



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Dissolução eletroquímica de ligas de alumínio em solução alcalina aplicadas  
ao pós tratamento de alvos de irradiação**

**ERIKI MASAHIKO TAKARA**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho**

**São Paulo**

**2020**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Dissolução eletroquímica de ligas de alumínio em solução alcalina aplicada  
ao pós tratamento de alvos de irradiação**

**Versão Corrigida**

**Versão Corrigida disponível no IPEN**

**ERIKI MASAHIKO TAKARA**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Elita Fontenele Urano de  
Carvalho**

**São Paulo**

**2020**

Fonte de Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) [134176/2018-9].

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

TAKARA, E. M. ***Dissolução eletroquímica de ligas de alumínio em solução alcalina aplicadas ao pós-tratamento de alvos de irradiação.*** 2020. 78p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo, Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo autor

Takara, Eriki Masahiko

Dissolução eletroquímica de ligas de alumínio em solução alcalina aplicadas ao pós-tratamento de alvos de irradiação / Eriki Masahiko Takara; orientadora Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho. -- São Paulo, 2020. 78 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Autor: Eriki Masahiko Takara

**Título: DISSOLUÇÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO ALCALINA APLICADAS AO PÓS-TRATAMENTO DE ALVOS DE IRRADIAÇÃO**

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre.

Data: 20/07/2020

### **Banca Examinadora**

Profa. Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho

Instituição: Instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN/CNEN)

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Stela Maria de Carvalho Fernandes

Instituição: Universidade Paulista (UNIP)

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo

Instituição: Escola Politecnica da universidade de São Paulo (POLI-USP)

Julgamento: Aprovado

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho pela orientação, pelo incentivo, confiança e ensinamentos a mim depositados durante todo o período do mestrado.

Ao Dr. Adônis Marcelo Saliba Silva pela co-orientação, pelo apoio, paciência e pela amizade. Agradeço todas as suas valiosas aulas que foram fundamentais para minha evolução técnica e acadêmica desde meu ingresso no IPEN como aluno de iniciação científica.

Ao Dr. José Antônio Batista de Souza, Dra. Stela Maria de Carvalho Fernandes e MsC. Ricardo Ferreira Ianelli pela amizade e participação constante na realização do trabalho através do compartilhamento de seus conhecimentos, pelas sugestões e pelo companheirismo.

Ao MsC. Gilberto H. Marcondes pelo auxílio e disposição nas caracterizações de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima, Rene Ramos de Oliveira e Dr. Rafael H. L. Garcia pelo auxílio e disposição nas caracterizações DRX e FRX.

Ao MsC. Ilson Carlos Martins pela ajuda na confecção das amostras experimentais.

À toda a equipe de funcionários e colaboradores do Centro de combustível nuclear (CECON).

À Dra. Isolda Costa e seus alunos MsC João Victor de Sousa Araujo e Dra. Mariana Xavier Milagre pelas conversas que renderam ideias e o esclarecimento de diversas dúvidas relacionadas ao trabalho.

À toda a equipe e família da Vidjaya Automação e Tecnologia por todo o apoio, incentivo, compreensão e pela participação vital na realização desse trabalho. Agradeço nominalmente ao MsC José dos Santos Garcia Neto, Ilza T. Takara, Takara, Meire A. Takara, Sergio M. Takara, Mara André Costa, Antônio M. Nakahara, MsC Ritsue F. Nakahara, Henrique Y. Takara, Juan H. Takara e MsC Suely Midori Aoki.

Aos meus pais, Dra Olinda A. Takara e Mario M. Takara.

À Laura K. Q. Vieira, pelo companheirismo, compreensão e carinho a mim dedicados.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela oportunidade e concessão da bolsa de mestrado.

A toda família e amigos que sempre estiveram presentes em minha jornada.

## RESUMO

TAKARA, Eriki M. ***Dissolução eletroquímica de ligas de alumínio em solução alcalina aplicadas ao pós-tratamento de alvos de irradiação*** 2020. 78 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

O tecnécio-99 metaestável ( $^{99m}\text{Tc}$ ) é o radioisótopo mais utilizado nos diagnósticos por imagem devido à sua meia-vida curta de aproximadamente 6 horas e emissão de energia de 140keV. O  $^{99m}\text{Tc}$  é gerado através do decaimento radioativo do isótopo molibdênio-99 ( $^{99}\text{Mo}$ ) que possui meia vida de aproximadamente 66 horas. Atualmente, 100% de todo  $^{99}\text{Mo}$  utilizado como matéria prima no país é importado sendo que dentre as rotas utilizadas para a produção do  $^{99}\text{Mo}$ , encontra-se o método da fissão nuclear de urânio de baixo enriquecimento (LEU) por meio de irradiação de alvos do tipo placa ( $\text{UAl}_x$ ). Uma das etapas após irradiação consiste na dissolução das ligas de alumínio que compõem o invólucro e a dispersão do núcleo através do procedimento comercial utilizado atualmente que é a dissolução puramente química, à quente, em soluções alcalinas de NaOH. Neste trabalho, estudou-se a influência dos fatores envolvidos na dissolução química (temperatura, concentração da solução de NaOH e tempo de dissolução) comparando-as com a adição de polarização do alvo, a fim de se aumentar a taxa de dissolução e diminuir, dessa forma, o tempo global de pós processamento dos alvos. Verificou-se que a temperatura da solução é o fator mais relevante tanto na dissolução química quanto na dissolução aplicando polarização anódica ou catódica. A presença da polarização pode auxiliar no processo de dissolução dependendo das condições de pH e potencial aplicado, porém, tecnologicamente não apresentou uma redução considerável no tempo de dissolução dos alvos.

**Palavras-chave:**  $\text{UAl}_x$ , DISSOLUÇÃO ELETROQUÍMICA, AA6061

## ABSTRACT

TAKARA, Eriki M. **Electrochemical dissolution of aluminum alloys in alkaline solutions applied to irradiation targets post-processing** 2020. 78p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo

The metastable technetium-99 ( $^{99m}\text{Tc}$ ) is one of the most used radioisotopes for image diagnostics because of its low decay half-life (6 hours) and energy emission of 140keV that ensures low exposition time with the capacity of generating high quality images. Currently, 100% of all consumable  $^{99}\text{Mo}$  in Brazil is imported. To solve the lack of the base material to produce  $^{99m}\text{Tc}$ , it was established research groups to develop processes to start  $^{99}\text{Mo}$  national production. One of the main  $^{99}\text{Mo}$  production routes is the nuclear fission of low enriched uranium (LEU) through irradiation by neutrons of irradiation targets in form of plates ( $\text{UAl}_x$ ). After irradiation, one of the steps is the aluminum cladding and the aluminum core dissolution, under hotcells, in concentrated NaOH alkaline solutions. This work presents a study of the factors impact involved on the chemical dissolution of the cladding aluminum alloys (temperature, NaOH solution concentration and dissolution time) as well as the dissolution with addition of polarization during the process in order to increase dissolution tax and consequently reduce the global post-processing time. The results showed that solution temperature is the most relevant factor during electrochemical and chemical processes and the present of polarization can increased the dissolution tax depending on pH and potential applied conditions but technologically, wont effective contribute on reducing the global processing time.

Keywords:  $\text{UAl}_x$ , ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION, AA6061.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de interações classificadas por ordem em função do número de variáveis k de um experimento fatorial .....	24
Tabela 2 - Elementos principais da modelagem matemática da técnica EIE por associação de circuitos elétricos. ....	30
Tabela 3 - Tabela de correlação entre modelo de circuitos equivalentes obtidos por EIE e fenômenos físico-químicos.....	31
Tabela 4 - Níveis de variação dos parâmetros da primeira etapa experimental.....	43
Tabela 5 - Níveis de variação dos parâmetros da dissolução com adição de polarização. ....	44
Tabela 6 – Parâmetros para experimentação com contagem de tempo de dissolução total de amostras de AA6061. ....	45
Tabela 7 - Caracterização química por FRX das amostras de alumínio 6061. ....	50
Tabela 8- Valores do circuito elétrico equivalente para as amostras de AA6061 e DISQ .....	59
Tabela 9 - Comparação da aplicação de potenciais anódicos e catódicos na dissolução eletroquímica de AA6061 .....	61
Tabela 10 - Tempos de dissolução química e eletroquímica das chapas de alumínio 6061 com dimensões de 25 x 25 x 1,5mm. ....	65
Tabela 11 - Simulação da dissolução de chapas de AA6061 com dimensões dos alvos projetados para o RMB.....	69

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exame de imagem realizado com a utilização do radioisótopo $^{99m}\text{Tc}$ para diagnóstico da doença de Alzheimer. ....	14
Figura 2- Diagrama esquemático de um gerador $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$ com coluna de $\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo o $^{99}\text{Mo}$ e seu elemento filho $^{99m}\text{Tc}$ .....	15
Figura 3 - Carta de tempo de recarga do $^{99m}\text{Tc}$ no gerador $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$ . (a)(b) representam procedimentos de eluição mesmo sem a recarga completa. ....	16
Figura 4 - À esquerda diagrama esquemático da fissão nuclear em reação em cadeia e à esquerda a distribuição dos produtos de fissão gerados a partir da quebra do $^{235}\text{U}$ .....	19
Figura 5 - Liga de $\text{UAl}_x$ moído no processo de produção do elemento de combustível do CNEA, na Argentina .....	20
Figura 6- (A) componentes individuais para a montagem mecânica do alvo sendo (1) as placas de revestimento superior e inferior, (2) a placa de moldura e (3) o briquete compactado de $\text{UAl}_x + \text{Al}$ . (B) conjunto montado e soldado(1) pronto para laminação com corte para vista da parte interna do conjunto. ....	21
Figura 7 - Desenho técnico das miniplacas com dimensões para suportes no RMB. Unidade de todas as dimensões em mm.....	22
Figura 8 - diagrama de blocos do processo de produção dos alvos de irradiação $\text{UAl}_x + \text{Al}$ .....	22
Figura 9 - Esquemático simplificado de um processo multivariável genérico.....	23
Figura 10 - Exemplo de diagrama de Pareto.....	25
Figura 11 - Exemplo de gráfico de distribuição normal. ....	26
Figura 12 - (A) célula galvânica composta por eletrodos de materiais diferentes. (B) Célula eletrolítica para aplicação de purificação de Cu. ....	27
Figura 13 - Representação de um ensaio de EIE com três eletrodos. Eletrodo de trabalho(WE), Contra eletrodo(CE), eletrodo de referência (RE) e sinal elétrico aplicado ao eletrodo (S). ....	28
Figura 14 - Gráfico de Nyquist gerado a partir do ensaio de EIE em uma célula a combustível com separador <i>Nafion</i> aplicando diversas concentrações de tinta catalizadora sobre eletrodos de carbono. ....	29

Figura 15 - Resultados experimentais de corrosão do alumínio em soluções ácidas de HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> e NaOH nas concentrações de 0,5 ; 1 e 2M. ....	33
Figura 16- (A) diagrama da solubilidade da fase amorfa de Al(OH) <sub>3</sub> a 25°C e (b) solubilidade da fase gibbsita Al(OH) <sub>3</sub> a 25°C.....	35
Figura 17 - Perfil de perda de massa de Al ao longo do tempo em diferentes temperaturas de solução de NaOH 0,2M. ....	36
Figura 18 - Diagrama de Poubaix do alumínio em condições normais de pressão e temperatura sem elementos que reagem gerando compostos solúveis..	37
Figura 19 – Conjunto de chapas da liga 6061 após o corte em guilhotina. ....	42
Figura 20 - Visualização em cubo do experimental com variação da temperatura, concentração da solução e tempo de ataque químico. ....	43
Figura 21 - Projeto do protótipo laboratorial de dissolução em vista superior. (A) suporte intermediário para a miniplaca e para os eletrodos auxiliares e (B) tampa do protótipo com saída. ....	47
Figura 22 - Simulação de montagem do protótipo em 3D. (A) Conjunto montado em célula com capacidade de 5L de solução. (B) Conjunto montado com as miniplacas fora do recipiente. ....	48
Figura 23 - Circuito elétrico esquemático do controlador de temperatura do protótipo. ....	49
Figura 24 - Representação em forma de cubo dos resultados experimentais de dissolução química. Cada eixo representa uma variável estudada no processo e os valores apresentados nos vértices representam a massa dissolvida em gramas. ....	51
Figura 25 - Diagrama de Pareto da dissolução química de AA6061 .....	52
Figura 26 -Gráfico de distribuição normal do experimental fatorial 2 <sup>3</sup> de dissolução química .....	52
Figura 27 - À esquerda, chapa de alumínio 6061 e à direita chapa após dissolução química com camada de oxido de cor preta. ....	54
Figura 28 - MEV das amostras (A) antes do processo de dissolução eletroquímica e (B) após o processo de dissolução com parâmetros de temperatura a 90 °C, concentração de solução de 3M NaOH e tempo de exposição de 20min .....	55
Figura 29 - EDS pontual do precipitado na liga 6061 após o processo de dissolução química em NaOH 3M, à 90°C durante 20min.....	56

Figura 30 - DRX de comparação da amostra antes (A) e depois (B) da dissolução química.....	56
Figura 31 - Diagrama de Nyquist gerado pelo experimental de EIE. Aplicou-se um sinal de senoidal com amplitude de 10mV e frequências variando de 1 à 10kHz. Ensaio realizado em solução de NaSO <sub>4</sub> 0,1M.....	57
Figura 32 - Diagrama de Bode gerado pelo experimental de EIE da amostra da liga de alumínio 6061 e da amostra após dissolução química em 3M NaOH à 90°C durante 20min.....	58
Figura 33 - Circuito elétrico equivalente elaborado através dos gráficos de Nyquist e Bode. ....	59
Figura 34 - Representação em cubo da influência da intensidade de corrente na dissolução anódica das chapas de alumínio 6061. ....	62
Figura 35 - Representação gráfica da transição de hidróxidos ativo-passivo na superfície de eletrodos durante a dissolução. ....	63
Figura 36 - Diagrama de Pareto do experimental de verificação da influência da densidade de corrente.....	64
Figura 37 - Comparação entre dissolução puramente química e com a aplicação de polarização. ....	65
Figura 38 - Diagrama de Nyquist comparando os processos com e sem a aplicação de polarização. ....	66
Figura 39 – À esquerda, MEV da amostra após a dissolução química e à direita da amostra após dissolução com polarização anódica .....	67
Figura 40 - RDX da amostra de AA6061 após a dissolução eletroquímica.....	67
Figura 41 - (A) Desenho mecânico da peça de suporte para os eletrodos. (B) Peça usinada em nylon .....	68
Figura 42 - (A) Protótipo construído. (B) Conjunto tampa-suporte .....	68
Figura 43 - (A) Conjunto experimental para dissolução química e (B) conjunto experimental para dissolução eletroquímica.....	69

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1 <b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1 <b>Montagem dos alvos UAl<sub>x</sub></b> .....	<b>19</b>
3.2 <b>Projeto de experimento fatorial</b> .....	<b>23</b>
3.3 <b>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</b> .....	<b>27</b>
3.4 <b>Dissolução do alumínio</b> .....	<b>32</b>
3.5 <b>Dissolução do alvos de irradiação.</b> .....	<b>41</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>42</b>
4.1 <b>Caracterização química da liga de alumínio 6061</b> .....	<b>42</b>
4.2. <b>Primeira etapa experimental: dissolução química</b> .....	<b>43</b>
4.3 <b>Segunda fase experimental: dissolução eletroquímica</b> .....	<b>44</b>
4.4 <b>Caracterização microestrutural</b> .....	<b>45</b>
4.4.1. <b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	<b>45</b>
4.4.2. <b>Espectroscopia de impedância eletroquímica</b> .....	<b>45</b>
4.4.3. <b>Difração de raios x</b> .....	<b>46</b>
4.4 <b>Terceira fase experimental: Dissolução de chapas de alumínio com dimensões idênticas aos alvos de irradiação UAl<sub>x</sub> projetadas para o RMB</b> .....	<b>47</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>50</b>
5.1 <b>Caracterização da liga de alumínio 6061</b> .....	<b>50</b>
5.2. <b>Processo de dissolução química</b> .....	<b>51</b>
5.2 <b>Processo de dissolução eletroquímico</b> .....	<b>61</b>
5.3 <b>Dissolução de placas de AA6061 com tamanho real do alvo</b> .....	<b>68</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

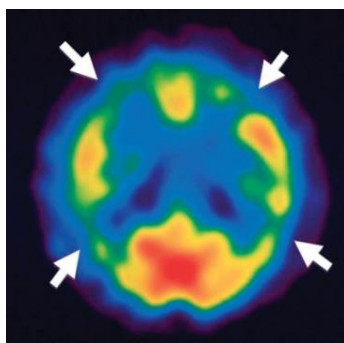
A medicina nuclear é o campo da ciência que faz uso de materiais radioativos para o diagnóstico e tratamento de doenças do corpo humano. A evolução tecnológica permitiu a construção de equipamentos eletrônicos capazes de detectar, quantificar e gerar dados de forma interpretável a partir das emissões particuladas e ondas eletromagnéticas provenientes de isótopos radioativos [1].

Para que seja possível a utilização de diagnósticos por imagem na medicina nuclear, é necessário que um radioisótopo, usualmente chamado de marcador, seja conglomerado a outros compostos que se ligam com determinados tecidos ou órgãos do corpo humano tornando possível diagnosticar disfunções de forma localizada [2]. Tais conjuntos são chamados de kits liofilizados [3].

Dentre os radioisótopos utilizados nos kits liofilizados, o tecnécio-99 metaestável é o mais utilizado na forma de pertecnetato de sódio ( $\text{Na}^+\text{TcO}_4^-$ ) para marcar uma grande variedade de estruturas ou órgãos [4]. Possui uma meia-vida curta de aproximadamente 6 horas e emissão de energia de 140keV que garantem a geração de imagens por cintilografia com qualidade e baixo tempo de exposição do paciente à radiação ionizante além de não emitir radiação do tipo particulada  $\alpha$  e  $\beta^-$  [4–6].

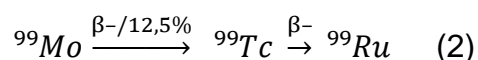
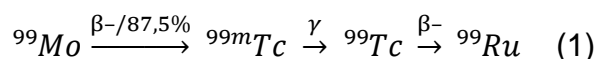
Figura 1 representa um exemplo de aplicação do marcador  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  utilizado em um diagnóstico da doença de Alzheimer destacando-se as áreas com baixa irrigação sanguínea característicos da doença [4].

Figura 1 - Exame de imagem realizado com a utilização do radioisótopo  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  para diagnóstico da doença de Alzheimer.



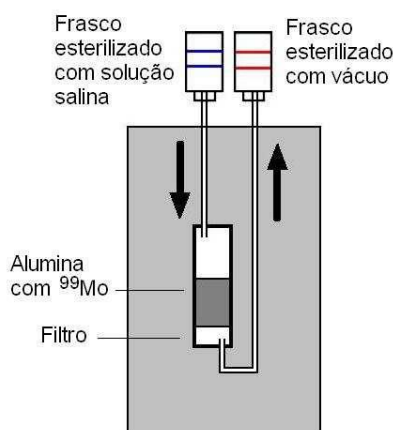
Fonte: Committee on medical isotope production without highly enriched uranium (2009)[4]

O  $^{99m}\text{Tc}$ , por sua vez, é gerado através do decaimento radioativo do isótopo molibdênio-99 ( $^{99}\text{Mo}$ ) que possui meia vida de aproximadamente 66 horas. Segundo as equações (1) e (2), aproximadamente 87% do produto de decaimento do  $^{99}\text{Mo}$  é convertido para o elemento destinado para utilização médica sendo os outros 12% formados pelo isótopo  $^{99}\text{Tc}$  cujo tempo de meia vida de decaimento é de  $2 \times 10^5$  anos tendo como produto estável final o  $^{99}\text{Ru}$ [2].



