pode ser visto na Tabela 15, existe a possibilidade de se agrupar as reações magnesiotérmicas em relação a seus rendimentos. Os dois grupos principais e de maior interesse produtivo estão grupados a seguir.

Tabela 15-Grupos de Interesse Produtivo

Grupos	Lote de Origem	Rendimento (%)	Tempo de Ignição (s)
Grupo 1	UE60	82,4%	12360
	UE49	83,9%	10680
	UE 05/09	84,4 %	11220
Grupo 2	UE07/09	85,4 %	8400
	UE06/09	85,4 %	8460
	UE08/09	87,1 %	8040

Pode-se notar nessa tabela que os tempos médios de redução para rendimentos maiores do que 80% são de 8300s e 11420s. Os seguintes mapas de isothermas nesses momentos dentro do conjunto do cadinho são discutidos posteriormente e mostrados na Figura 39 e Figura 40, respectivamente.

3.1 Grupo 1

As reduções pertinentes a esse grupo apresentam os seguintes perfis térmicos em seus momentos de reação (determinados pelo período registrado no acelerômetro) mostrados nas figuras 25, 26 e 27:

As reações do grupo 1 apresentam em comum o maior gradiente térmico, com as suas linhas isothermas desenhando um “x” distorcido. Esse grupo representa as cargas com reatividade mais baixa que a ideal, mas que ainda são suficientemente reativas para ignitar no processo magnesiotérmico após um maior tempo de encharque, o que permite que a maior quantidade de vapor de magnésio, aliada à maior temperatura absoluta nas paredes deflagrem a reação.

Figura 25 - Perfil Térmico da redução UE60 no momento da ignição

Figura 26 - Perfil Térmico da redução UE49 no momento da ignição

Figura 27 - Perfil Térmico da redução UE05-09 no momento da ignição

3.2 Grupo 2

As reduções pertinentes a esse grupo apresentam os seguintes perfis térmicos em seus momentos de reação, mostrados nas figuras 28,29 e 30:

As reações do grupo 2 apresentam um menor gradiente térmico, com as suas linhas isotermas desenhando um “x” melhor definido. Esse grupo representa as cargas com reatividade adequada, representando os casos mais favoráveis para uma reação de rendimento satisfatório. Nesta situação, o magnésio deve começar a sua evaporação, deflagrando de modo mais imediato a reação.

Figura 28 - Perfil Térmico da redução da redução UE07-09 no momento da ignição

Figura 29 - Perfil Térmico da redução UE06-09 no momento da ignição

Figura 30 - Perfil Térmico da redução UE08-09 no momento da ignição

3.3 Comparação entre Simulações e Medida Experimental de Ensaio

As figuras 32 a 38 apresentam uma série de gráficos fornecidos como resultado na simulação, comparados ao último gráfico, que representa a medida experimental nos mesmos pontos, realizada durante uma fase de estudos preliminares à implantação do método IPEN de redução magnesiotermica.

Figura 31 - Posições dos Pontos de controle no corpo do cadinho

Figura 32 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE60 (grupo1)

Figura 33 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE49 (grupo1)

Figura 34 -Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE-05/09 (grupo1)

Figura 35 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE07/09 (grupo2)

Figura 36 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE06/09 (grupo2)

Figura 37 - Perfil dos Pontos de Controle na Simulação UE08/09 (grupo2)

Figura 38 - Pontos de controle no teste experimental com alumina

Nota-se pelos gráficos que apesar de serem ligeiramente diferentes, deve ser salientado que os gráficos das simulações já iniciam considerando que os fornos estão operando no ciclo de aquecimento, ao passo que no experimento os registros começam um pouco antes do ciclo iniciar. Outras semelhanças se encontram no resultado das curvas de temperatura mais lentas (as curvas 1 a 3), e no aspecto global de sua evolução temporal.

No modelo, porém, as evoluções temporais são mais rápidas, provavelmente devido às considerações feitas na modelagem das propriedades da carga. Outro fato é que se tratam de cargas diferentes; o teste experimental foi realizado com uma mistura de alumina e alumínio.