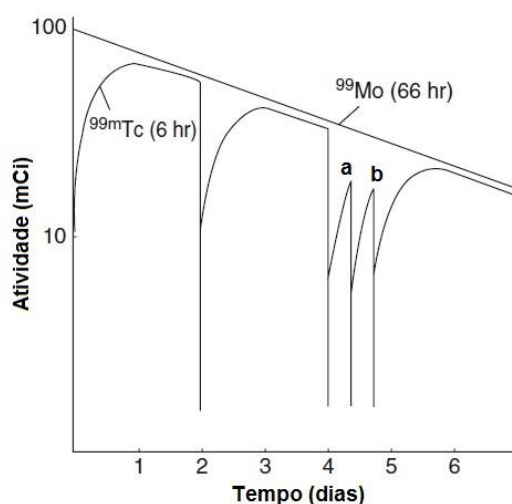
A conversão do  $^{99}\text{Mo}$  em  $^{99m}\text{Tc}$  é realizado através de equipamentos denominados geradores de  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  (Figura 2) onde o  $^{99}\text{Mo}$  é inicialmente exposto à uma solução ácida gerando como produtos os ânions molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e o paramolibdato ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ) que por sua vez são dispostos em uma coluna de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Uma solução de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) à uma concentração de 0,9% é eluída através da coluna carregando o  $^{99m}\text{Tc}$  na forma de  $\text{Na}^+\text{TcO}_4^-$  e em seguida a coluna passa por uma secagem com ar para retirar uma eventual solução residual remanescente na coluna que pode gerar produtos de radiólise que ocasionam a redução do  $^{99m}\text{Tc}$  retirando sua capacidade de eluição e, conseqüentemente, reduzindo o rendimento final da coluna [7].

Figura 2- Diagrama esquemático de um gerador  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  com coluna de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo o  $^{99}\text{Mo}$  e seu elemento filho  $^{99m}\text{Tc}$



Todo o conjunto é enclausurado em uma proteção de Pb ou  $^{235}\text{U}$  e direcionada para os centros de medicina nuclear que por sua vez pode realizar a extração do  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  em períodos preferenciais de 24h necessários para a recarga da coluna (Figura 3).

Figura 3 - Carta de tempo de recarga do  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  no gerador  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . (a)(b) representam procedimentos de eluição mesmo sem a recarga completa.



Fonte: Autor, adaptado de SAHA, G.B. (2016) [7]

No Brasil, o IPEN-CNEN/SP é capaz de suprir a necessidade nacional de geradores de  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , com uma produção de 320 geradores por semana (dado de 2018) [8]. Porém, o país ainda não é capaz de produzir o próprio  $^{99}\text{Mo}$  de maneira industrial, sendo obrigado a importar 100% de seu consumo, gerando um custo de cerca de 49,25 milhões de reais no ano de 2018 (dados do SEGCI – Gestão de compras Internacionais) e ficando à mercê das variações de oferta e demanda do comercial internacional.

Para que o país se torne autossuficiente na produção desse radioisótopo, está em andamento a construção de um novo reator denominado Reator Multipropósito Brasileiro (RMB), localizado na cidade de Iperó, à aproximadamente 100km da cidade de São Paulo, com o objetivo de viabilizar a produção e o atendimento da demanda nacional de radioisótopos médicos, principalmente o  $^{99}\text{Mo}$  [9].

Um dos métodos de produção do  $^{99}\text{Mo}$  e o principal candidato para produção no RMB consiste da fissão nuclear do  $^{235}\text{U}$  alocado em alvos de irradiação por meio



de irradiação por nêutrons. Existem, atualmente, duas principais metodologias para fabricação de alvos de irradiação, sendo elas os alvos de dispersão  $UAl_x + Al$  e os alvos tubulares de folhas finas de urânio, ambas sendo pesquisadas e desenvolvidas pelo Centro do Combustível Nuclear do IPEN/CNEN-SP.

Os alvos de folhas finas de urânio apresentam a capacidade de conter maiores quantidades de  $^{235}U$  além de deter o potencial de gerar uma quantidade de rejeitos radioativos líquidos extremamente reduzido, pois o alvo é desmontado antes da dissolução e toda a sua parte de alumínio pode ser descartada como resíduo sólido de baixa atividade [8], porém, a metodologia de fabricação de alvos do tipo placa contendo  $UAl_x$  já passou pela etapa de validação e é o método utilizado comercialmente no mundo. CONTURBIA[10] apresentou a metodologia nacional de fabricação do alvo de baixo enriquecimento de urânio  $UAl_x$ , em que o material físsil está presente na forma de uma liga intermetálica composta de  $^{235}U$  fissionável na forma de pó disperso em uma matriz de alumínio[10].

O alumínio é a matriz utilizada nos alvos de irradiação desenvolvidos nacionalmente. A liga de alumínio 6061 é utilizada como material de revestimento desses alvos enquanto a matriz físsil é constituída da liga  $UAl_x$ , contendo um composto de urânio de baixo enriquecimento (LEU) com a liga 1050.

Depois de irradiado, os alvos passam inicialmente por um processo de resfriamento em água e em seguida são direcionados para o pós-processamento para recuperação do  $^{99}Mo$ .

Uma das etapas do processamento pós-irradiação consiste na dissolução química, a quente, em soluções alcalinas ou ácidas do conjunto do alvo já irradiado sendo que o método de dissolução em solução ácida é utilizado para os alvos de folhas finas de urânio enquanto a rota alcalina para as miniplacas de  $UAl_x + Al$  [6,8].

O tempo decorrido após a irradiação é um fator importante, pois a meia vida dos isótopos que estão sendo objetivados é relativamente curta, portanto, tanto os procedimentos de dissolução, extração, purificação e logística de distribuição devem ser otimizados o máximo possível a fim de se aumentar o rendimento da produção.

Este trabalho contempla o estudo da dissolução com polarização da liga de alumínio 6061, pretendendo-se que as reações de dissolução sejam acentuadas visando a redução do tempo global do pós-tratamento.

## 2. OBJETIVOS

Estudar os parâmetros tecnológicos necessários à dissolução da liga AA6061 dos alvos de urânio utilizados na produção de  $^{99}\text{Mo}$ , através da técnica de eletroquímica.

Este estudo visa dar suporte tecnológico a um futuro planejamento e construção na etapa de dissolução dos alvos de urânio na planta de produção de  $^{99}\text{Mo}$  do empreendimento Reator Multipropósito Brasileiro-RMB.

### 2.1 Objetivos Específicos

- Estudar potenciais catódicos e anódicos, tempo de exposição em solução, temperatura e concentração de agente alcalinizante sobre amostras experimentais e alvos simulados
- Estudar o comportamento e a influência da aplicação de um processo eletroquímico na dissolução.
- Desenvolver um protótipo de equipamento laboratorial de dissolução eletroquímica.

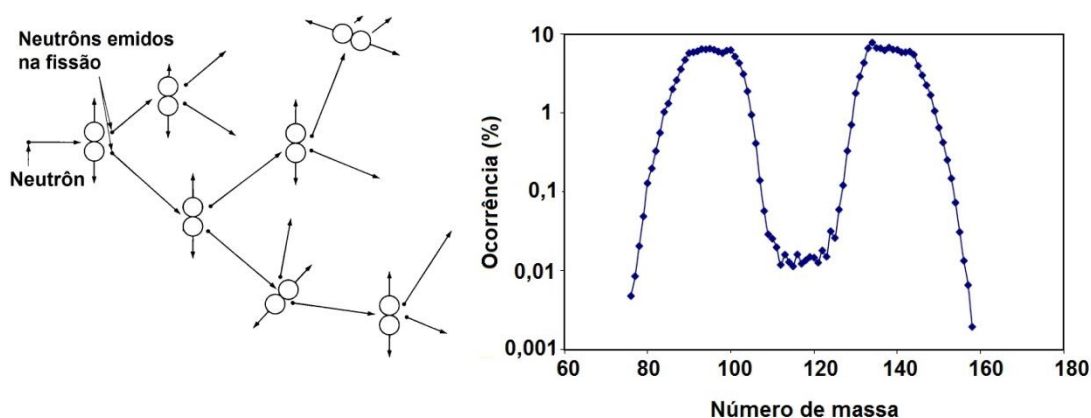
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Montagem dos alvos UAl<sub>x</sub>

Alvos de irradiação são dispositivos que armazenam material físsil, usualmente o  $^{235}\text{U}$ , de forma segura e em quantidades controladas com o intuito de expô-las ao bombardeamento de nêutrons em um reator nuclear. A partir da fissão nuclear do  $^{235}\text{U}$ , gera-se uma grande variedade isótopos designados produtos de fissão.

A Figura 4 representa esquematicamente, o efeito de fissão nuclear do  $^{235}\text{U}$  em reação em cadeia e a distribuição em massa dos isótopos dos elementos gerados durante esse processo.

Figura 4 - À esquerda diagrama esquemático da fissão nuclear em reação em cadeia e à esquerda a distribuição dos produtos de fissão gerados a partir da quebra do  $^{235}\text{U}$ .



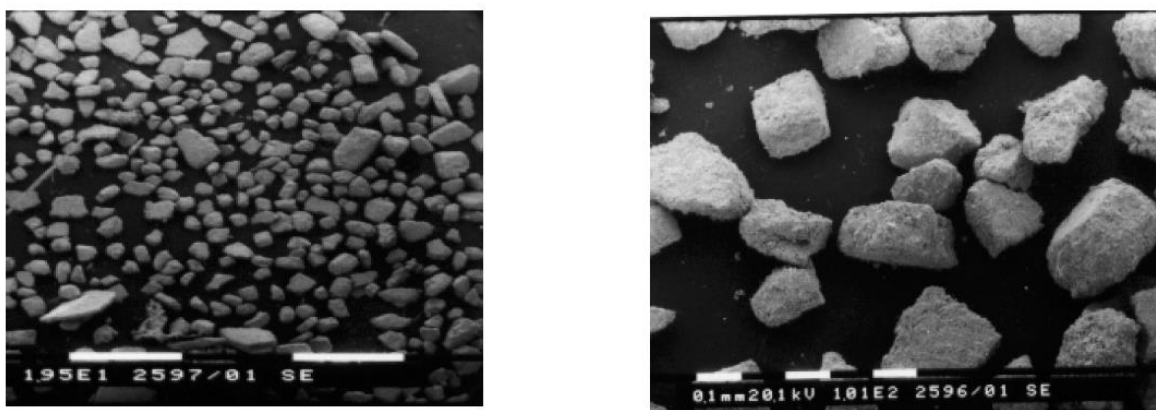
Fonte: À esquerda adaptado de LAMARSH, J. R.; BARATTA, A. J. (2001) [11]; à direita adaptado de Committee on medical isotope production without highly enriched uranium (2009) [4] .

A fabricação de qualquer alvo de irradiação deve atender a cinco principais requisitos básicos [12]:

- Deve ser projetado de forma que seu formato e dimensão física sejam compatíveis com a do reator.
- Deve conter a quantidade suficiente de  $^{235}\text{U}$  para se produzir a quantidade desejada de  $^{99}\text{Mo}$ .
- A dissipação de calor é essencial para prevenir sobreaquecimento durante a irradiação neutrônica no núcleo do reator.
- Criar um revestimento para o alvo que seja uma barreira que impeça a saída de produtos radioativos;
- O alvo deve ser confeccionado com materiais compatíveis com os componentes químicos utilizados no processamento pós-irradiação.

A primeira etapa da produção do alvo de irradiação do tipo placa ( $UAl_x + Al$ ) consiste na fundição de lingotes de urânio metálico com o alumínio de liga 1050 em forno de indução sob atmosfera de argônio para evitar a oxidação do urânio. Os lingotes obtidos da liga intermetálica  $UAl_x$  são moídos, selecionados granulometricamente (Figura 5) e misturada com pó de alumínio 1050 de forma a manter uma proporção específica dos compostos, resultando em um sistema binário de ligas  $UAl_2, UAl_3$  e  $UAl_4$ , em forma de pó, daí a utilização do “x” na denominação da liga  $UAl_x$  [4, 10, 11].

Figura 5 - Liga de  $UAl_x$  moído no processo de produção do elemento de combustível do CNEA, na Argentina



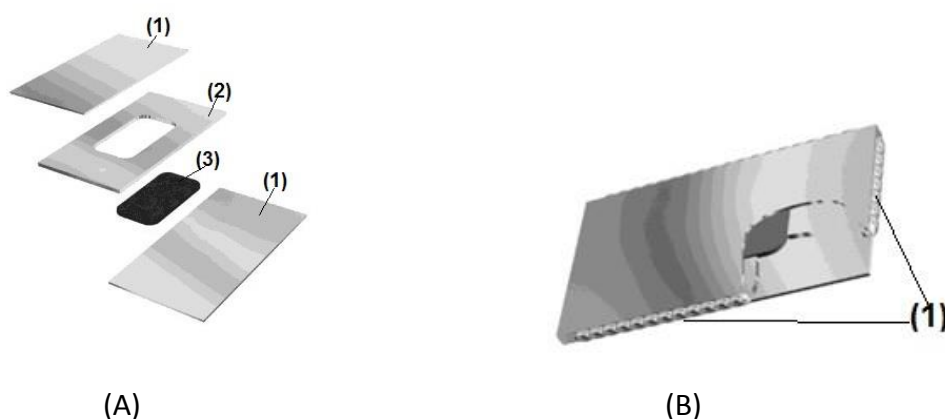
Fonte: KOHUT, C. et al (2000) [13].

A mistura de pós  $UAl_x + Al$  é compactada para a formação de blocos denominados briquetes. A Figura 6 (A) apresenta a montagem do alvo com o briquete posicionado no centro de uma placa chamada moldura e envolvida em outras duas placas planas, denominadas revestimentos. A moldura e as placas de revestimento utilizam a liga de alumínio 6061, pois apresenta propriedades mecânicas que favorecem a composição de uma estrutura robusta, boas propriedades de dissipação térmica e reatividade química com soluções demasiadamente alcalinas o que favorece o processo de pós-processamento para recuperação dos produtos de fissão [13,14].

A junção lateral das placas é soldada por solda TIG sem adição de elemento externo e sob atmosfera de argônio. Um arco elétrico é gerado a partir da ponteira do equipamento de soldagem, gerando temperatura suficiente para promover a fusão entre as três placas. Observa-se na Figura 6 (B) que a solda é efetuada em

parte da lateral do alvo deixando as quinas livres de material para atuar como uma saída de gases para as etapas subsequentes do processo.

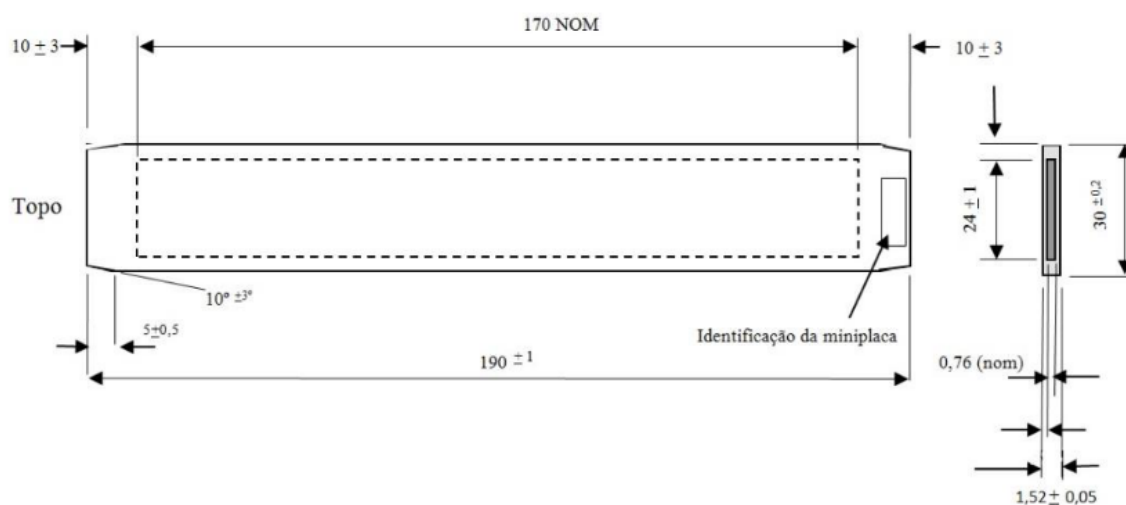
Figura 6- (A) componentes individuais para a montagem mecânica do alvo sendo (1) as placas de revestimento superior e inferior, (2) a placa de moldura e (3) o briquete compactado de  $UAl_x + Al$ . (B) conjunto montado e soldado(1) pronto para laminação com corte para vista da parte interna do conjunto.



Fonte: Adaptado de SALIBA-SILVA M. A, et al. [15].

O conjunto é submetido à uma sequência de etapas de laminação a quente, promovendo o caldeamento das três placas sobrepostas e tendo como produto uma miniplaca totalmente selada contendo em seu núcleo o  $UAl_x + Al$ . Após a laminação, a miniplaca é então cortada para adequar suas dimensões aos suportes irradiadores que serão posicionados no núcleo do reator. A Figura 7 apresenta as dimensões das miniplacas projetadas para serem irradiadas no RMB.

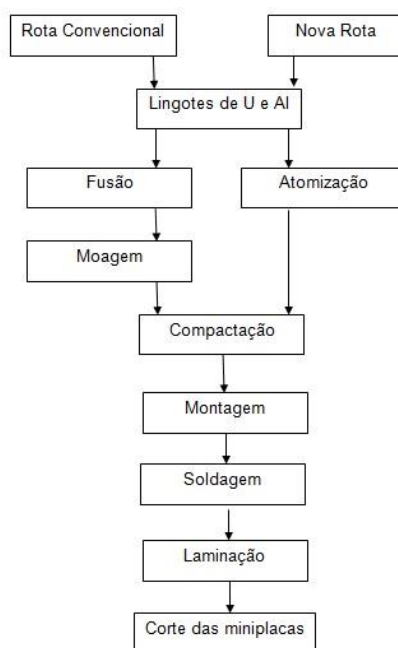
Figura 7 - Desenho técnico das miniplacas com dimensões para suportes no RMB. Unidade de todas as dimensões em mm.



Fonte: CONTURBIA, G. DE L. C. R.(2017) [10].

A Figura 8 apresenta um resumo simplificado do processo de fabricação dos alvos de irradiação do tipo  $UAl_x + Al$ . Apresenta-se, também, o desenvolvimento em andamento na Coréia do Sul, apresentada por KAERI [16], para a substituição das etapas de fusão e moagem pela atomização por meio de centrifugação visando facilitar, tecnologicamente, o processo de produção.

Figura 8 - diagrama de blocos do processo de produção dos alvos de irradiação  $UAl_x + Al$



Fonte: Adaptado de LEE, S-k. et al (2016) [16].

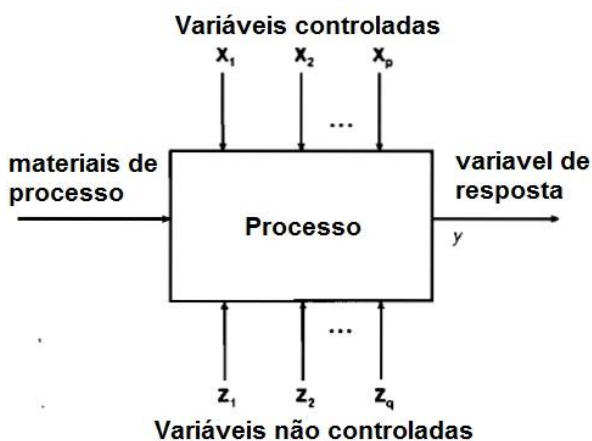
### 3.2 Projeto de experimento fatorial

A estatística é o campo do conhecimento que faz uso da coleta, armazenamento e análise de dados para estudar sistemas das mais diversas áreas do conhecimento para embasar soluções de problemas, tomadas de decisão e analisar possíveis tendências futuras. Na indústria é essencialmente usada aliada à engenharia para melhorar o desempenho e eficiência de processos produtivos [17].

Dentre o ferramental estatístico, apresenta-se o projeto de experimentos fatorial que consiste de uma das técnicas para elaborar roteiros experimentais com a variação de múltiplos parâmetros em magnitudes distintas. Esse método estatístico tem como produto um modelo matemático envolvendo os parâmetros variantes, levando em conta suas interdependências e relevâncias em relação às variáveis independentes almejadas para análise [17,18].

Um projeto de experimentos fatorial é composto fundamentalmente pelas variáveis de resposta que representam as características do sistema que serão analisadas e pelas variáveis de entrada que consistem dos parâmetros que podem, ou não, ocasionar mudanças nas variáveis de resposta. Observa-se na Figura 9, um diagrama esquemático de um estudo genérico de um processo, observando-se as entradas de variáveis controladas ( $X_1, X_2...X_p$ ), as não controladas ( $Z_1, Z_2...Z_q$ ) e a resposta do processo ( $Y$ ) [19,20].

Figura 9 - Esquemático simplificado de um processo multivariável genérico.



Fonte: Adaptado de MONTGOMERY, D. C; Runger, G. C. (2003) [17]

Usualmente, o projeto de experimentos fatorial é utilizado com a aplicação de variáveis em dois níveis distintos, de forma a minimizar o número de experimentos necessários para englobar o comportamento geral do sistema.

À medida que o número de variáveis aumenta, o número de ensaios necessários sobe exponencialmente com a base dois. Dessa forma, considerando-se quatro variáveis, têm-se  $(2 \text{ níveis})^4 \text{ variáveis} = 16$  experimentos, porém com seis variáveis o número de ensaios apresenta um acréscimo relevante de  $2^6 = 64$  e assim por diante.

Além do número de experimentos necessários, temos também um acréscimo no número de interdependências para analisar, o que acarreta numa maior complexidade do modelo. A Tabela 1 apresenta a partir de um número  $k$  de variáveis, quantas interdependências existiriam no modelo matemático [18].

Tabela 1 - Número de interações classificadas por ordem em função do número de variáveis  $k$  de um experimento fatorial

$k$	Ordem						
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª
<b>3</b>	3	3	1	---	---	---	---
<b>4</b>	4	6	4	1	---	---	---
<b>5</b>	5	10	10	5	1	---	---
<b>6</b>	6	15	20	15	6	1	---
<b>7</b>	7	21	35	35	21	7	1

Fonte: BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. (2001) [18]

Para projetos com grandes quantidades de experimentos a serem realizados, existe um recurso chamado experimento fatorial fracionado que faz com que esse número de ensaios experimentais seja reduzido através da seleção estratégica dos parâmetros relevantes e deduzindo-se estatisticamente os demais. MONTEGOMERY e colaboradores[17] relataram a utilização deste modelo de



projeto onde diversos outros autores fazem uso dessa ferramenta em diversas áreas do conhecimento.

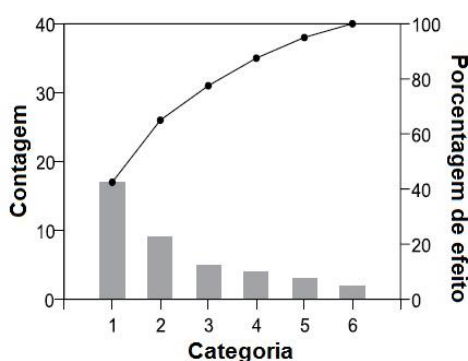
A partir dos dados coletados, é possível fazer uso de ferramentas estatísticas de análise de processos, tais como diagrama de Pareto, distribuição normal, equação de predição e gráficos de contorno. Esse conjunto de resultados serve para descrever e interpretar os experimentos e correlacioná-los com as variáveis utilizadas. Também é possível verificar as interdependências entre as variáveis controladas tornando possível a seleção de valores ótimos para aperfeiçoar as tomadas de decisão [21].

O diagrama de Pareto apresenta, a partir de um gráfico de barras, as frequências de ocorrências das variáveis dependentes do modelo criado, assim como suas interdependências. A partir de níveis de significância estatísticos de referência, como a probabilidade de 95% de significância, é possível determinar quais são os fatores relevantes no experimental.

Industrialmente, o diagrama de Pareto retrata um conceito chamado de regra 80/20 que expressa que 80% dos problemas são ocasionados por uma fração de 20% das possíveis causas. Dessa forma, infere-se que ao solucionar estrategicamente as principais causas de um fenômeno é possível controlar de forma efetiva seu comportamento [22].

Na Figura 10 apresenta-se um exemplo de diagrama de Pareto, na qual há a presença de seis categorias que representam as variáveis de entrada do sistema. Nota-se então que as categorias um e dois acumulam aproximadamente 68% do efeito total na resposta de contagem do exemplo. Conclui-se que ao focar esforços em apenas dois fatores (33,33%), obter-se-ia um ganho de 60% na saída do sistema.

Figura 10 - Exemplo de diagrama de Pareto

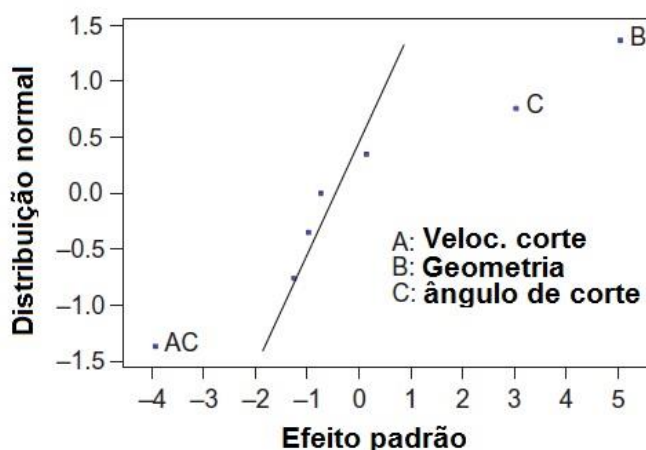


Fonte: WILKINSON, L. (2006) [23].

O diagrama de Pareto fornece a relevância de um parâmetro, porém não retrata a direção da variável sobre o sistema, portanto, há a necessidade de se complementar as informações fornecidas com o gráfico de distribuição normal que apresenta os fatores levando em conta sua direção e magnitude, dessa forma, é possível identificar os efeitos que diminuem a resposta do sistema, representados pelos pontos à esquerda de uma linha de divisão de referência e os efeitos que aumentam a resposta, localizados à direita dessa mesma linha. A distância em relação à referência, determina a magnitude de relevância do efeito [24].

O exemplo na Figura 11 apresenta um estudo realizado com o objetivo de otimizar o desgaste da ferramenta de corte tendo como parâmetros de entrada a velocidade de corte da ferramenta (A), sua geometria (B) e o ângulo de corte (C). Através do gráfico de distribuição normal é possível concluir que a vida útil de uma ferramenta aumenta quando se utilizam ângulos maiores (C). Em contrapartida, a utilização de ângulos altos em conjunto com altas velocidades de corte (AC) resulta num maior desgaste da ferramenta e conseqüentemente reduzindo sua vida útil.

Figura 11 - Exemplo de gráfico de distribuição normal.



Fonte: Adaptado de ANTONY, J. (2014) [25].

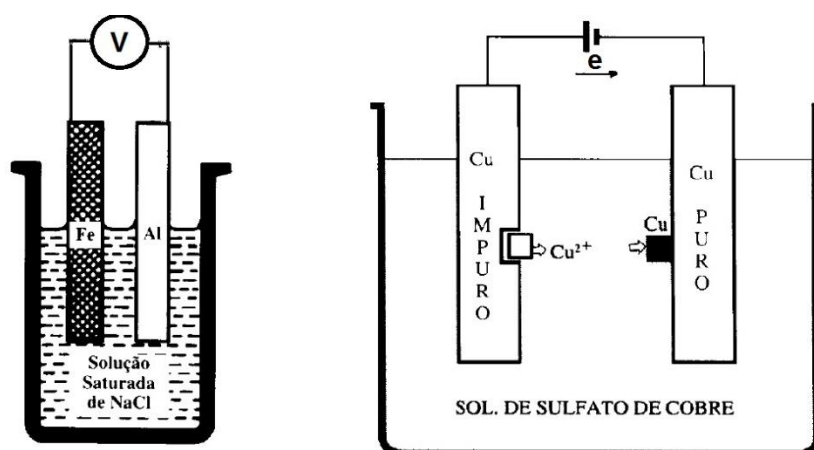
### 3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A eletroquímica é o campo da ciência que estuda e descreve as reações químicas e a transformação da matéria em um sistema onde há troca de cargas induzida [26].

Um sistema eletroquímico básico é composto de dois eletrodos e um meio eletrolítico definido como eletrólito e pode ser classificado como uma célula galvânica (Figura 12 A) ou como uma célula eletrolítica (Figura 12 B). A diferença entre ambas é que em uma célula galvânica, ocorre a transferência de cargas entre os eletrodos devido à diferença de potencial intrínseca dos materiais caracterizada pelas suas diferentes estruturas atômicas e distribuições eletrônicas, gerando dessa forma um fluxo de elétrons que proporciona naturalmente o processo de oxidação e redução.

Já em uma célula eletrolítica, o potencial entre dois eletrodos é fornecido por uma fonte de alimentação externa, dessa forma, é possível controlar o potencial a que um eletrodo é submetido e qual é o fluxo da passagem de corrente que circula entre os eletrodos [27].

Figura 12 - (A) célula galvânica composta por eletrodos de materiais diferentes. (B) Célula eletrolítica para aplicação de purificação de Cu.



Fonte: Adaptado de GENTIL, V. (1996) [27].

Um sistema eletroquímico contempla diversos fenômenos que podem ser observados tanto macroscopicamente e microscopicamente e que estão diretamente envolvidos com sua aplicação tecnológica nos mais diversos setores do

conhecimento. Pode-se citar como exemplos os fenômenos de corrosão, passivação, comportamento fluidodinâmico e termodinâmico [27,28].

Dentre as técnicas eletroquímicas existentes para o estudo do comportamento de um eletrodo imerso em um determinado eletrólito apresenta-se a espectroscopia de impedância eletroquímica que consiste de uma técnica em que se verifica o comportamento da corrente na superfície de um eletrodo com a imposição de perturbações cíclicas de um potencial elétrico alternado em forma senoidal, com amplitude definida e frequências variadas [26].

Esta técnica é utilizada, principalmente para identificar os fenômenos de transporte de massa, a presença e característica de camadas de compostos formados sobre a superfície dos eletrodos e apontar as reações eletroquímicas na interface eletrodo-eletrólito [29].

Um experimental de EIE (Figura 13) é composto fundamentalmente por um eletrodo de trabalho(WE), um contra eletrodo (CE), o eletrólito e um eletrodo de referencia (RE) utilizado para definir, com maior precisão, o potencial eletroquímico no eletrodo de trabalho.

Figura 13 - Representação de um ensaio de EIE com três eletrodos. Eletrodo de trabalho(WE), Contra eletrodo(CE), eletrodo de referência (RE) e sinal elétrico aplicado ao eletrodo (S).



Fonte: AUTOLAB (2011) [30].

Os resultados de um experimental de EIE são mensurados tendo como fator variante a frequência do sinal da perturbação aplicada, que acarretam na geração de uma resposta de corrente na forma de números complexos que por sua vez estabelecem como resposta um valor de impedância também representada por números complexos. Dessa forma, utiliza-se a transformada de Laplace para

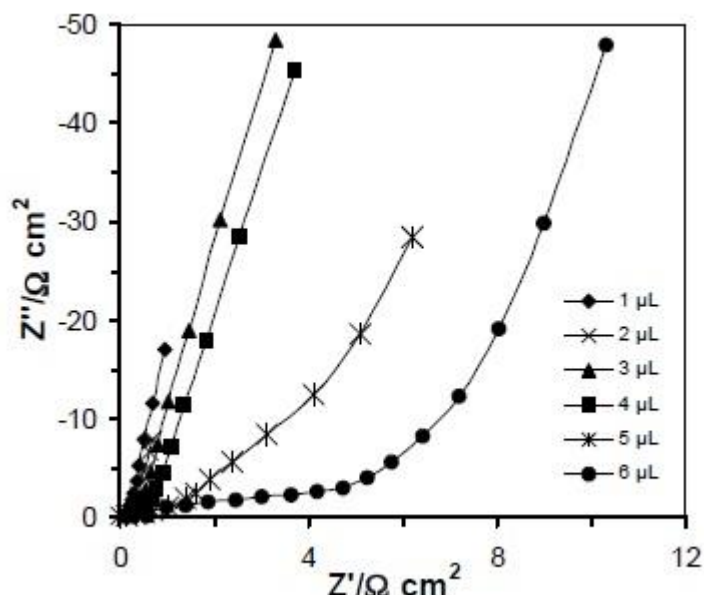
linearizar os dados obtidos fazendo com que possam ser representados em gráficos de duas dimensões denominados gráficos de Nyquist e Bode [31–33]

O gráfico de Nyquist apresenta no eixo das abscissas a parte real da impedância, na superfície do eletrodo de trabalho, que representa a dificuldade da passagem de corrente e é expressa em ohms. No eixo das ordenadas, apresenta a parte imaginária da impedância que pode ser associada ao acúmulo ou indução momentâneo de cargas.

O gráfico de Bode contempla a variação do módulo da impedância e sua respectiva fase em função da frequência da perturbação aplicada. Com esse gráfico é possível analisar individualmente as variáveis real e imaginária e associar seu comportamento aos diversos fenômenos físico-químicos da célula eletroquímica.

Na Figura 14, um exemplo do gráfico de Nyquist, elaborado por YUAN e colaboradores[34] para avaliação da utilização de diferentes concentrações de catalizadores sobre eletrodos de carbono para aplicação em células à combustível.

Figura 14 - Gráfico de Nyquist gerado a partir do ensaio de EIE em uma célula a combustível com separador *Nafion* aplicando diversas concentrações de tinta catalizadora sobre eletrodos de carbono.



Fonte: YUAN, X.-Z et al. (2010) [34].

A partir dos resultados obtidos através do experimental de EIE, é possível formular um modelo matemático associando os gráficos de Nyquist e Bode a um circuito elétrico equivalente formado pela combinação dos componentes eletrônicos passivos básico: resistores, capacitores e indutores em complementação de elementos específicos de fenômenos eletroquímicos como a impedância de Wahlburg e Elemento de constante de fase [35]. A representação dos componentes citados é apresentada na Tabela 2, destacando-se que o único elemento sem a componente imaginária é o resistor e este é associado diretamente à característica de dificuldade de passagem de corrente em determinada estrutura, seja ela formada sobre a superfície do eletrodo ou inerente ao eletrólito.

Tabela 2 - Elementos principais da modelagem matemática da técnica EIE por associação de circuitos elétricos.

Elemento	Símbolo	Expressão matemática
Resistor	R	R
Capacitor	C	$(j\omega C)^{-1}$
Indutor	L	$j\omega L$
Wahlbug	W	$Y_0*(j\omega)^{-0,5a}$
Elemento de constante de fase	CPE	$Y_0*(j\omega)^{-ab}$

Fonte: Adaptado de RAMMELT, U.; REINHARD, G. (1992) [35].

Cada um dos elementos descritos na Tabela 2 pode ser associado com diferentes fenômenos físico-químicos de acordo com seu posicionamento no circuito elétrico. De uma maneira geral, apresenta-se na Tabela 3 uma listagem de alguns dos possíveis fenômenos já validados no meio científico.

Tabela 3 - Tabela de correlação entre modelo de circuitos equivalentes obtidos por EIE e fenômenos físico-químicos em sistemas eletroquímicos.

Elemento	Fenômeno
Resistor	Resistencia ôhmica (eixo real da impedância) tanto do próprio eletrodo, de compostos formados sob sua superfície ou associado ao eletrólito.
Capacitor	Acúmulo de cargas, mudança na constante dielétrica de compostos, formação e manutenção da dupla camada elétrica.
Indutor	Distribuição não uniforme de cargas e adsorção de reagentes na superfície do eletrodo.
Wahlburg	Presença de um fenômeno de difusão e caracterização da sua espessura
Elemento de Constante de Fase	Estruturas contendo características mistas entre resistores e capacitores. Associa a dificuldade de passagem de corrente com acúmulo de cargas o que infere em porosidade em compostos formados sob a superfície do eletrodo.

Fonte: Adaptado de AUTOLAB (2011) [30].

### 3.4 Dissolução do alumínio

O comportamento do alumínio nos mais diversos meios aquosos vem sendo estudado por centros de pesquisa do mundo todo uma vez que este metal e suas diversas ligas são aplicados tecnologicamente de forma extensa devido a sua abundancia na crosta terrestre e suas excelentes propriedades físico-químicas tais como boa condutibilidade térmica e elétrica, usinabilidade, conformabilidade e propriedades anti corrosivas quando expostas ao ambiente.

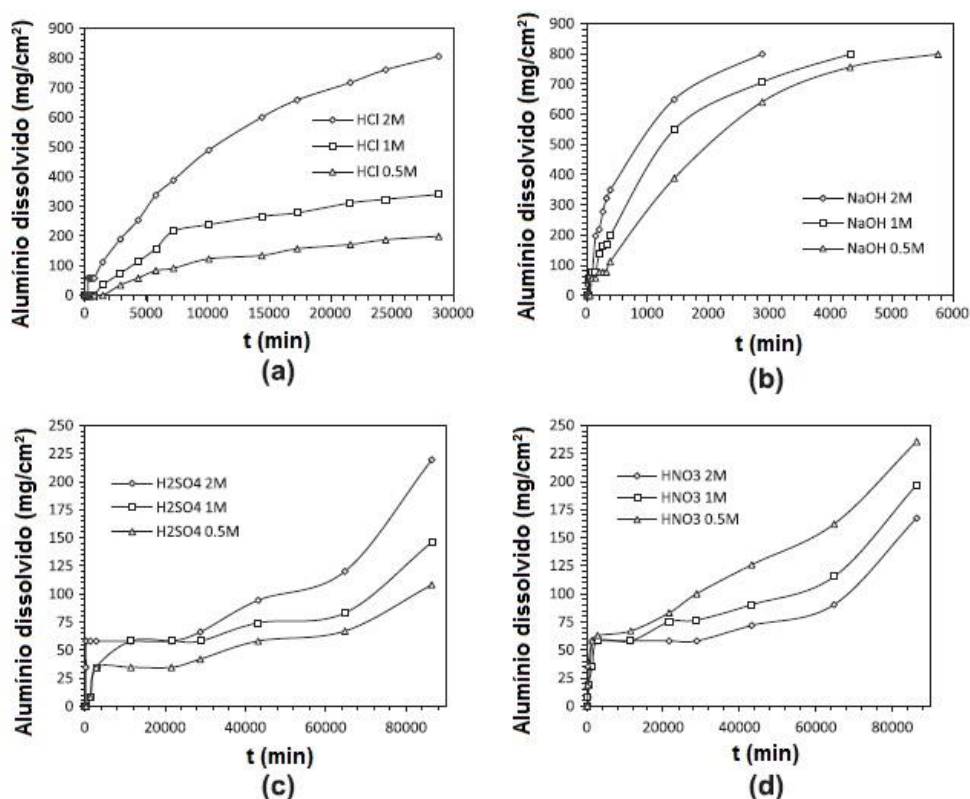
O fenômeno da corrosão ocorre quando há a troca de cargas elétricas ocasionada pela colisão, com orientação favorável, entre as partículas da superfície metálica com um reagente químico promovendo o desprendimento de íons de sua rede cristalina [27,28].

Em um processo de corrosão, devem ser consideradas as características do material metálico tais como sua composição, presença de impurezas, seu processo de produção e suas dimensões mecânicas. Deve-se ponderar também, o meio corrosivo ao qual este metal é exposto destacando a composição química do meio, condições de concentração, pH e a presença de sólidos suspensos [27].

BOUKERCHE e colaboradores[36], estudaram a corrosão do alumínio em meios alcalinos e ácidos com concentrações similares de reagentes e seus resultados (Figura 15) destacam o consumo de massa superior em um menor período de tempo para a solução alcalina de NaOH em todas as variações de concentração de reagentes. Dentre os ácidos utilizados (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>), o que teve maior significância foi o HCl à concentração de 2M, porém, necessitou-se de cerca de dez vezes mais tempo para consumir a mesma quantidade de massa comparado à solução alcalina de mesma concentração. Concluíram que a corrosão ocorre de forma mais intensiva em soluções com reagentes alcalinizantes [36].



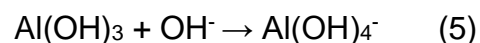
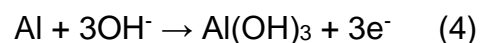
Figura 15 - Resultados experimentais de corrosão do alumínio em soluções ácidas de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e NaOH nas concentrações de 0,5 ; 1 e 2M.