3.4 Efeito do Tempo de Encharque para Ignição

Esse modelo apresenta um grupo de isotérmicas que se diferenciam ao longo do corpo de reação desde o nível em 620°C, no canto superior do contato da carga com a base da fluorita e a parede de grafite até o nível de 609°C que ocorre na base do cadinho. Essa diferença de 11°C é adequada para deflagrar a reação de cima para baixo. Esse é um resultado muito importante no modelo, pois tem grande possibilidade de ser a temperatura em que ocorrem as maiorias das reduções ocorridas no CCN/IPEN.

Figura 39- Perfil de Temperatura na carga em 8300 s

Os dados do IPEN de simulações com Alumina (27) mostram que a reação possivelmente ocorre entre 620 e 640°C, em um tempo de aproximadamente 8000 segundos.

No entanto, nem todas as reações ocorrem nesse tempo. Como mostra a Tabela 15, nota-se um conjunto de reduções que parecem necessitar mais tempo de encharque e menor diferença térmica entre as regiões de reação do cadinho. A modelagem para esse grupo de reduções está indicada na Figura 40. Com base nas isothermas, vê-se que há

Figura 40-Perfil de Temperatura na carga em 11420 s

um maior nível de temperatura máxima na lateral superior com 629°C e a temperatura na base é de 623°C, com apenas 6°C de diferença ao longo do corpo. Portanto, trata-se de um encharcamento muito mais efetivo para que a reação tenha início. Isso demonstra que há um grande diferencial entre as cargas que se ignitam em menos tempo e essas com tempo superior. Acredita-se que elas se diferenciam em reatividade e necessidade de uma proximidade maior da fusão do magnésio.

A Figura 41 a seguir corrobora com a idéia de que a ignição vem da parte superior do cadinho, uma vez que existem linhas de magnésio e escória que partem das bordas do cadinho em direção ao centro, acumulando-se nessa região .

Figura 41- Indícios da Ignição a partir da lateral superior do cadinho

3.5 Efeito do Magnésio

O Mg é um metal que se funde a 651°C. A pressão de vapor desse material cresce de forma expressiva ao se aproximar da temperatura de fusão. Acredita-se que a fusão do magnésio seja realmente o detonador da reação, pois o contato do metal líquido com os cristais de UF_4 promovem uma reação vigorosa. Mas, à temperatura inferior a da fusão do Mg, consegue-se liberar vapores de Mg que aumentam muito a probabilidade de iniciar a ignição antes da que a fusão desse material realmente ocorra. Portanto, cargas mais reativas reagem com temperaturas relativamente mais baixas como o grupo 2 de reações magnesiotérmicas. Enquanto o grupo 1 necessita de uma elevação maior da pressão de vapor para propiciar a reação.

3.6 Efeito da Compactação

A compactação da carga também é importante no rendimento; cargas mais compactas apresentam menor porosidade e, conseqüentemente, dificultam a passagem e o contato do vapor de magnésio com o UF_4 . O efeito de uma carga muito compactada provoca a ignição em poucos locos e em momentos diferentes, de modo que a carga reduz apenas em alguns pontos, sem deflagrar uma reação geral em toda a extensão da carga, e diminuindo o aproveitamento do calor exotérmico da mesma para a fusão dos produtos finais.

Cargas com compactação muito baixa, por sua vez, apresentam poros demasiadamente grandes, que permitem o fluxo do vapor de magnésio até o topo do cadinho, afastando-o do UF_4 e resultando também em um rendimento mais baixo. Neste caso, também há ignição em alguns pontos da carga, enquanto outros não reagem.