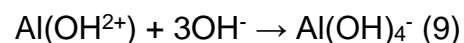
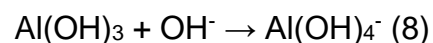
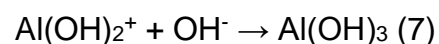
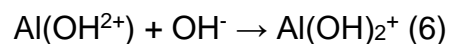
Fonte: Adaptado de BOUKERCHE, I et al. (2014) [36].

O mecanismo e cinética da dissolução das ligas de alumínio utilizando a rota alcalina é bem documentada e constata-se que o principal agente responsável pelo consumo de Al é o íon OH<sup>-</sup> [37–41].

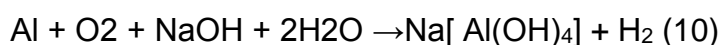
CHU e SAVINELL[39] estudaram a dissolução de alumínio (99,99%) em soluções de KOH utilizando eletrodos rotativos e em diferentes concentrações de solução. Reportaram a dependência da intensidade da reação com a concentração de reagente alcalinizante. Identificaram ainda a diminuição da reação química com o passar do tempo ocasionado pela formação de uma camada de óxido apassivadora cuja reação química proposta se apresenta nas Equações (3) a (6).



MIADOKOVA e MOLNÁROVÁ-PICHOVA[38] documentaram a dissolução em soluções alcalinas de NaOH utilizando concentrações de 1 e 2M e temperaturas de 15, 25, 35 e 45°C. Citaram a transformação da camada inicial composta de “Al...O” para uma fase solúvel “M(OH)<sub>x</sub><sup>y-</sup>” e propuseram as equações (6) a (9).

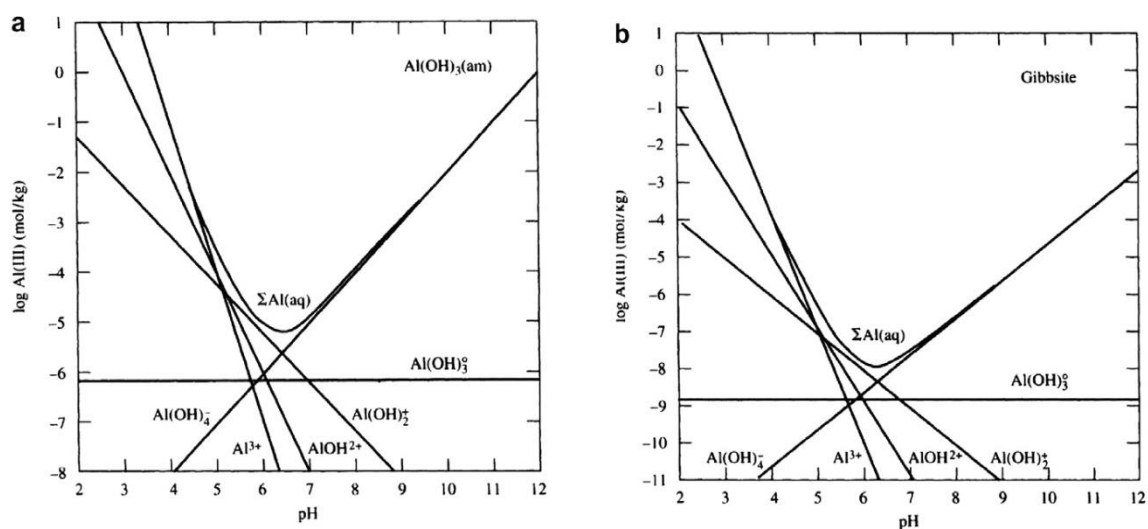


Que por sua vez poderiam ser simplificadas na forma da equação (10):



YUAN e colaboradores[34] descreveram equações semelhantes a MIADOKOVA e CHU e SAVINELL, porém concentraram seus esforços para caracterizar as diferentes fases dos óxidos formados, resultando no diagrama representado na Figura 16 que representa a solubilidade dos compostos formados a partir do pH da solução. Adicionalmente, em seus experimentos, YUAN documentou a formação de variações de fases com o incremento de temperatura. Os dados apresentados seguem as mesmas reações químicas dos pesquisadores anteriormente citados, destacam-se a formação majoritária dos óxidos Al(OH)<sub>3</sub> e Al(OH)<sub>2</sub> para pH alcalinos (>11).

Figura 16- (A) diagrama da solubilidade da fase amorfa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a  $25^\circ\text{C}$  e (b) solubilidade da fase gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a  $25^\circ\text{C}$



Fonte: YUAN, X.-Z et al. (2010) [34].

Outro fator que influencia o processo de dissolução é a presença de diferentes elementos de liga que podem, ocasionalmente, apresentar resistência à corrosão em meios alcalinos ou formar compostos que potencialmente se precipitam sob a superfície do material e geram uma camada passivadora que minimizam o contato direto entre o metal e a solução. MACFARLANE e colaboradores[42] relataram a formação e a caracterização de algumas dessas camadas formadas durante o processo de dissolução de ligas de alumínio 6061 e 8001.

Nas ligas de alumínio 6061, MCFARLANE reportou a formação de um óxido com coloração cinza característica dos óxidos de Mg e Si em conjunto com o precipitado de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , já na liga 8001 observou-se a presença de uma cor com espectro voltado para a cor vermelha devido a presença de uma maior percentagem de Fe presente na liga que propiciou maior quantidade de óxido de ferro.

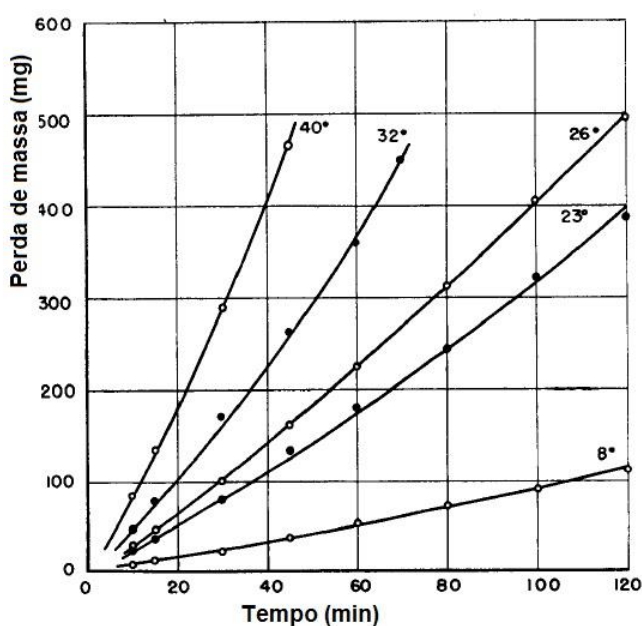
LATHA e sua equipe[43], realizaram ensaios com a liga 6061 com a adição de  $\text{TiB}_2$ , em soluções alcalinas de NaOH em concentrações de 0,25/ 0,5 e 1M constatando a formação de um composto de cor escura sobre a superfície das amostras assim como MACFARLANE. Ao caracterizar as amostras por microscopia

eletrônica de varredura (MEV), chegaram à conclusão de que a composição majoritária dessa camada era composta de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

MOKADDEM et al[44] usaram adição de NaCl à solução de NaOH para aumentar a solubilidade da liga de alumínio 1199 e utilizaram de modelagem para explicar essa interação do NaCl durante a formação de pites sobre a superfície do alumínio. Estabeleceu-se que o NaCl pode beneficiar o aumento de solubilidade do alumínio na forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , pois induz a formação de um composto  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ , que é totalmente solúvel, mantendo o alumínio dissolvido no íon  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . O NaCl também traz à solução o ânion  $\text{Cl}^-$ , que é um formador de pites em superfícies do metal, acentuando a dissolução de ligas de alumínio.

A utilização de temperatura para incremento da solubilidade do metal no meio alcalino foi verificada também por STRECHER et al[37,45], nas temperaturas de 8, 23, 26, 32 e 40°C. O pesquisador verificou a perda de massa em amostras de alumínio 1050 em períodos de 20min e gerou um gráfico (Figura 17) com o perfil da perda de massa resultando em curvas lineares com coeficientes angulares diversos que representam fisicamente, o incremento da taxa de massa dissolvida.

Figura 17 - Perfil de perda de massa de Al ao longo do tempo em diferentes temperaturas de solução de NaOH 0,2M.

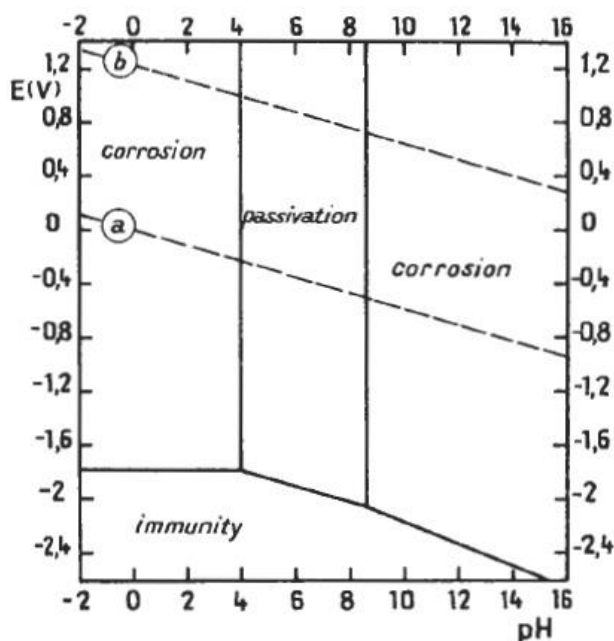


Fonte: STREICHER, M. A. (1948) [37,45].

A dissolução de alumínio em meio alcalino ocorre quimicamente, mas também pode ser feita quando o alumínio é polarizado catodicamente ou anodicamente.

Segundo POURBAIX[46], um determinado metal pode gerar comportamento corrosivo ou de passivação em função do pH da solução e do potencial elétrico ao qual é submetido. O controle desse fenômeno para o alumínio é demonstrado, graficamente na Figura 18 que fornece também, algumas das possíveis fases e composições de óxidos e hidróxidos que se formam sobre o eletrodo em condições fixas de temperatura e pressão. Pode-se observar que para valores de pH entre 4 e 8,5 existe uma zona de passivação e que, é possível, através da aplicação de potenciais abaixo de -2V, realizar a transição de uma zona de passivação e corrosão para uma zona de imunidade.

Figura 18 - Diagrama de Pourbaix do alumínio em condições normais de pressão e temperatura sem elementos que reagem gerando compostos solúveis.

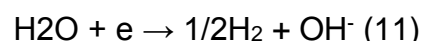


Fonte: POURBAIX, M. (1974) [46].

Deve-se salientar que o estudo teórico realizado por POURBAIX não considera substâncias que reagem com o metal e suas camadas oxidantes para formar complexos solúveis.

Quando o alumínio em soluções alcalinas é polarizado negativamente ocorre o fenômeno conhecido como "corrosão catódica". Foi relatado pela primeira vez por CALDWELL E ALBANO [44].

Ao polarizar uma amostra catodicamente, na superfície do eletrodo promove-se o fenômeno da eletrolise que é regida pela equação (11) tendo como resultado a evolução do gás H<sub>2</sub> e a liberação de íons OH<sup>-</sup>.



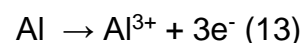
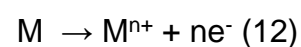
SALIBA-SILVA e colaboradores[15] realizaram experimentos com a liga 6061, utilizando soluções alcalinas de NaOH com adição de NaCl e com polarização catódica com potencial fixo de -2,5V. Observaram a importância do pH (9 a 12) e do tempo (500 a 4000s) na dissolução do alumínio chegando à conclusão de que a taxa de dissolução aumenta ao se elevar o pH. Através de imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios x (DRX), detectaram a presença de elementos de liga (Mg e Si) na composição de óxidos passivadores [15]. Concluíram que a evolução de bolhas de H<sub>2</sub>, associada à formação de OH<sup>-</sup> e a formação de pites proporcionados pelos íons Cl<sup>-</sup> contribuíram para uma maior perda de massa das amostras de alumínio 6061.

SEDERCHNOVA et al[47], polarizaram catodicamente amostras de alumínio 6061 e 1199 em soluções salinas de NaCl com concentração de 3%. Observaram a evolução do gás H<sub>2</sub> e a transição de óxidos de alumínio nas formas de Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e AlOOH. Adicionalmente, notaram a formação de óxidos de Si na forma de SiO<sub>2</sub> insolúvel e sua posterior transição para SiO(OH)<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup> solúveis e a formação de compostos insolúveis de Mg e Si, na forma de Mg<sup>+</sup> e MgSiO<sub>3</sub>.

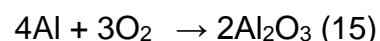
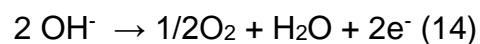
TRAN et al[48] identificaram a formação de óxidos formados após a dissolução com polarização catódica em soluções de NaOH através da técnica de espectroscopia de impedância de eletroquímica (EIE) que gerou um modelo de circuito elétrico equivalente demonstrando a formação de duas camadas sobrepostas de materiais eletricamente isolantes [48].

A polarização anódica do alumínio e suas diferentes ligas em soluções alcalinas contendo íons  $\text{OH}^-$ , acarretam na miscigenação de fenômenos químicos e eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo[49] [50]. Dentre os fenômenos eletroquímicos que ocorrem devido a aplicação de um potencial forçado por uma fonte de alimentação externa, encontram-se:

- O desprendimento do metal de sua rede cristalina na forma de cátions (oxidação), ocasionada pela retirada de seus elétrons de valência ditadas genericamente pela equação (12) e para o alumínio na equação (13) [51].



- O fenômeno de eletrólise da água, que na reação anódica (14), ocasiona a evolução do gás  $\text{O}_2$  que pode, eventualmente, interagir com os cátions produtos da equação (14) e formar o composto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  segundo a equação (15).



Os produtos das reações eletroquímicas, alternativamente, ainda tendem à associar-se às reações químicas espontâneas descritas nas reações (6) a (10) citadas anteriormente.

CURIONI e SCENINI[51] estudaram o mecanismo de dissolução de amostras de alumínio durante a polarização anódica enfatizando o surgimento da evolução de gás  $\text{H}_2$  na superfície do eletrodo em contradição com a teoria eletroquímica ditada na equação (14). Associaram seus resultados com diversas teorias apresentadas na literatura que correlacionam a interação entre os fenômenos químicos e eletroquímicos dentre as quais se destaca a formação e desprendimento de uma camada de cátions metálicos  $\text{Al}^{3+}$  da superfície do eletrodo (efeito eletroquímico) e sua posterior transição para os óxidos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4$  (efeito químico espontâneo) que resultam na formação e evolução do gás  $\text{H}_2$ .

Na literatura, a polarização anódica e o pH das soluções são essencialmente aplicadas de forma controlada visando regiões de apassivação e imunização para formar camadas preferencialmente compactadas e densas com o objetivo de prevenção da corrosão. Tal técnica é denominada anodização. KIM et al [52] e MCDONALD et al[53] verificaram a formação de camadas de óxidos não condutores mistos, provenientes de diferentes aditivos utilizados nas ligas de alumínio.



### 3.5 Dissolução do alvos de irradiação.

O primeiro processo de dissolução de alvos UAlx em meios puramente alcalinos foi realizado em 1976 por A. Sameh na Alemanha em alvos com urânio de alto enriquecimento. O processo revolucionou o pós-tratamento de alvos de irradiação e por volta de 1983, foi adotado industrialmente sendo utilizado em 30~40% do  $^{99}\text{Mo}$  produzido no mundo.

LEE[16] revisou o histórico do processo de desenvolvimento da dissolução de alvos do tipo UAlx e sua implantação no programa de produção de radioisótopos na Coreia (KAERI).

MCFARLANE, et al. [54], detalham o processo de dissolução em alvos em escala laboratorial e industrial, desde a dissolução do revestimento até o processo de filtragem onde são retirados a maior parte dos produtos de fissão.

No Brasil, o IPEN-CNEN/SP, estuda a implantação do tratamento pós irradiação de alvos de irradiação para suprir a demanda nacional de  $^{99}\text{Mo}$  através de sua produção no RMB.

CAMILO, et al. [55,56] realizaram experimentos de dissolução com agente alcalinizante de NaOH associado à adição de  $\text{NaNO}_3$  com o objetivo de reduzir a quantidade de gás  $\text{H}_2$  liberada durante o processo. Obtiveram redução significativa na quantidade evoluída de gases, porém, em quantidades excessivas, o aditivo reduz a taxa de dissolução do processo.

LINARDI, et al [57], estudaram a influência das fases de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  no processo de dissolução, constatando sua estabilidade em soluções com pH alcalino (8 a 14) e conseqüentemente, sua precipitação na superfície representando uma diminuição da área exposta de alumínio.

ARAUJO et al [58,59], verificaram, experimentalmente, o comportamento exotérmico do processo de dissolução das ligas de alumínio 6061 e 1050 em soluções de NaOH.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

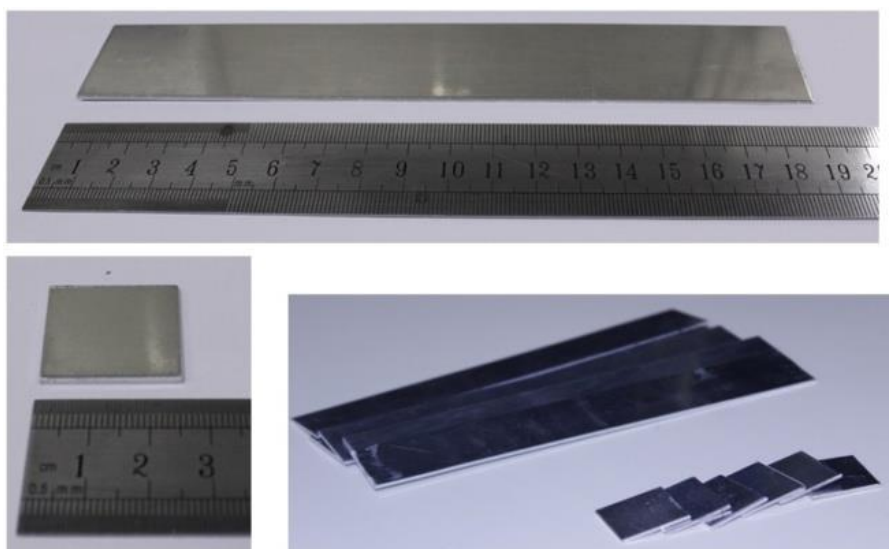
### 4.1 Caracterização química da liga de alumínio 6061

As amostras utilizadas nos experimentos do presente trabalho são provenientes do setor de produção dos elementos combustíveis do centro de combustível nuclear (CECON). As amostras foram analisadas utilizando a técnica analítica instrumental de espectrometria de fluorescência de raios x que permite quantificar elementos químicos do boro ao urânio.

O ensaio foi realizado no próprio CECON, utilizando o equipamento do fabricante Bruker, modelo S8 Tiger Series 2 do laboratório de caracterização química.

As chapas, representadas na Figura 19 com espessura média de 1,5mm foram então cortadas padronizadamente nas dimensões de 25 (L) x 25 (C) para ensaios em pequena escala e 190(L) x 30(C) para a etapa de simulação da dissolução de alvos em escala 1:1.

Figura 19 – Conjunto de chapas da liga 6061 após o corte em guilhotina.

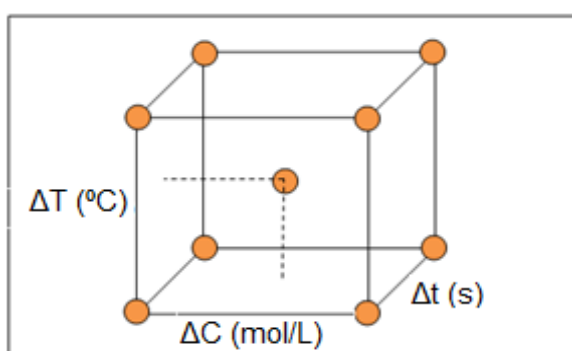


Fonte: Autor da dissertação.

#### 4.2. Primeira etapa experimental: dissolução química

Na primeira etapa experimental, foi estudada a dissolução de alumínio em soluções alcalinas sem a polarização das amostras. Com o auxílio de software de análise estatística (MINITAB, 2019), gerou-se um modelo e um roteiro experimental fatorial  $2^3$  que está representado graficamente na Figura 20 sendo possível identificar os parâmetros de temperatura, concentração e tempo de processo.