A partir dos efeitos da compactação podemos inferir que existe um ponto ótimo para a compactação da carga, já que ambos os extremos da compactação na

carga (muito alta ou muito baixa) levam a reduções com rendimentos inferiores. Na tabela a seguir, temos a comparação desse efeito nas reduções consideradas anteriormente (Tabela 6)

Tabela 16-Efeitos da compactação no rendimento

Agrupamentos	Fator de Compactação	Quantidade de reações
Agrupamento 1 – reduções com rendimento entre 72,9% a 78,9%	Entre 0.861 e 0.869	4
	0.975	1
Agrupamento 2 – Reduções com rendimento entre 81,1% e 88,3%	Entre 0.870 e 0.902	6
	Entre 0.902 e 0.934	4

Através das simulações podem-se estimar os perfis de temperatura em que a carga se encontra, bem como o período de aquecimento requerido para alcançar os níveis de temperatura mais favoráveis para a redução. Entretanto, a determinação precisa do tempo de aquecimento que leva à ignição da carga depende dos demais parâmetros que não se controlam (reatividade química, homogeneidade, contato entre as partículas), de forma que a simulação não seja capaz de prever.

4. Conclusões

As simulações do aporte térmico para a redução do UF_4 por Mg mostram que o perfil de aquecimento necessário para a ignição do grupo de reduções mais eficientes (com tempo de 8300 s) é de cerca de 610°C no topo e na base do cadinho, totalizando um gradiente térmico máximo de 6°C no corpo da carga, como mostra a Figura 42.

Para o outro grupo de redução (com tempo de redução de 11420 s) as simulações mostram que o perfil de aquecimento adequado para a reação é o de uma temperatura um pouco mais alta em relação ao primeiro grupo, tanto no topo quanto na base do cadinho (cerca de 612°C e 620°C , respectivamente). Nesse grupo, há um gradiente térmico no corpo interno da carga maior, cerca de 10°C , representado na Figura 43. Esse perfil indica um encharque térmico maior, permitindo maior vaporização de Mg e a conseqüente difusão deste entre o corpo da carga, o que favorece a redução mesmo com uma menor reatividade química.

Através dos estudos realizados para a estimativa das propriedades térmicas do UF_4 , determinou-se que sua condutividade térmica tem um valor de $0,812 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ em sua densidade de $6,7 \text{ g.cm}^{-3}$ e com capacidade térmica de $376,56 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Osborne 1955).

Conclui-se também pelos resultados das simulações que a condutividade térmica da carga composta de $\text{UF}_4 + \text{Mg}$ (nas condições de redução pelo processo IPEN) é da ordem de $25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, e a capacidade térmica é da ordem de $55 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Figura 42-Aporte térmico para reduções em 8300s

Figura 43- Aporte térmico para reduções em 11240 s

5. Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugere-se, a título de orientação a futuros trabalhos:

- O estudo das variáveis que interferem na reatividade química dos componentes da carga $\text{UF}_4 + \text{Mg}$;
- Considerar, na modelagem matemática, o efeito da convecção térmica nas porções interna e externa da bomba redutora;
- Estudar o comportamento dos perfis térmicos em outras geometrias e situações de aquecimento;
- Medir e avaliar os efeitos da pressão de vapor do magnésio durante o processo de redução;

6. Bibliografia

- A., Finlayson B. *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. Academic Press, 1972.
- Allen, D. N. de G. *Relaxion Methods*. Mc-Graw Hill, 1956.
- Argyris, J. H. *Energy Theorems and Structural Analisis*. Butterworth, 1960.
- Azevedo, Álvaro F. M. *O Método dos Elementos Finitos*. Porto: Faculdade de Engenharia do Porto, 2003.
- Baker, R. D., B. R. Hayward, C. Hull, and H. Raich & A. R. Wiess. "Preparation of Uranium Metal by the Bomb Method." 1958.
- Beltrán, A. D. and Sanchez, M. R. Díaz & A.F. "Fabricação de Uranio Metal." *Energia Nuclear*, 1972, 77 ed.
- Betty, K. O. and Magoleaux, O. R. *Thermal Condictions in the Bomb Reduction of UF₄ to metal*. Ohio: National Lead CO, 1959.
- Biot, J. B. *Bibliothèque Britannique*, 27, 310. Paris, 1804.
- Campbell, John. *Rutherford: Scientist Supreme*. Christchurch: AAS Publications, 2000.
- Carvalho, E. F. Urano de, Saliba-Silva A. M., and A. Zorzetto M. "Alternative route for UF₆ conversion towards UF₄ to produce metallic uranium." *The 1998 International Reduced Enrichment for Test Reactors Conference*. São Paulo, Brazil, 1998.
- Clough, R. W. "The finite element in plane stress analisis." *Proc. 2nd ASCE conf. on Eletronic Computation*, 1960.
- Codina, R. "Comparison of some finite element methods for solving the diffusion-convection-rection equation." *Comp. Meth. Appl. Mech. Engrg*, 1998.
- Crandall, S. H. *Engineering Analisis*. New York: McGraw-Hill, 1956.
- DeWitt, Frank P. and Incropera & David P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- DeWitt, Frank P. Incorera & David P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- Donea, J., and S. Giuliani. "Finite element solution to transient convective-conductive heat transfer problems." *Nuclear Engineering and Design* 61, 1980: 131-141.
- DURAZZO, M et al. "Current status of U₃Si₂ fuel element fabrication in Brazil 2007." *29th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*, RERTR 2007.