Figura 20 - Visualização em cubo do experimental com variação da temperatura, concentração da solução e tempo de ataque químico.



Fonte: Autor da dissertação.

Para esta etapa, foram utilizados os parâmetros com variação de dois níveis citados na Tabela 4, com a adição de um ponto central, duas repetições de cada instância do experimental e uma organização aleatória da ordem de execução.

Tabela 4 - Níveis de variação dos parâmetros da primeira etapa experimental.

Variáveis	Condições Experimentais
Temperatura	30 e 60°C
Concentração	3 e 6 mol/L NaOH
Tempo	10 e 20 minutos

Fonte: Autor da dissertação.

Antes de serem submetidas à dissolução, todas as chapas da liga de alumínio 6061 foram submetidas a um processo de limpeza abrasiva com sabão neutro seguida de lavagem com água deionizada.

A técnica de avaliação por perda de massa das amostras foi utilizada para análise dos resultados.

#### 4.3 Segunda fase experimental: dissolução eletroquímica

Com base nos resultados obtidos pela primeira fase experimental, fixaram-se os parâmetros de temperatura, tempo e concentração de solução. Utilizou-se uma fonte de corrente contínua com controle de tensão e corrente, do fabricante General Inverter, modelo GI-21C para adicionar um valor fixo de densidade de corrente com polarização tanto catódica quanto anódica para se determinar qual contribui de forma mais efetiva no aumento da massa dissolvida.

Elaborou-se, em seguida, um novo projeto de experimentos 2<sup>3</sup>, novamente utilizando o software Minitab, fixando o parâmetro de temperatura e tendo como variáveis a concentração, tempo e variação da densidade de corrente anódica aplicada descritas na Tabela 5. O principal objetivo deste experimental foi de verificar a influência da densidade na massa dissolvida dos eletrodos.

Para efeitos de comparação, utilizaram-se chapas com as mesmas dimensões e os mesmos tratamentos de limpeza da primeira etapa experimental.

Tabela 5 - Níveis de variação dos parâmetros da dissolução com adição de polarização.

Variáveis	Condições Experimentais
Concentração	3 e 6 mol/L NaOH
Densidade de corrente	0,07 e 0,6 A/cm <sup>2</sup>
Tempo	10 e 20 minutos

Fonte: Autor da dissertação.

Ainda nessa etapa, foram selecionados os parâmetros ótimos para o processo e uma nova sequência de experimentos, ilustradas na Tabela 6, com e sem polarização foram realizadas, porém, desta vez medindo-se o tempo total da dissolução das chapas.

Tabela 6 – Parâmetros para experimentação com contagem de tempo de dissolução total de amostras de AA6061.

Parâmetros	Condições Experimentais
Concentração	3 mol/L NaOH
Densidade de corrente	0; 0,07 e 0,6 A/cm <sup>2</sup>
Temperatura	90 °C
Volume de solução	5L

Fonte: Autor da dissertação

#### 4.4 Caracterização microestrutural

##### 4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi empregada para comparar os efeitos resultantes na morfologia das amostras após o processo de dissolução química e eletroquímica. Um microscópio eletrônico de varredura do fabricante Thermo Fisher, modelo Quattro ESEM foi utilizado com parâmetros de magnificação de 1000x, feixe de elétrons de 20keV e EDS para análise qualitativa dos compostos formados sob a superfície do eletrodo.

##### 4.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Espectroscopia de impedância eletroquímica foi aplicada com um potenciostato/galvanostato de modelo PGSTAT32, fabricante Metrohm em conjunto com o software NOVA para avaliar a formação e a estruturação da superfície dos eletrodos antes e após os ensaios de dissolução. As amostras foram submetidas a um potencial de circuito aberto (OCP) durante um período de 120s ou até sua estabilização com precisão de 1mV e em seguida aplicou-se um sinal senoidal com amplitude de 10mV e intervalo de frequência de 1Hz à 100kHz sobre o potencial de estabilização. Utilizou-se solução de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com concentração de 0,1M, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag-AgCl.

#### 4.4.3. Difração de raios x

As amostras de alumínio de liga 6061 antes e depois da dissolução química e eletroquímica foram realizadas no Centro de Ciência e Tecnologia dos materiais (CCTM) com o equipamento da marca Rigaku, modelo Multiflex com os parâmetros de varredura angular de 10 a 90° com passo de 0,04 operando a 40kV. As análises foram realizadas com auxílio do software QualX2[60] e sua base de dados POW\_COD.

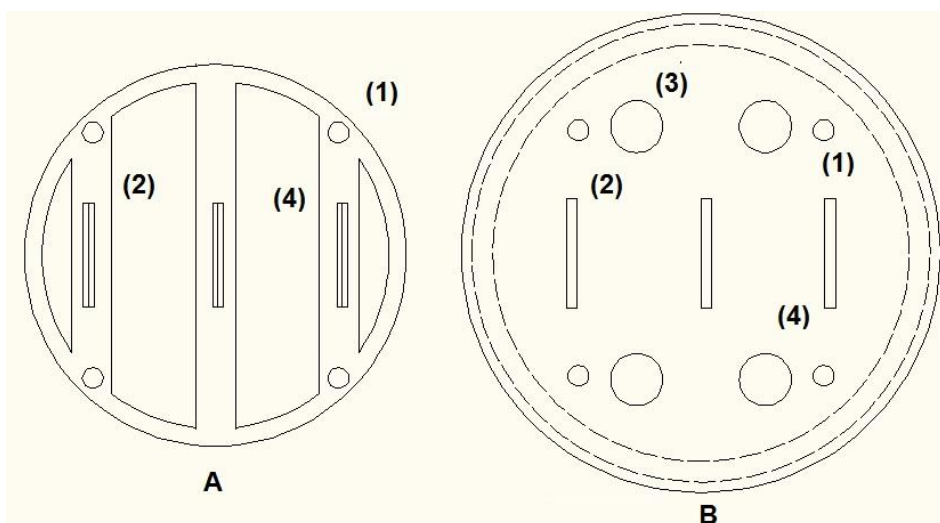
#### 4.4 Terceira fase experimental: Dissolução de chapas de alumínio com dimensões idênticas aos alvos de irradiação UAl<sub>x</sub> projetadas para o RMB

A partir dos resultados dos experimentos com chapas de AA6061 em menor escala, realizaram-se em laboratório a dissolução química e eletroquímica com chapas em escala 1/1 dos alvos de irradiação projetadas para o RMB (sem a liga intermetálica UAl<sub>x</sub> + Al), medindo-se o tempo de dissolução com parâmetros de temperatura à 90°C, concentração de solução de 3M NaOH e volume de solução de 5L.

Com o intuito de realizar simulações laboratoriais com chapas de alumínio de dimensões reais dos alvos, que serão utilizados no RMB, elaborou-se um protótipo para dissolução em laboratório com capacidade de dissolução de uma miniplaca por vez.

Os componentes do protótipo foram desenhados individualmente em 2D utilizando escala 1/1. Na Figura 21, identifica-se à esquerda o suporte intermediário dos eletrodos e à direita a tampa do equipamento. (1) representam os furos de fixação das hastes estruturais, (2) o suporte para a placa e o contra-eletródo e (3) rotas de saída de gases gerados durante o processo.

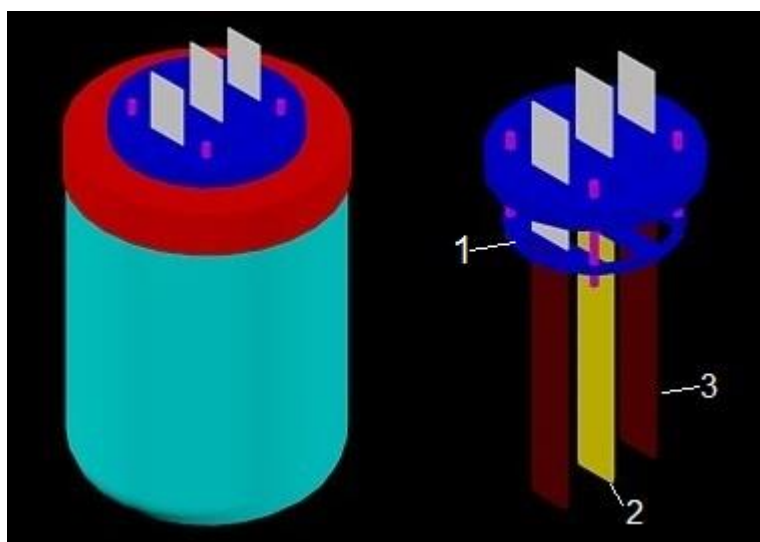
Figura 21 - Projeto do protótipo laboratorial de dissolução em vista superior. (A) suporte intermediário para a miniplaca e para os eletrodos auxiliares e (B) tampa do protótipo com saída.



Fonte: Autor da dissertação.

A simulação da montagem foi feita em 3D (Figura 22), também com escala 1/1. O protótipo consiste de um reservatório, com controle de temperatura, que armazena a solução alcalina de NaOH. No interior do reservatório, há o suporte intermediário (1) de material inerte ao reagente, que atua como base estrutural para a miniplaca (2) com dimensões RMB e os eletrodos auxiliares (3).

Figura 22 - Simulação de montagem do protótipo em 3D. (A) Conjunto montado em célula com capacidade de 5L de solução. (B) Conjunto montado com as miniplacas fora do recipiente.



Fonte: Autor da dissertação.

Este conjunto intermediário estará conectado com uma tampa que disponibilizará as conexões externas para polarização da chapa além de uma saída de exaustão dos gases gerados pela reação e um suporte para o sensor de temperatura

Para a seleção dos materiais, levou-se em conta:

- A resistência química frente a soluções alcalinas de NaOH ( $\text{pH} > 14$ );
- A temperatura à que seriam expostos os materiais;
- Sua resistência mecânica;
- Condutividade elétrica;
- Disponibilidade no mercado e tempos de aquisição;
- Capacidade de usinagem.

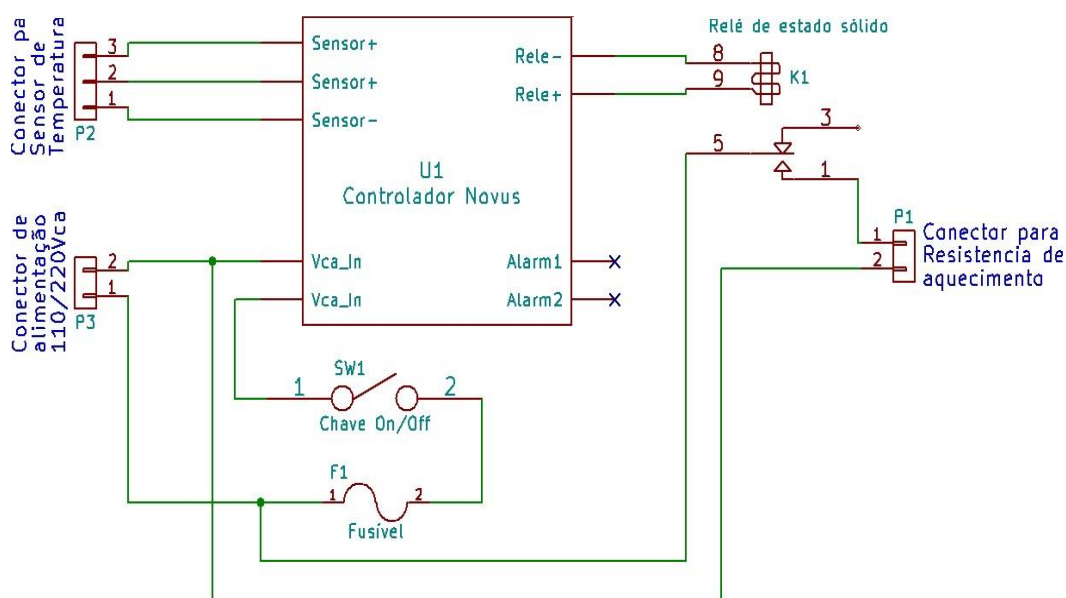


A parte elétrica do protótipo consiste de um controlador de temperatura com algoritmo de controle proporcional, integral e derivativo (PID), com entrada para um sensor de temperatura que monitora a temperatura da solução e um conjunto para acionamento de cargas resistivas para dosar a potência em resistências de aquecimento.

Inicialmente, levantaram-se as especificações técnicas de todos os componentes para elaboração de um circuito elétrico esquemático com auxílio do software de computador KiCAD. As conexões e cabos foram dimensionados de forma a suportar resistências de aquecimento monofásicas e bifásicas (110 e 220V) com capacidade de corrente até 80A. Projetou-se o conjunto de forma que os componentes fossem modulares para que fosse possível adaptar tanto os sensores como os atuadores de aquecimento no protótipo de dissolução.

Os parâmetros PID foram dimensionados automaticamente pelo controlador a partir da amostragem do comportamento do sistema de aquecimento por procedimento de calibração.

Figura 23 - Circuito elétrico esquemático do controlador de temperatura do protótipo.



Fonte: Autor da dissertação

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da liga de alumínio 6061.

A Tabela 7 apresenta a caracterização química por FRX do material utilizado nas subseqüentes etapas experimentais. Nota-se que todos os elementos que compõem a liga estão dentro das especificações de referência da Alcoa.

Tabela 7 - Caracterização química por FRX das amostras de alumínio 6061.

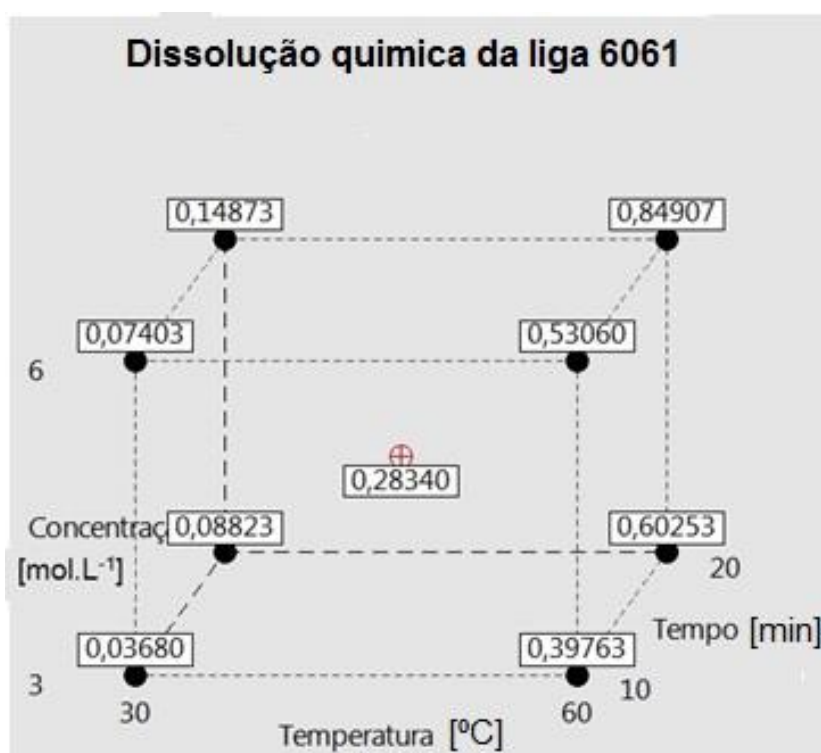
Elemento	Espec. Min	Espec. Max	Resultado
Al	95,8	98,6	97,63
Mg	0,8	1,2	0,815
Si	0,4	0,8	0,798
Cu	0,15	0,4	0,225
Fe	0	0,7	0,2178
Mn	0	0,15	0,0359
Cr	0,04	0,35	0,0531
Ti	0	0,15	0,0217
Outros			0,2035

Fonte: Autor da dissertação

## 5.2. Processo de dissolução química

Utilizando o modelo de experimentos fatorial do Minitab [24], elaborou-se um roteiro de ensaios variando os parâmetros conforme descrito na Tabela 4, tendo como resultado o diagrama em forma de representação de cubo (Figura 24).

Figura 24 - Representação em forma de cubo dos resultados experimentais de dissolução química. Cada eixo representa uma variável estudada no processo e os valores apresentados nos vértices representam a massa dissolvida em gramas.



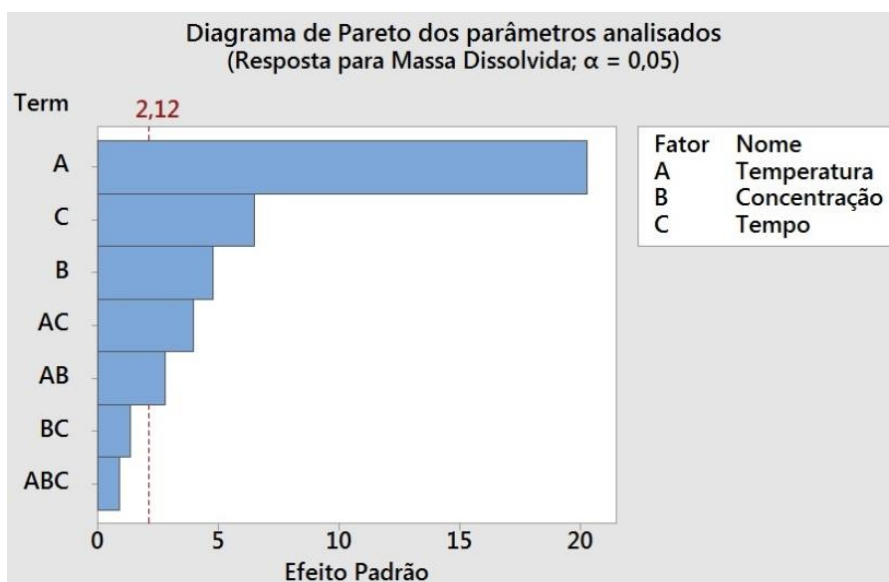
Fonte: Autor da dissertação.

Utilizou-se das ferramentas de gráfico de Pareto, distribuição normal e representação em cubo para visualizar e documentar o comportamento da resposta (massa dissolvida) frente à variação dos fatores de processo (temperatura, concentração da solução e tempo de processo).

Verificou-se na primeira etapa experimental, a relevância dos parâmetros estudados no sistema de dissolução sem a aplicação de potencial elétrico. O gráfico de Pareto (Figura 25) aponta a intensidade dos parâmetros no processo e filtra, através de uma linha de relevância de 95%, quais são relevantes ou não. Constata-

se que todos os parâmetros estudados nesta etapa, contribuem individualmente de forma mais efetiva.

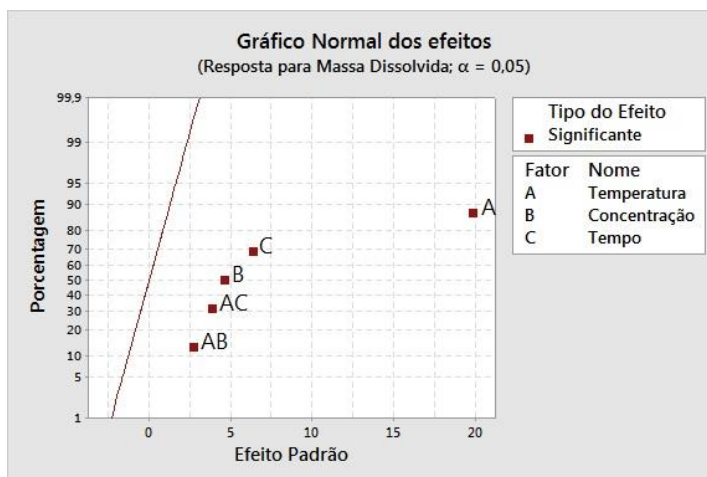
Figura 25 - Diagrama de Pareto da dissolução química de AA6061



Fonte: Autor da dissertação

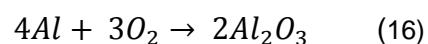
A partir do gráfico de distribuição normal (Figura 26), destaca-se que todos os parâmetros estão dispostos ao lado direito da linha de referência, o que significa que todos atuam de forma direta sobre a massa dissolvida, ou seja, o aumento numérico de A, B, C e as interdependências AC e AB acarretam em um aumento na massa dissolvida das amostras.

Figura 26 -Gráfico de distribuição normal do experimental fatorial  $2^3$  de dissolução química

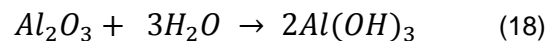
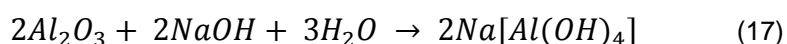


Fonte: Autor da dissertação

As amostras de AA6061 estão inicialmente recobertas por uma camada incolor de óxido composta majoritariamente por  $Al_2O_3$  formada pela exposição do metal ao oxigênio presente na atmosfera de acordo com a Equação (16). Tal camada, também observada por BOUKERCHE et al, possui alta compactação e aderência à superfície formando uma camada apassivadora que previne posteriores fenômenos corrosivos.

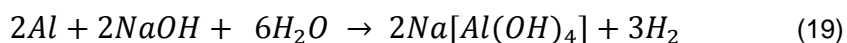


Ao entrar em contato com a solução contendo NaOH e  $H_2O$ , uma reação espontânea entra em vigor regida pelas equação (17) e equação (18), na qual é possível notar a transformação do óxido  $Al_2O_3$  para o composto solúvel  $Na[Al(OH)_4]$  e o insolúvel  $Al(OH)_3$ .



Posteriormente, o composto  $Al(OH)_3$  pode ainda se combinar com o íon  $OH^-$  presente na solução e se converter ao  $Al(OH)_4^-$ .

Após consumir a camada apassivadora, a superfície do eletrodo metálico fica exposta ao eletrólito e reage com os íons  $OH^-$  e seu comportamento é ditado segundo a equação (19) apresentando o mesmo composto solúvel formado pelo óxido  $Al_2O_3$  com a evolução adicional do gás hidrogênio.



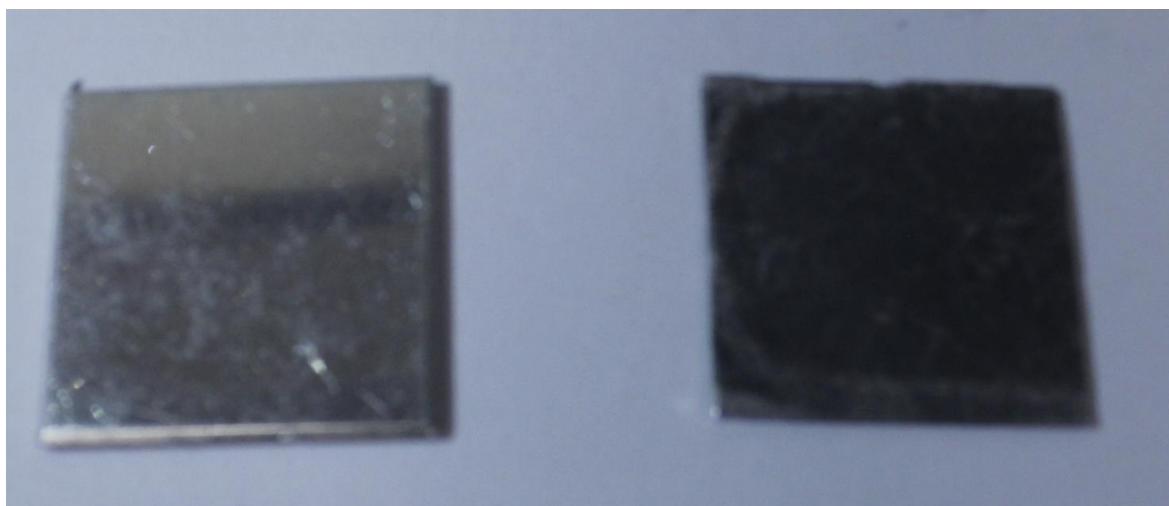
Para que ocorram reações químicas efetivas, é necessária a colisão de partículas dos reagentes com orientação favorável e que tenham uma quantidade mínima de energia de ativação [61]. Ao se aumentar a temperatura da solução, estamos inserindo energia e fazendo com que haja uma movimentação mais vigorosa dos átomos e íons presentes no meio, tendo como consequência uma maior taxa de colisão interatômica e uma energia no sistema que se sobrepõe à

energia de ativação; gerando, conseqüentemente, uma reação de maior intensidade e promovendo maior taxa de dissolução da amostra.

O fator concentração de reagente NaOH, também relevante no processo químico, contribui através da disponibilização de maior quantidade de íons  $\text{OH}^-$  na solução alcalina. Uma maior quantidade de  $\text{OH}^-$  irá interagir com maior quantidade de Al e as diversas fases dos óxidos formados[15, 23].

O tempo é a variável que desejamos reduzir no processo de dissolução do revestimento e matriz do alvo  $\text{UAl}_x + \text{Al}$ . Nos experimentos da primeira fase, constatou-se que quanto maior o tempo em que a amostra fica exposta à solução, maior a quantidade de alumínio que reage, apesar da formação de uma camada de cor escura sob a superfícies das amostras (Figura 27) composta por óxidos de alumínio em conjunto com o magnésio e silício presentes na liga[15], também encontrada por SEDERCHNOVA et al [47] , e que proporcionou a apassivação temporária das chapas de alumínio e conseqüentemente diminuiu a taxa de dissolução.

Figura 27 - À esquerda, chapa de alumínio 6061 e à direita chapa após dissolução química com camada de oxido de cor preta.



Fonte: Autor da dissertação

Observa-se ainda na Figura 25 e Figura 26, que as interdependências temperatura-tempo e temperatura-concentração podem ser consideradas como relevantes, ainda que muito inferiores em comparação com os efeitos individuais. Tais dados confirmam que a presença de maiores quantidades de reagentes e o

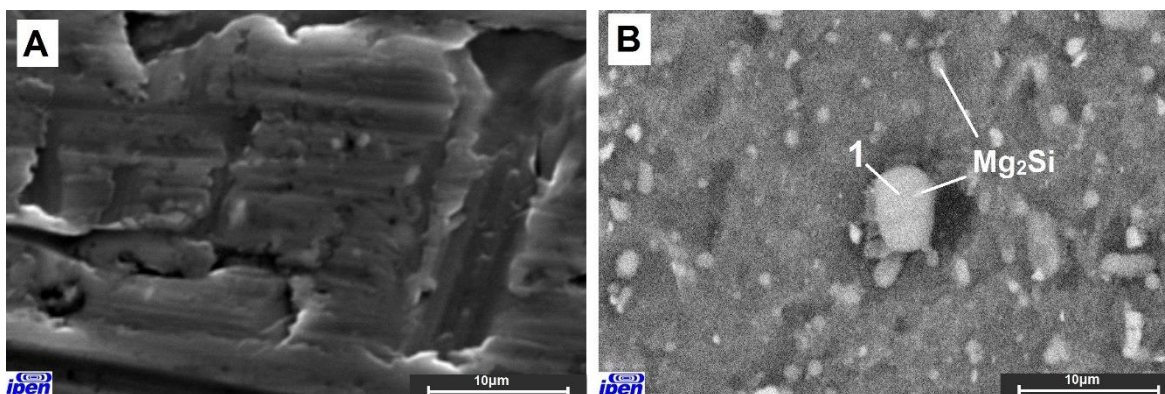
aumento de colisões e energia são fatores intrinsecamente conectados e que propiciam uma reação mais eficiente de dissolução.

As interdependências entre Tempo-Concentração e Tempo-Concentração-Temperatura detém uma relevância mínima no processo, portanto podem ser desconsideradas do modelo. Isso se deve ao fato de que o experimental contou com uma quantidade de reagentes na solução em demasia em relação à quantidade diluída nos tempos pré-estabelecidos do experimental.

A Figura 28 (A) apresenta os ensaios de microscopia eletrônica de varredura da morfologia de uma amostra de AA6061 antes do processo de corrosão e (B) após o processo de corrosão química sendo possível observar em (A) uma morfologia com aspecto orientado e irregular causado devido ao processo de laminação. Observa-se ainda alguns elementos da fase  $Mg_2Si$  também relatados por [37,54,63].

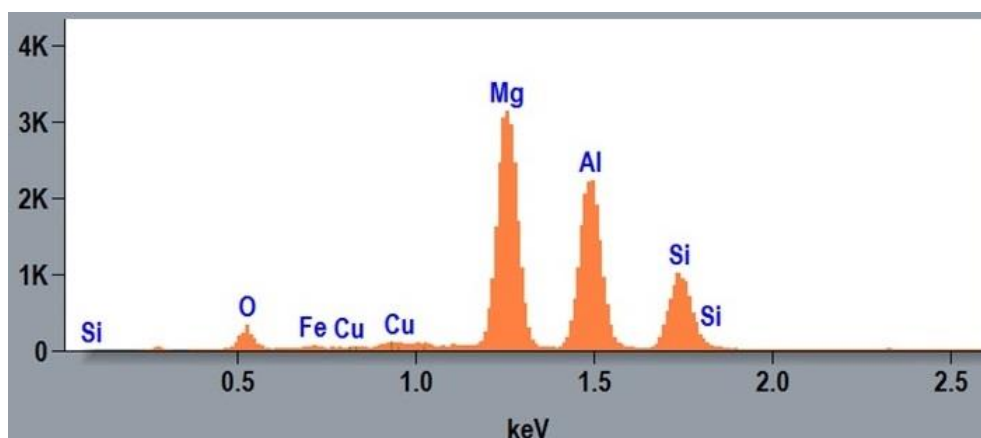
Na Figura 28 (B), observa-se um nivelamento da superfície indicando uma corrosão uniforme além de um aumento significativo na quantidade de precipitado de  $Mg_2Si$  (1), identificados qualitativamente através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na Figura 29, e que representa que esta fase é resistente ao processo de corrosão e que pode, inicialmente, retardar o processo de corrosão, mas que pode aumentar a área superficial de contato com a solução a partir do momento em que se desprende da superfície do eletrodo.

Figura 28 - MEV das amostras (A) antes do processo de dissolução eletroquímica e (B) após o processo de dissolução com parâmetros de temperatura a 90 °C, concentração de solução de 3M NaOH e tempo de exposição de 20min



Fonte: Autor da dissertação

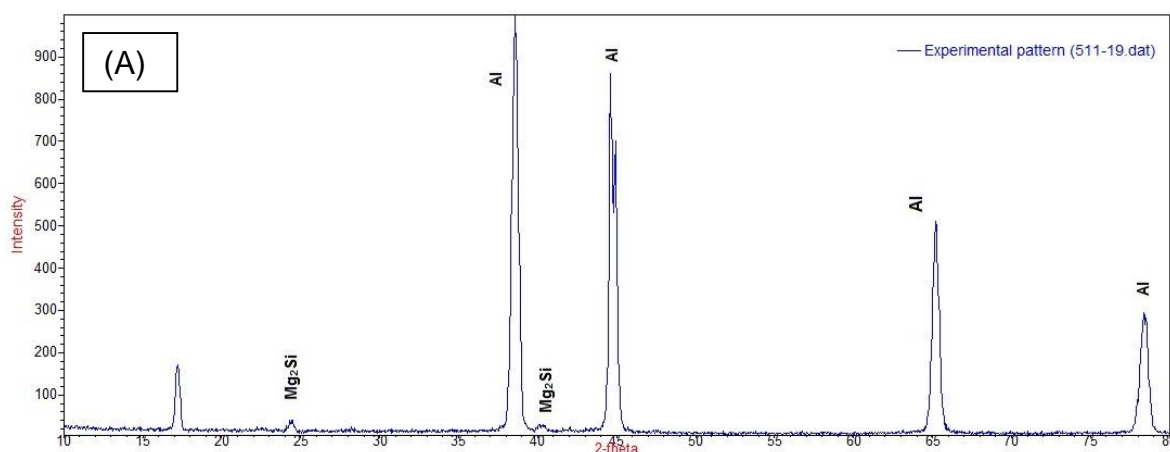
Figura 29 - EDS pontual do precipitado na liga 6061 após o processo de dissolução química em NaOH 3M, à 90°C durante 20min.



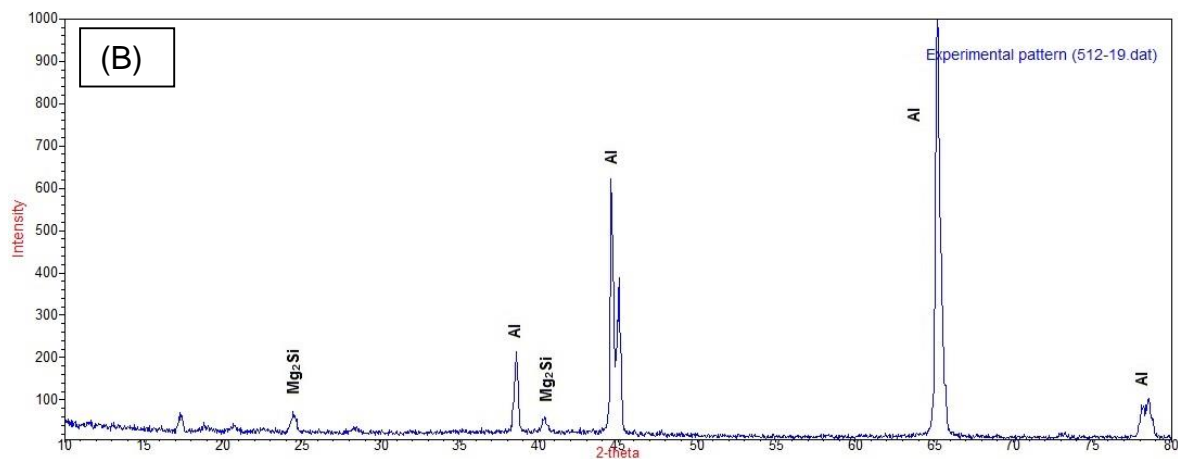
Fonte: Autor da dissertação

Observou-se ainda, através do EDS, o aumento da quantidade de oxigênio presente na matriz da amostra após a dissolução química que pode ser associada à formação da fase insolúvel  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , além da presença de diferentes fases nas formas de  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O ensaio de DRX (Figura 30) destaca ainda uma redução acentuada nas fases metálicas de Al associado ao incremento da presença nos picos característicos do precipitado de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  na superfície da amostra e que também foi relatada por LINARDI<sup>[57]</sup> e SALIBA-SILVA<sup>[63]</sup> por possuir resistência à corrosão em meios alcalinos de NaOH e que se desprendem da superfície metálica pela corrosão do alumínio em seu contorno em conjunto com a evolução gasosa de  $\text{H}_2$ .

Figura 30 - DRX de comparação da amostra antes (A) e depois (B) da dissolução química.



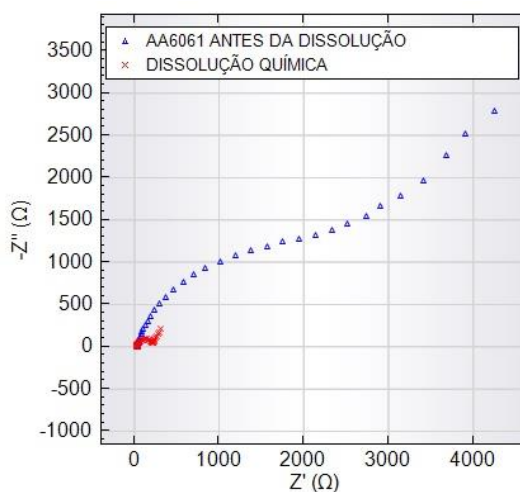




Fonte: Autor da dissertação.

Através dos ensaios de impedância eletroquímica geraram-se os diagramas de Nyquist (Figura 31) e Bode (Figura 32) que evidenciam as afirmações anteriores apresentando uma redução da ordem de 100 vezes do módulo da impedância total com a dissolução química. O aspecto de ambas as estruturas foi semelhante, apresentando a dependência de um fenômeno de difusão relacionando a camada de óxido da superfície do eletrodo com a solução.

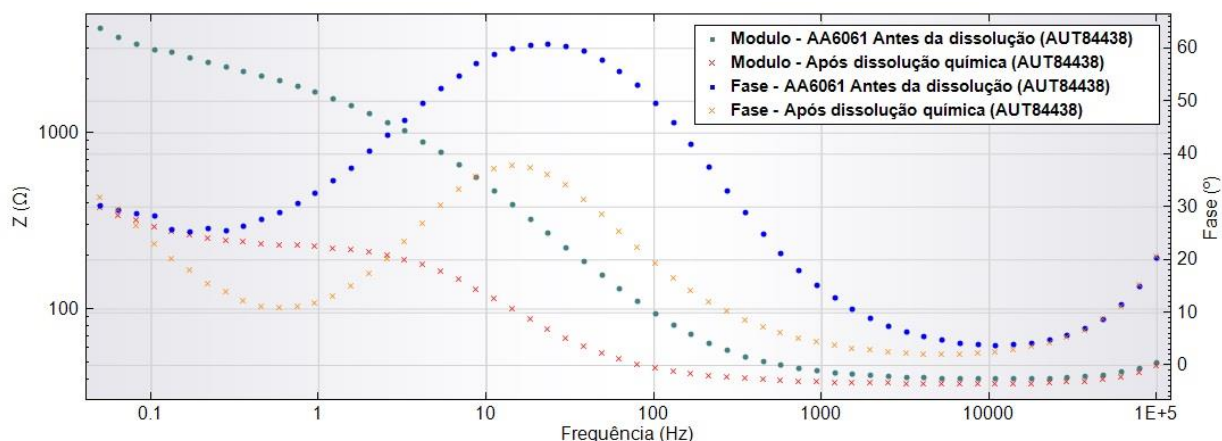
Figura 31 - Diagrama de Nyquist gerado pelo experimental de EIE. Aplicou-se um sinal de senoidal com amplitude de 10mV e frequências variando de 1 à 10kHz. Ensaio realizado em solução de NaSO<sub>4</sub> 0,1M



Fonte: Autor da dissertação

O gráfico de fase de Bode (Figura 32), infere que em altas frequências a fase apresenta uma tendência de aumento para as amostras de alumínio 6061 antes e depois da dissolução química que simboliza a presença de um fenômeno capacitivo na interface eletrodo-eletrólito e que pode ser associada com um fenômeno de difusão atrelada à dupla camada elétrica. Já nas frequências na faixa de 1 a 100 Hz, analisa-se a região próxima à região metálica e constata-se que a região se torna mais capacitiva para as amostras antes da dissolução química, fato que indica a existência de uma concentração maior de cargas elétricas próximas à divisão óxido-eletrólito devido às características resistiva, homogênea e densificada do óxido apassivador de  $Al_2O_3$  como verificado pelo gráfico de Nyquist.

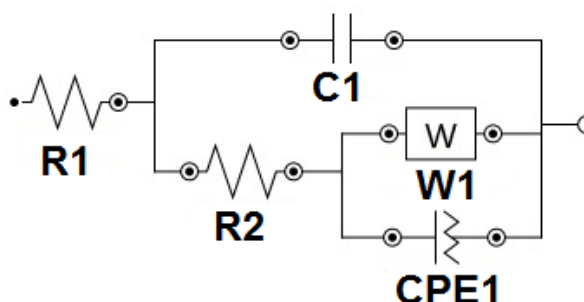
Figura 32 - Diagrama de Bode gerado pelo experimental de EIE da amostra da liga de alumínio 6061 e da amostra após dissolução química em 3M NaOH à 90°C durante 20min.



Fonte: Autor da dissertação.

À partir dos dados obtidos, elaborou-se um modelo de circuito elétrico que se adequou à ambos os ensaios (Figura 33) sendo os valores respectivos para os dois ensaios apresentados na Tabela 8.

Figura 33 - Circuito elétrico equivalente elaborado através dos gráficos de Nyquist e Bode.



Fonte: Autor da dissertação

Tabela 8- Valores do circuito elétrico equivalente para as amostras de AA6061 e DISQ

AMOSTRA	R1 (Ohm)	R2 (Ohm)	C1 (uF)	W1 (Mho)	CPE1(Mho)
AA6061	42,8	1320	23,6	Y0=659u	Y0=900 Å /N=1.1
DISQ	39,4	161	121	Y0=900f	Y0=9,63m/N=0,618

Fonte: Autor da dissertação

A resistência R1 do circuito simboliza a resistência da solução sendo aproximada para os dois experimentais, A resistência R2 é a resistência ôhmica cuja característica representa a dificuldade de passagem de elétrons até atingirem a superfície metálica do eletrodo, portanto, quanto maior essa resistência, mais espessa e menos condutora torna-se o caminho dos elétrons até o eletrodo. R2 pode ser correlacionado às características dos óxidos citadas anteriormente, sendo que, na amostra AA6061 temos a formação majoritária de  $Al_2O_3$  e na amostra dissolvida quimicamente (DISQ) está associada a formação de  $Al(OH)_3$ .