- E. R. G. Eckert, Robert M. Drake. *Heat and Mass Transfer*. New Delhi: McGraw-Hill Publishing Company, 1979.
- Eichener, C., B. Goldschmidt and P. Vertes. "Preparation of Metallic Uranium at the Bouchet Plant of Commissariat of Atomic Energy." *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 5 ed.
- Finlayson, B. A. *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. Academic Press, 1972.
- Foote, F. G. "Physical Metallurgy of Uranium." *Proc. Inter. Conf.*, 1955, 9 ed.
- Fourier, J.B.J. *Théorie Analytique de la Chaleur*. Paris, 1822.
- Goldschmidt, Bertrand. *La purification de l'uranium*. Atomes, 1949.
- Grainger, L. *Uranium and Thorium*. Newnes, 1958.
- Harper, J., and A. E. Williams. "Factors influencing the magnesium reduction of uranium tetrafluoride." *Extraction and Refining of Rarer Metals*, 1957: 143-162.
- Henry, D. Mc. "A Lattice analogy for the solution of plane stress problems." *J. Inst. Civ. Eng.*, 1943, 21 ed.
- Hrenikoff, A. "Solution of problems in elasticity by the framework method." *J. Appl. Mech.*, 1941.
- Ilinca, F., and J. F. Héту. "Garlekin gradient least-squares formulations for transient conduction heat transfer." *Computational Methods in Applied Mechanics and Engineering* 191, 2002: 3073-3097.
- Impe, J. Van. "Uranium and Fabrication." *Chem. Eng. Progress Symposium*, 1954.
- Katz, J. J., and E. Rabinowitch. "Natl. Nuclear Energy Ser. 5." VIII (1951).
- Katz, Joseph J., and Glenn T. Seaborg. *The Chemistry of the Actinide Elements*. London: Methuen & Co. Ltd, 1957.
- Kauffman, George B. *Frederick Soddy (1877-1956): Early Pioneer in Radiochemistry (Chemists and Chemistry)*. Dordrecht: D. Reidel Publishing. Company, 1986.
- Klaproth, Martin Heinrich. *Analytical Essays Toward Promoting the Chemical Knowledge of Mineral Substances*. Londres, 1801.
- Kopleman, B. "Fundamental Considerations in the Reduction Process of Thorium and Uranium." *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*. Geneva, 1956.
- . "Reduction of Uranium. General Considerations." 1958.
- Lawrence Badash, Elizabeth Hodes, Adolph Tiddens. "Nuclear Fission: Reaction to the Discovery in 1939." *Proceedings of the American Philosophical Society*. American Philosophical Society, 1986.