O capacitor C1 indica a formação de uma dupla camada elétrica na superfície do eletrodo que caracteriza o acúmulo de cargas na interface óxido-solução.

Os componentes Warburg(W) e elemento de constante de fase (CPE) caracterizam o fenômeno de difusão. Visualmente pode ser definido como a dependência entre a característica da camada de óxido com a transição e transporte dos elétrons através dessa camada. Dessa forma, é possível notar que a amostra de AA6061, que conserva a sua camada original não dissolvida, apresenta uma maior dificuldade de transporte de elétrons na resistência ôhmica (R2) devido à sua camada apassivadora de alta resistência no eixo real. O CPE

para essa amostra representa um capacitor perfeito ( $n$  muito próximo numericamente à 1), porém a magnitude desse capacitor apresenta valores desprezíveis na ordem de angstroms (baixa admitância = baixa condutividade).

Já à amostra após a dissolução química, apresenta uma camada oxidante que determina um CPE com  $n=0,649$  o que indica um estágio intermediário com características mistas entre um resistor elétrico perfeito e um capacitor perfeito. Fisicamente, representa um óxido não condutor que apresenta porosidade que permite a penetração da solução facilitando a passagem de cargas elétricas. Características essas que podem ser associadas ao óxido  $\text{Al(OH)}_3$ , que é insolúvel e ainda está presente sobre a superfície do material sendo dissolvido.

## 5.2 Processo de dissolução eletroquímico

Os experimentos iniciais da segunda etapa experimental, descritos na Tabela 9, tiveram como resultado que a polarização anódica da chapa de alumínio proporcionou um aumento de dissolução 24% maior em relação à polarização catódica.

Tabela 9 - Comparação da aplicação de potenciais anódicos e catódicos na dissolução eletroquímica de AA6061

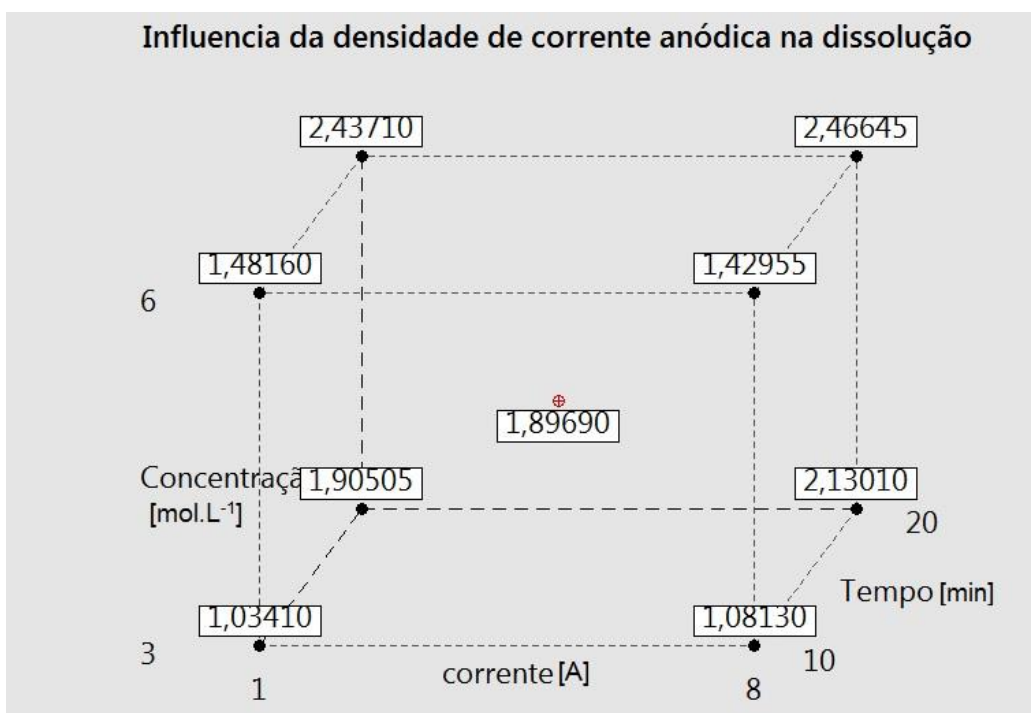
	Polarização anódica [0,7A/cm <sup>2</sup> ]	Polarização catódica [0,7A/cm <sup>2</sup> ]
Solução	3M NaOH	3M NaOH
Temperatura Inicial [°C]	60	60
Temperatura Final [°C]	90	87
Tempo de exposição [min]	20	20
Densidade de corrente [A/cm <sup>2</sup> ]	0,6	0,6
Massa dissolvida [g]	1,7931	1,3610

Fonte: Autor da dissertação.

O resultado apresentado concluiu que a dissolução com polarização anódica teve maior influência no processo de dissolução, fato correlacionado ao desprendimento dos íons metálicos da rede cristalina da superfície metálica na solução como Al<sup>3+</sup> proporcionada pela aplicação do potencial.

Elaborou-se um projeto de experimentos para se verificar qual é a influência da intensidade da corrente anódica no processo que está representado na Figura 34, variou-se a densidade corrente em dois níveis (0,06 e 0,7A/cm<sup>2</sup>) para se estipular a interferência de sua magnitude em relação à perda de massa na dissolução com polarização.

Figura 34 - Representação em cubo da influência da intensidade de corrente na dissolução anódica das chapas de alumínio 6061.



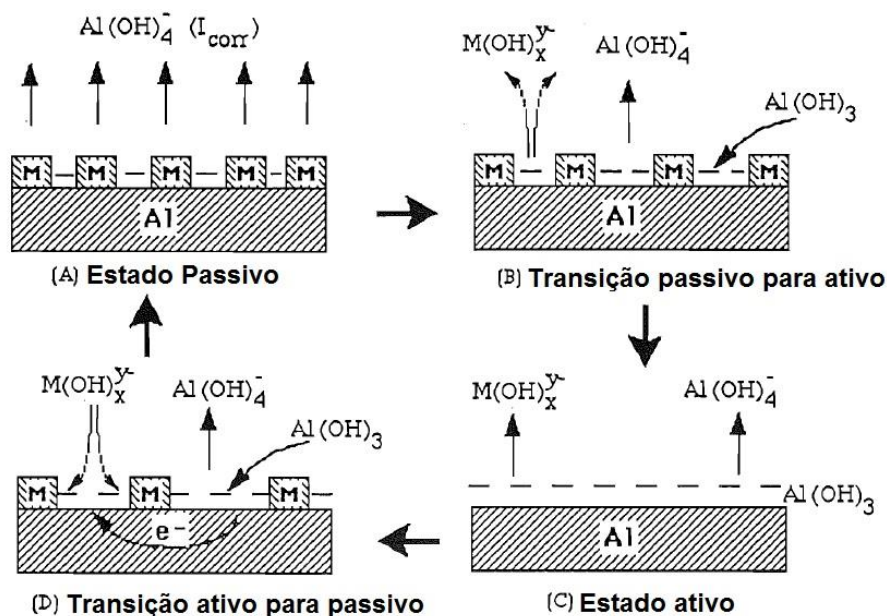
Fonte: Autor da dissertação

Nota-se que a variação da corrente aplicada com valores de 1 e 8A que representam, respectivamente, uma densidade de corrente de 0,06 e 0,7A/cm<sup>2</sup> geraram um acréscimo de massa dissolvida de aproximadamente 2% do total da chapa. Determinou-se que apesar de uma ampla variação na magnitude da corrente, não há grandes ganhos no que se refere à perda de massa, ocasionado pela saturação no nível de energia de reação[64]. Tal fenômeno se mostra de acordo com conclusões obtidas por STREICHER[45] a respeito de que o incremento se mostra linear até um certo limiar de saturação que ocorre com densidade de corrente na casa de 60mA/cm<sup>2</sup>.

Os resultados obtidos inferem que os efeitos da intensidade de corrente aplicada nos experimentos realizados não incrementaram a taxa de dissolução, isso se deve ao fato de que o processo de dissolução ocorre em etapas dependentes subsequentes. Conforme MCDONALD<sup>[53]</sup> (Figura 35), uma camada inicial composta por Al(OH)<sub>3</sub> se forma sob a superfície e reage posteriormente solubilizando-se junto ao eletrólito, dessa forma, quando adicionamos a polarização, aumentamos a quantidade de Al(OH)<sub>3</sub> na superfície do eletrodo mas

a corrente imposta não proporciona interação significativa na transição ativo-passiva dos hidróxidos formados.

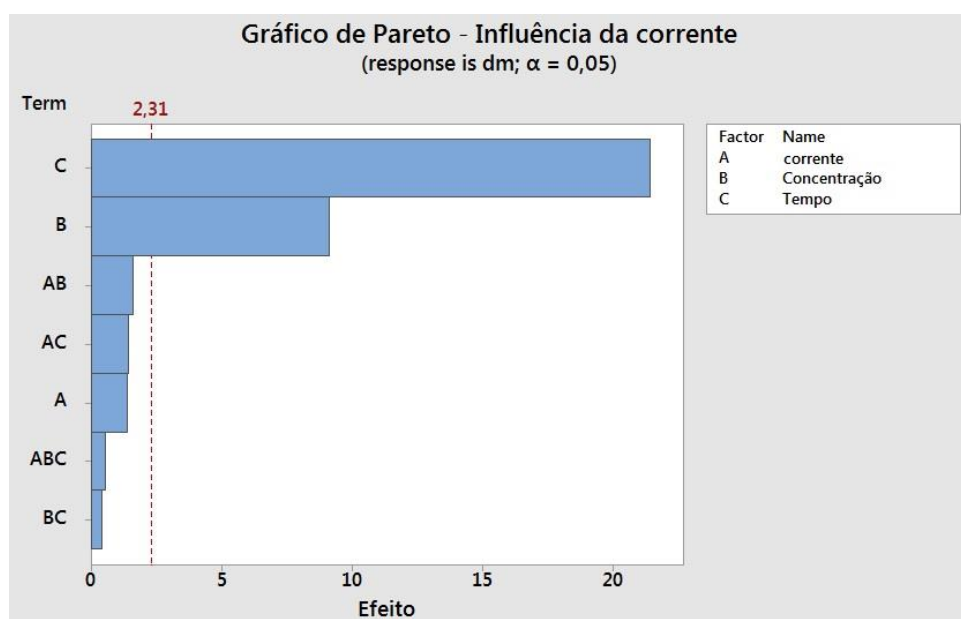
Figura 35 - Representação gráfica da transição de hidróxidos ativo-passivo na superfície de eletrodos durante a dissolução.



Fonte: Adaptado de MACDONALD, D. D.; REAL, S.; URQUIDI-MACDONALD, M. (1988) [53].

O diagrama de Pareto deste modelo fatorial confirmou que o fator de densidade de corrente se mostrou, também, um fator isolado dos demais parâmetros de concentração e tempo e que não contribui de forma efetiva no aumento da dissolução fazendo com que essa variável possa ser excluída do modelo em estudo. Verifica-se, também, a irrelevância da relação concentração-tempo que retratada uma condição inalterada na taxa de consumo do eletrodo metálico com o aumento da densidade de corrente durante as polarizações.

Figura 36 - Diagrama de Pareto do experimental de verificação da influência da densidade de corrente.

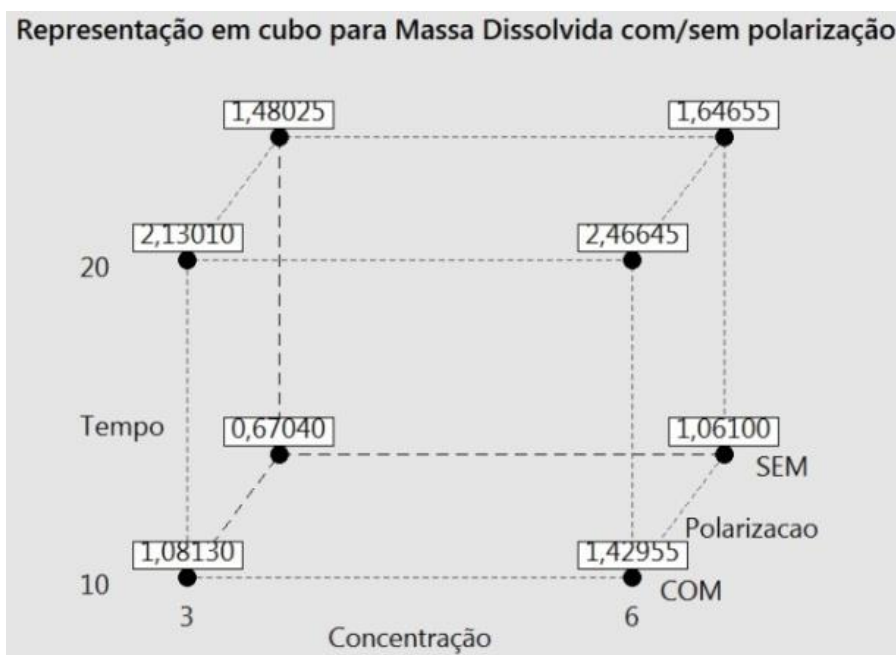


Fonte: Autor da dissertação.

Comparando-se os resultados da dissolução puramente química (primeira etapa experimental) com a dissolução eletroquímica com parâmetros relevantes maximizados (Figura 37), observa-se um acréscimo na massa total quando há a presença de polarização anódica. Porém, notou-se durante os experimentos, um aumento de temperatura proporcionada pelo fluxo de corrente gerado entre os terminais. Foi verificado na primeira etapa experimental que a temperatura é um fator de alta influência na cinética da reação estudada, dessa forma, não foi possível, por meio dos resultados até aqui obtidos, comparar a dissolução aplicando polarização com a dissolução puramente química, pois o aumento da perda de massa pode ter sido ocasionado pela aplicação da polarização, pelo aumento da temperatura não prevista ou pela soma de ambos os efeitos.



Figura 37 - Comparação entre dissolução puramente química e com a aplicação de polarização.



Fonte: Autor da dissertação

Refizeram-se os ensaios de dissolução eletroquímica, desta vez com a variação apenas da densidade de corrente e utilizando-se um volume de solução de 5L com o objetivo de aumentar a dissipação térmica e conseqüentemente anulando um possível aumento de temperatura ocasionado pela circulação de corrente na solução.

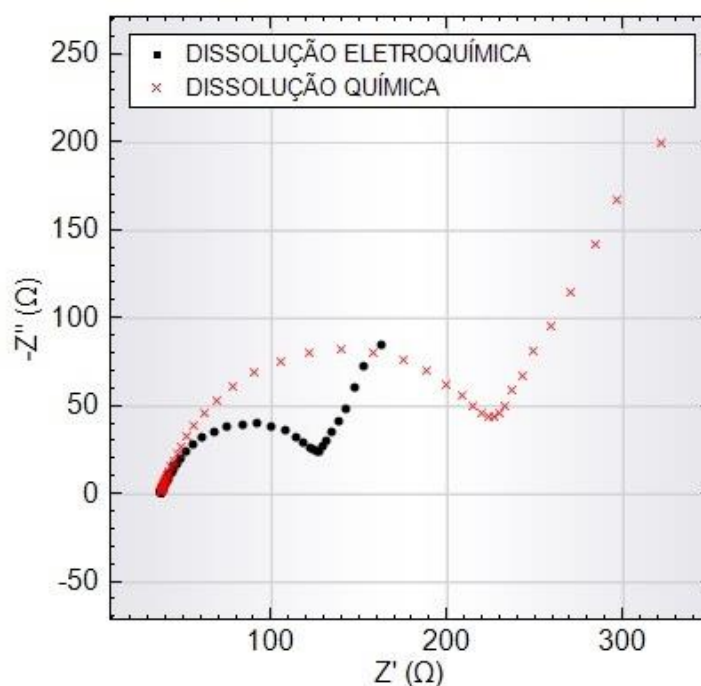
De acordo com a Tabela 10 observa-se que o tempo total da dissolução da chapa com e sem a aplicação de potencial se mostrou muito semelhante, o que confirma as hipóteses anteriores de que a aplicação da polarização tanto anódica quanto catódica, para as condições de dissolução utilizando NaOH 3M à temperatura de 90°C pouco influencia tecnologicamente no processo.

Tabela 10 - Tempos de dissolução química e eletroquímica das chapas de alumínio 6061 com dimensões de 25 x 25 x 1,5mm.

massa [g]	temperatura inicial [°C]	temperatura final [°C]	Corrente aplicada[A]	tempo de dissolução[s]
2,5825	90	89	1	1363,33
2,583	90	89	8	1325,33
2,5507	90	89	0	1375,33

Apesar de sua irrelevância no processo tecnológico, observa-se através dos ensaios eletroquímicos de EIE (Figura 38), que o uso de potenciais anódicos tem um efeito na superfície dos eletrodos de diminuição do módulo da impedância. Que pode ser atribuído à redução de compostos não condutores entre o eletrólito e o eletrodo.

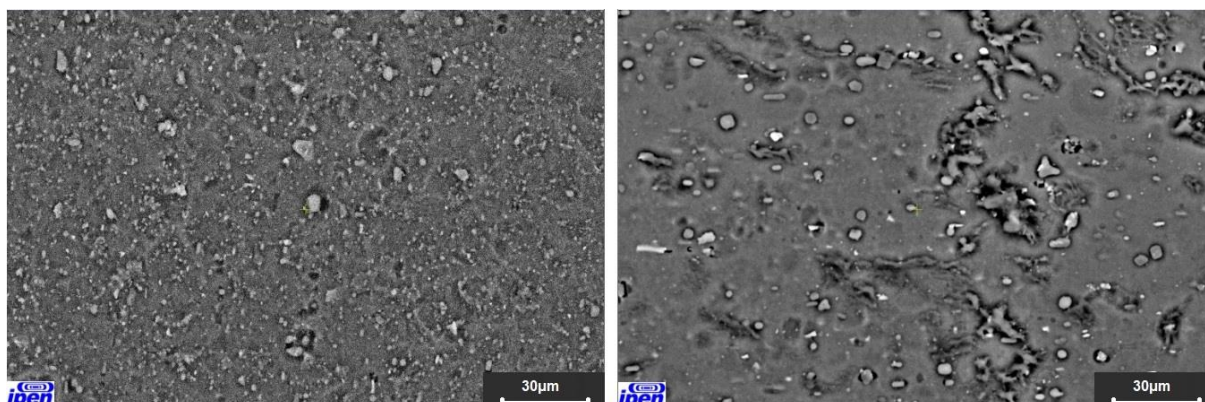
Figura 38 - Diagrama de Nyquist comparando os processos com e sem a aplicação de polarização.



Fonte: Autor da dissertação.

Os ensaios de MEV, apresentados na Figura 39, retratam a diminuição de precipitados de  $Mg_2Si$  e uma alteração na morfologia da matriz da amostra, induzida pelo aumento de evolução de gases que proporcionaram um fenômeno macroscópico de agitação na solução que propiciou, também, a retirada forçada dos óxidos formados. Observa-se ainda, o fenômeno de corrosão preferencial acentuado nas regiões de contorno dos precipitados.

Figura 39 – À esquerda, MEV da amostra após a dissolução química e à direita da amostra após dissolução com polarização anódica

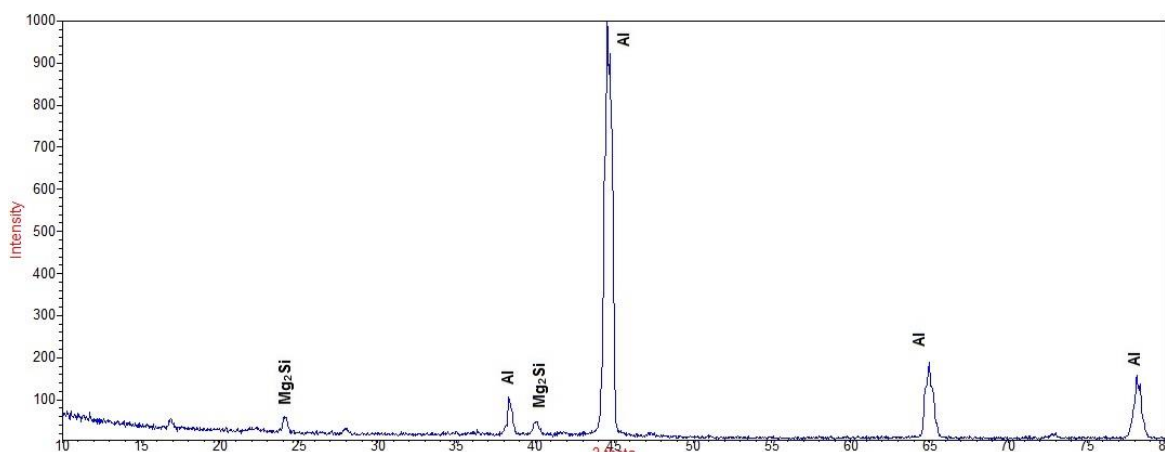


Autor da dissertação.

A partir da caracterização por DRX da amostra após a dissolução eletroquímica (Figura 40), observa-se, também, a presença dos precipitados na forma de  $Mg_2Si$ .

Comparando ao DRX da dissolução eletroquímica (Figura 40) com o da dissolução química (Figura 30) observa-se uma diminuição da intensidade dos picos das fases de alumínio em 2-theta  $37^\circ$  e principalmente em  $65^\circ$ . Em contrapartida houve um aumento na fase de alumínio em 2-theta  $45^\circ$ . Tal fenômeno está correlacionado com a mutação na textura na superfície da amostra diferenciada para os ataques químicos e eletroquímicos.

Figura 40 - RDX da amostra de AA6061 após a dissolução eletroquímica.

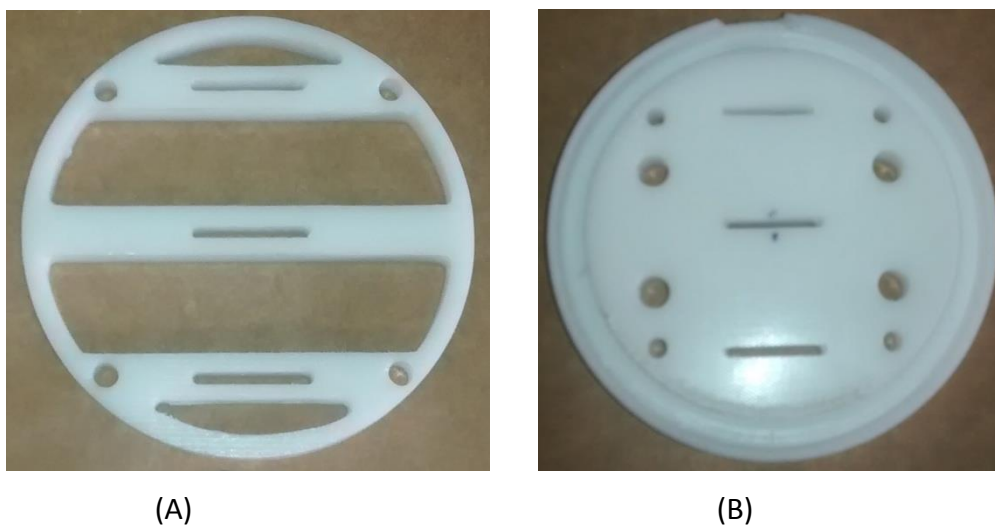


Fonte: Autor da dissertação

### 5.3 Dissolução de placas de AA6061 com tamanho real do alvo

As peças mecânicas do protótipo de dissolução (Figura 41) foram usinadas utilizando nylon em equipamentos de usinagem com comando numérico computacional (CNC). Figura 41

Figura 41 - (A) Desenho mecânico da peça de suporte para os eletrodos. (B) Peça usinada em nylon



Fonte: Autor da dissertação.

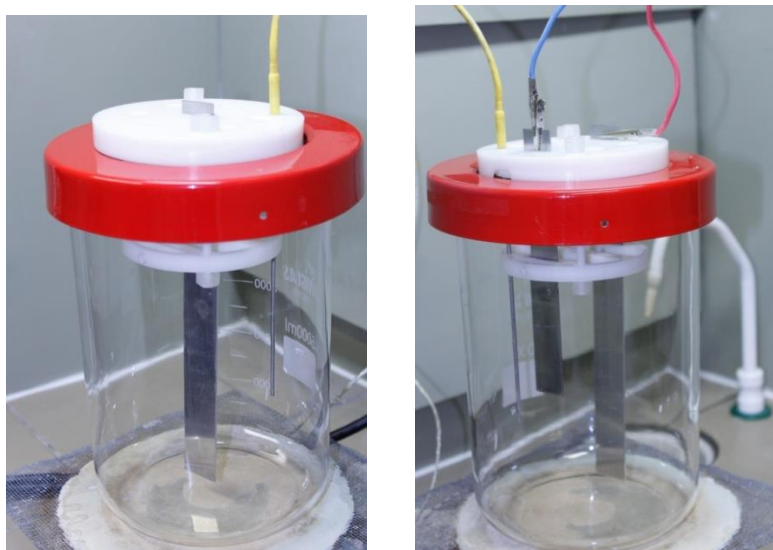
Na Figura 42, o conjunto montando e fixado por barras roscadas de nylon e porcas de acrílico permitindo, dessa forma o ajuste de altura do alvo em relação ao recipiente utilizado para dissolução, neste caso, um Becker de 5L.

Figura 42 - (A) Protótipo construído. (B) Conjunto tampa-suporte



Fonte: Autor da dissertação.

Figura 43 - (A) Conjunto experimental para dissolução química e (B) conjunto experimental para dissolução eletroquímica.



Fonte: Autor da dissertação.

Definiram-se, com base nas etapas anteriores, parâmetros de dissolução com temperatura de 90°C e concentração de dissolução de 3M. As chapas foram dissolvidas completamente e os tempos foram contabilizados e dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Simulação da dissolução de chapas de AA6061 com dimensões dos alvos projetados para o RMB.

massa [g]	temperatura inicial [°C]	temperatura final [°C]	Corrente aplicada[A]	tempo de dissolução[s]
23,3394	90	89	1	1344,65
23,5099	90	89	30	1354,23
23,3455	90	89	0	1388,33

Fonte: Autor da dissertação.

Os tempos para as amostras de dimensões 25 x 25 x 1,5mm e 30 x 190 x 1,5mm foram idênticas, pois, apesar de apresentar uma quantidade de massa de aproximadamente dez vezes maior, dispõem, simultaneamente, de uma área exposta à solução também na proporção de dez vezes.

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos conclui-se que:

- O fator de maior relevância para a dissolução das ligas de alumínio tanto para o processo químico quanto para o eletroquímico, é a temperatura. O fator concentração da solução também é relevante para o processo de dissolução ainda que em menor intensidade uma vez que ocorre a saturação da quantidade de íons  $\text{OH}^-$  na interface eletrodo-eletrólito.
- Tecnicamente, a presença da polarização, tanto em potenciais catódicos, quanto anódicos não influenciam, de forma efetiva, na taxa de dissolução do alumínio em condições com altas temperaturas ( $90^\circ\text{C}$ ) e concentrações de 3 e 6M uma vez que os seus efeitos são mínimos quando comparados aos efeitos proporcionados pela variação da temperatura e da concentração de reagente alcalinizante.
- A formação dos compostos sobre a superfície dos eletrodos durante o processo de dissolução é dependente majoritariamente da temperatura, concentração da solução e do potencial elétrico aplicado. A caracterização dos óxidos e hidróxidos formados durante o processo é dificultado, uma vez que há a transição natural entre as diversas fases formadas.
- O equipamento de dissolução desenvolvido se mostrou efetivo para a dissolução das amostras laboratoriais, possibilitando a simulação em escala 1:1 das amostras de dimensões reais. Através do desenvolvimento laboratorial, é possível melhorar projetos futuros e prever dificuldades para um possível desenvolvimento para aplicação industrial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHRISTIAN, P. E.; WATERSTRAM-RICH, K. M. Nuclear Medicine and PET/CT Technology and Techniques, 2012 **Elsevier**. 7 ed
- [2] ARAÚJO, E. B. A utilização do Elemento Técnico-99m no diagnóstico de patologias e disfunções dos seres vivos, 2005, **Química Nova** n6 p 31.
- [3] NAAFS, M. A. The Global Impact of the Mo-99 Shortage. 2018 **Biomedical Journal of Scientific & Technical Research**, v. 4, n. 5, p. 1–6, 2018.
- [4] COMMITTEE ON MEDICAL ISOTOPE PRODUCTION WITHOUT HIGHLY ENRICHED URANIUM, Medical Isotope production without highly enriched uranium, **Uranium Nuclear and Radiation Studies Board Division of Earth and Life Studies**. 2009.
- [5] RIBEIRO, S. B. **Avaliação da presença de  $^{99}\text{Mo}$  em eluatos de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  utilizados em medicina nuclear**. 2010. 76p. Dissertação (Mestrado em biofísica das irradiações) Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro
- [6] SAID, D. S. **Estudo de metodologias de controle de qualidade do  $^{99}\text{Mo}$** . 2016. 122p. Dissertação (Mestrado em ciencias nucleares) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo
- [7] SAHA, G. B. **Fundamentals of Nuclear Pharmacy**, Cleveland, 7ed, Springer, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-57580-3>.
- [8] SOUZA, J. A. B. DE. **Estudo do processo de fabricação de alvos de folhas finas de urânio metálico para produção de  $^{99}\text{Mo}$** . 2018. 162 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, São Paulo
- [9] SOUZA, B. L. C. B.; PEREIRA, M. O. Oferta/demanda do radioisótopo  $^{99}\text{Mo}$  no Brasil: uma necessidade social. International Nuclear Atlantic Conference – INAC, 6p, 24 a 29 de Novembro, 2013, Recife, PE, Brazil.

- [10] CONTURBIA, G. DE L. C. R. **Tecnologia de fabricação de alvos de aluminetos de urânio para produção de Mo-99**. 2017. 106p. Tese (Doutorado em tecnologia nuclear) Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo.
- [11] LAMARSH, J. R.; BARATTA, A. J. **Nuclear Engineering**. New Jersey, 3ed, editora Prentice-Hall, 2001.
- [12] ON MEDICAL ISOTOPE PRODUCTION WITHOUT HIGHLY ENRICHED URANIUM, C. **Medical Isotope Production without Highly Enriched Uranium**. 2009.
- [13] KOHUT, C.; de la FUENTE M.; ECHENIQUE, P.; PODESTA, D.I; ADELFIANG, P..Targets development of low enrichment for production of Mo99 for fission., 2000 **International Atomic Energy Agency (IAEA)**.
- [14] DOMINGOS, D. B. **Análises neutrônica e termo-hidráulica de dispositivos para irradiação de alvos tipo LEU de UAlx-Al e U-Ni para produção de Mo-99 nos reatores IEA-R1 e RMB**. 2014. 191p. Tese (Doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo
- [15] SALIBA-SILVA M. A; GARCIA, R. H. L.; MARTINS, I. C.; URANO DE CARVALHO, E. F.; DURAZZO, M. Uranium briquettes for irradiation target International Nuclear Atlantic Conference - INAC, 8p, 24-28 de Outubro, 2011, Belo Horizonte, MG, Brazil..
- [16] LEE, S.-K.; BEYER, G. J.; LEE, J. S. Development of industrial-scale fission <sup>99</sup>Mo production process using low enriched uranium target. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 48, n. 3, p. 613–623, 2016.
- [17] MONTGOMERY, D. C, Runger, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**, Arizona 3rd, Joh Wiley e Sons, Inc 2003
- [18] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. São



Paulo, 2ed, editora Unicamp, 2001.

[19] BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. The 2 k-p Fractional Factorial Designs Part I. **Technometrics**, v. 3, n. 3, p. 311, 1961.

[20] MONTGOMERY, D. C. Using fractional factorial designs for robust process development. **Quality Engineering**, v. 3, n. 2, p. 193–205, 1990.

[21] CHENG, C. **Theory of Factorial Design Single and multi-stratum experiments**, California, Taylor And Francis Group, 2014.

[22] RADSON, D.; BOYD, A. H. The pareto principle and rate analysis. **Quality Engineering**, v. 10, n. 2, p. 223–229, 1998.

[23] WILKINSON, L. Statistical computing and graphics: Revising the Pareto chart. **American Statistician**, v. 60, n. 4, p. 332–334, 2006

[24] MINITAB. **Minitab 18 support page**. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/effects-plots/>>. Acesso em: 20 sep. 2009.

[25] ANTONY, J. **A Systematic Methodology for Design of Experiments for Scientists and Engineers**. 2ed. Elsevier, 2014.

[26] BORNAREL, J. **Electrochemistry, the basics and examples**. Ed. Springer, 2009

[27] GENTIL, V. **Corrosão**, 3ed, editora LTC, 1996

[28] RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo, Hemus editora limitada, 1988.

[29] MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8–9, p. 1376–1388, 2006.

- [30] AUTOLAB, M. **Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 2 – Experimental Setup. Metrohm Autolab**, p. 1–3, 2011.
- [31] LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its application, **Modern Aspects of Electrochemistry**, v. 32, p. 143–248, 1999.
- [32] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Electrochemical society series, New Jersey, ed John Wiley e sons ,2008
- [33] BRETT, C. M. A; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry - Principles , Methods , and Applications**, New York, ed. Oxford University Press, 1993
- [34] YUAN, X.-Z; SONG, C.; WANG H. ; ZHANG J.. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications**, London, ed Springer, 2010.
- [35] RAMMELT, U.; REINHARD, G. Application of electrochemical impedance spectroscopy ( EIS ) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. **Progress in Organic Coatings** v. 21, p. 205–226, 1992.
- [36] BOUKERCHE, I; DJRALD, S; BENMANSOUR, L. TIFOUTI, L.; SALEH K.I. Degradability of aluminum in acidic and alkaline solutions. **Corrosion Science**, v. 78, p. 343–352, 2014.
- [37] STREICHER, M. A. **The dissolution of aluminum in sodium hydroxide solutions, Lehigh University** n. 6, 1948.
- [38] MIADOKOVA, M.; MOLNAROVA-PLCHOA, M. Kinetics and mechanism of the reaction of aluminium in aqueous solution of sodium hydroxide. **Chemical Papers**, v. 39, n. 2, p. 229–235, 1985.
- [39] CHU, D.; SAVINELL, R. F. Experimental Data on Aluminum in Koh Electrolytes.

**Electrochimica Acta**, v. 36, n. 10, p. 1631–1638, 1991.

[40] REYNOLDS, D. A. **Practical Modeling of Aluminum Species in High-pH Waste**. US Department of Energy 1995.

[41] MOON, S.-M. M.; PYUN, S.-I. I. The corrosion of pure aluminum during cathodic polarization in aqueous solutions . **Corrosion Science**, v. 39, n. 2, p. 399–408, Feb. 1997.

[42] MCFARLANE, J. et al. Dissolution and separation of aluminum and aluminosilicates. **Separation Science and Technology**, v. 50, n. 18, p. 2803–2818, 2015.

[43] LATHA, V.; R, D. R. H.; LAKSHMI, D. P. V. K. R. Corrosion Characterization of Aluminium 6061 Tib2 Metal Matrix Composites in Sodium Hydroxide Medium. **International Journal of Trend in Scientific Research and Development**, v. Volume-2, n. Issue-4, p. 2810–2814, 2018.

[44] OGLE, K.; SERDECHNOVA M.; MOKADDEM M.; VOLOVITCH. P. The cathodic dissolution of Al, Al<sub>2</sub>Cu, and Al alloys. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 4, p. 1711–1718, Jan. 2011.

[45] STREICHER, M. A. The dissolution of aluminum in sodium hydroxide solutions. II. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 96, n. 3, p. 170–194, 1949.

[46] POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution **Association of Corrosion Engineers**, Houston, 1974

[47] SERDECHNOVA, M; VOLOVITCH P.; BRISSET, F.; OGLE K.. et al. Electrochimica Acta On the cathodic dissolution of Al and Al alloys. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 9–16, 2014.

[48] TRAN, T. T. M.; TRIBOLLET, B.; SUTTER, E. M. M. New insights into the cathodic dissolution of aluminium using electrochemical methods. **Electrochimica Acta**, v. 216, p. 58–67, 2016.

[49] AHMAD, Z. **Principles of corrosion engineering and corrosion control**. Chapter 2: Basic Concepts in Corrosion. Ed. Elsevier, 2006.

[50] MOKADDEM, M. et al. The anodic and cathodic dissolution of Al and Al–Cu–Mg alloy. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 11, p. 3779–3786, Apr. 2010.

[51] CURIONI, M.; SCENINI, F. The Mechanism of Hydrogen Evolution during Anodic Polarization of Aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 180, p. 712–721, 2015.

[52] KIM, S. J.; OKIDO, M.; MIZUTANI, Y.; ICHINO, R.; TANIKAWA, S.; HASEGAWA S.. Formation of anodic films on Mg-Al alloys in NaOH solutions at constant potentials. **Materials Transactions**, v. 44, n. 5, p. 1036–1041, 2003.

[53] MACDONALD, D. D.; REAL, S.; URQUIDI-MACDONALD, M.. Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum-Air Batteries: Corrosion Studies. **Corrosion**, v. 44, n. 9, p. 652–657, 1988.

[54] MCFARLANE, J; BENKER, D.; DEPAOLI, D. W.; FELKER L. K.; MATTUS, C. H. **Aluminum Target Dissolution in Support of the Pu-238**, Tennessee, Program. Oak Ridge National Laboratory, 2014.

[55] ARAUJO, I. DA C.; CAMILO, R. L.; MINDRISZ, A. C.; FORBICINI, C. A. L. G. de O. Dissolution of Targets for the Production of Mo-99; Part 2. Influence of Excess of Reagent and Aluminum Mass on Dissolution Time. International Nuclear Atlantic Conference - INAC, 5p, 24-28 de Outubro, 2011, Belo Horizonte, MG, Brazil.

[56] CAMILO, R. L.; ARAUJO, I. DA C.; INDRISZ, A. C.; FORBICINI, C. A. L. G. de O.. Dissolution of Targets for the Production of Mo-99; Part 1. Influence of NaOH concentration and the addition of NaNO<sub>3</sub> and NaNO<sub>2</sub> on the dissolution time. International Nuclear Atlantic Conference - INAC, 6, 24-28 de Outubro, 2011, Belo Horizonte, MG, Brazil .

[57] LINARDI, E.; HADDAD, R.; LANZANI, L. Stability Analysis of the Mg<sub>2</sub>Si Phase

in AA 6061 Aluminum Alloy. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 550–557, 2012.

[58] ARAUJO, I. DA C.; CAMILO, R. L.; MINDRISZ, A. C.; FORBICINI, C. A. L. G. de O. Temperature profile during the alkaline dissolution of Al for the production of Mo-99. 2013 International Nuclear Atlantic Conference – INAC, 11, 24-29 de novembro, 2013, Recife, PE, Brazil.

[59] MINDRISZ, A. C.; CAMILO, R. L.; MINDRISZ, A. C.; FORBICINI, C. A. L. G. de O. Evaluation of alkaline dissolution of Al 6061 and Al 1050 for the production of Mo-99 from LEU targets. 2013 International Nuclear Atlantic Conference – INAC, 7, 24-29 de novembro, 2013, Recife, PE, Brazil.

[60] ALTOMARE, A., CORRIERO, N., CUOCCI, C., FALCICCHIO, A., MOLITERNI, A., RIZZI, R. **QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_CODJ**. Appl. Cryst., , 2015.

[61] PETRUCC, H. R.; HERRING, F. G.; MADURA, J. D.; BISSONETE, C.. **General Chemistry, Principles and modern application**, 7ed, Toronto, ed Pearson, 2017.

[62] ZHANG, J.; KLASKY, M.; LETELLIER, B. C. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. **Journal of Nuclear Materials**, v. 384, n. 2, p. 175–189, 2009.

[63] SALIBA-SILVA, M. A. et al. Cathodic Dissolution of Aluminum Alloy AA6061. 10th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EMCR-2012) - Maragogi, AL - 18 a 23, 2012.

[64] JOB, G.; RÜFFLER, R. **Physical Chemistry from a Different Angle**, Hamburg, ed Springer, 2016

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,  
associada  
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela  
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do  
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**