- Lorentz, L. "Ann. Physik, 13." no. 13 (1982).
- Loundsbury, M. *Can. J. Chem.*, 1956.
- Lounsberry, M. "The Natural Abundances of Uranium Isotopes." *Symposium on Nuclear Chemistry and Radiochemistry*. Montreal, 1955.
- Newmark, N. M. "Numerical Methods of Analysis in bars, plates and elastic bodies." By L. E. Grinter. Macmillan, 1949.
- O' Driscoll, W. G. and Tee, P. A. *Magnesium Reduction of Uranium Tetrafluoride, thermodynamic considerations in choice of lining material*. UKAEA, 1958.
- OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency. "Uranium 2007: Resources, Production and Demand." Paris, 2008.
- OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency. "Uranium 2009:Resources, Production and Demand." Paris, 2010.
- Osborne, D. W., E. F. Westrum, Jr. and H. R. Lohr. "The heat capacity of uranium tetrafluoride from 5 K a 300 K." *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77 ed.
- Payne, R. M. *Uranium Metal by Bomb Reduction*. Mallinckrodt Chemical Works, 1952.
- Piper, R. D. and R. F. Liefeld. *Electroreduction of Uranium Oxides to massive Uranium metal*. MCW-1447, 1960.
- R. A. N. Ferreira, O Miranda, A N. Dutra, P. A Grossi, et. al.,. "Implantação no CDTN de Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas de Combustíveis Nucleares e Materiais através do Método Flash Laser." Rio de Janeiro: Anais – 13^o Encontro Nacional de Física de Reatores, 2002.
- R. Magoleaux and Sutherland, C. S. *Factors affecting yield and metal quality in the reduction of UF₄ to metal*. Ohio: National Lead Co, 1958.
- Rand, M. H., and O. Kubaschewski. *The Thermochemical Properties of Uranium Compounds*. Edinburgh: Oliver and Boyd LTD, 1963.
- Rogan, H. et al. "Fuel Fabrication Process at Springfield Works of the British Nuclear Fuels." 1971.
- S. Kantan, N. Shreenwasan and G. Tendolkar. "Electrolytic preparation of uranium from a fluoride bath." *Chem. Eng. Progress Symposium*, 1954, 12 ed.
- SALIBA-SILVA, A. M., M. DURAZZO, E. F. U. CARVALHO, and H. G. Riella. "FABRICATION OF U₃Si₂ POWDER FOR FUELS USED IN IEA-R1 NUCLEAR RESEARCH REACTOR." *Materials Science Forum*, 2008, IPEN ed.: 194-199.

- SALIBA-SILVA, A. M., M. DURAZZO, J. V. PEREIRA, E. T. DE OLIVEIRA, and I. MARTINS. "Estudos Térmicos e Físicos para Viabilizar a redução Metalotérmica de Urânio Metálico de UF₄." *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, 2006: 85-90.
- Schinipke, Rita J., and James G. Rice. "Examination of a new finite element method applied to convection heat transfer." *Finite Elements in Analysis and Design* 1, 1985: 227-239.
- Shea, William R. *Otto Rahn and the Rise of Nuclear Physics*. Dordrecht: D. Riedel Publishing Company, 1983.
- Slatin, H. "Production of Uranium by Electrolysis of Fused Salts." 1950.
- Southwell, R. V. *Relaxion Methods in Theoretical Physics*. Claredon Press, 1946.
- Spedding, F. H., H. A. Wilhelm, and W. H. Keller. *The production of uranium by the reduction of UF₄ by Mg*. Ames, Iowa: Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee, 1945.
- Tay, A. O., and G. de Vahl Davis. "Application of the finite element method to convection heat transfer between parallel planes." *Journal of Heat and Mass Transfer. Vol 14*, 1971: 1057-1069.
- Taylor, O. C. Zienkiewickz & R. L. *The Finite Element Method*. London: MacGraw-Hill, 1994.
- W. J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott,. "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity." *J. Appl. Phys*, 1961, 9 ed.
- Walton, Harold F. "The Curie-Becquerel Story." *Journal of Chemical Education*, 1992.
- Widder, D. V. *The Heat Equation*. Vol. 1. London: Academic Press, 1975.
- Willhelm, H. A. "The Preparation of Uranium Metallic by the Reduction of Uranium Tetrafluoride with Magnesium." *Proc. Intern. Conf.*, 1955, 8 ed.
- Zienkiewickz, O. C., and K. Morgan. *Finite Elements and Approximation*. New York: John Wiley and Sons, 1983.