

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS NA CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO (UF₄)

Elizabeth Sonoda Keiko Dantas

IPEN/CNEN-SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: esdantas@net.ipen.br

RESUMO

As técnicas termoanalíticas vem sendo amplamente empregadas no estudo de materiais. Neste trabalho, utilizamos a termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG) e a análise térmica diferencial (DTA) para caracterizar o tetrafluoreto de urânio (UF₄). O UF₄ é utilizado como produto intermediário no processo de obtenção do hexafluoreto de urânio (UF₆). Existem vários processos de obtenção do UF₄ e de acordo com o método utilizado e o tratamento térmico a que o composto é submetido, este apresenta um comportamento térmico diferenciado.

INTRODUÇÃO

O tetrafluoreto de urânio (UF₄) é utilizado como composto intermediário na produção de urânio metálico e de hexafluoreto de urânio (UF₆)¹.

Pode-se obter UF₄ por diversos processos que são divididos em dois grupos: via seca e via aquosa². Dentre os processos de fabricação do tetrafluoreto de urânio por via seca encontra-se a preparação por fluoretação do UO₂, que consiste na redução de UO₃ por hidrogênio, seguido do tratamento do UO₂ resultante com HF anidro, à pressão atmosférica³. Esse processo é um dos métodos adotados no IPEN para a preparação de UF₄ para obtenção de UF₆.

Na via aquosa¹ os processos de obtenção de UF₄ consistem basicamente na redução do urânio, contido em soluções de fluoreto de urânio, cloreto de urânio ou sulfato de urânio para o estado tetravalente, utilizando um agente redutor ou a redução eletrolítica e a precipitação de tetrafluoreto de urânio pela adição de ácido fluorídrico.

Vários compostos de urânio podem ser empregados como material de partida como por exemplo, dióxido de urânio (UO₂), trióxido de urânio (UO₃) ou hexafluoreto de urânio (UF₆), assim como vários agentes redutores, dentre eles o cloreto estanoso⁴.

Neste trabalho foi estudado o comportamento térmico, através das curvas TG, DTG e DTA, de diversas amostras de UF₄ obtidos tanto por via seca como por via aquosa com diferentes materiais de partida assim como tempo e temperatura de secagem diferentes.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção de UF₄. Foram analisadas 5 amostras de tetrafluoreto de urânio com estórias preparativas diferentes. Foram atribuídas letras para as amostras para facilitar a identificação.

UF₄ A. Produzido por via seca foi obtido por meio da fluoretação do UO₂. Neste caso a seqüência de operações utilizada é a reação de redução por meio do craqueamento do UO₃ com amônia, seguido do tratamento do UO₂ resultante com HF anidro, à pressão atmosférica. Neste processo foi utilizado um reator do tipo leito móvel.

UF₄ B. A primeira amostra de UF₄ produzida por via aquosa analisada, foi obtida pela adição lenta de UO₂ em uma solução de ácido fluorídrico. O tetrafluoreto de urânio precipitado, depois de filtrado, foi seco a 250°C por aproximadamente 40 horas em estufa com remoção de ar.

UF₄ C. A outra amostra foi produzida eletroliticamente. Nesse processo, o eletrólito utilizado para obter o UF₄ é uma solução aquosa de sulfato de urânio que é obtido pela dissolução do UO₃ em H₂SO₄. A solução de sulfato de urânio é reduzida eletroliticamente utilizando eletrodos de platina. O produto assim obtido é seco a 120°C em estufa elétrica por aproximadamente 6-8 horas⁵.

UF₄ D. A quarta amostra de UF₄ utilizada nas análises foi produzida por via aquosa a partir da hidrólise do UF₆. O UO₂F₂ formado reage com solução de HF, na presença do cloreto estanoso, precipitando o tetrafluoreto de urânio. O precipitado foi filtrado e seco a 250°C por aproximadamente 6 horas em estufa com remoção de ar.

UF₄ E. A amostra 5 é um padrão de UF₄ de origem francesa, fornecido pelo Commisariat à L'énergie

Atomique, que é utilizado como padrão para análise de impurezas em UF₄ por espectrografia de emissão. Não temos conhecimento do método de preparação utilizado na obtenção desta amostra.

Curvas TG, DTG e DTA. As curvas TG, DTG e DTA foram obtidas utilizando o analisador térmico 2100 TA Instruments acoplado ao módulo SDT 2960 TA Instruments (esse módulo permite a obtenção de curvas TG, DTG e DTA simultaneamente) sob atmosfera dinâmica de ar (fluxo de 100 mL/min), utilizando massas em torno de 20 mg, cadinho de platina e razão de aquecimento de 10⁰C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 a 5 encontram-se as curvas TG, DTG e DTA obtidas para cada amostra de UF₄ analisada.

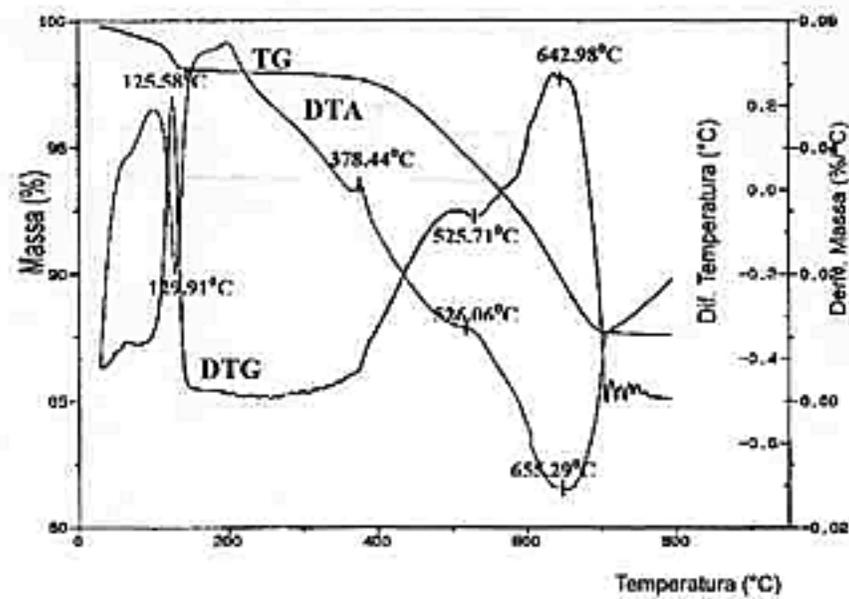


Figura 1. Curvas TG, DTG e DTA obtidas para amostra A.

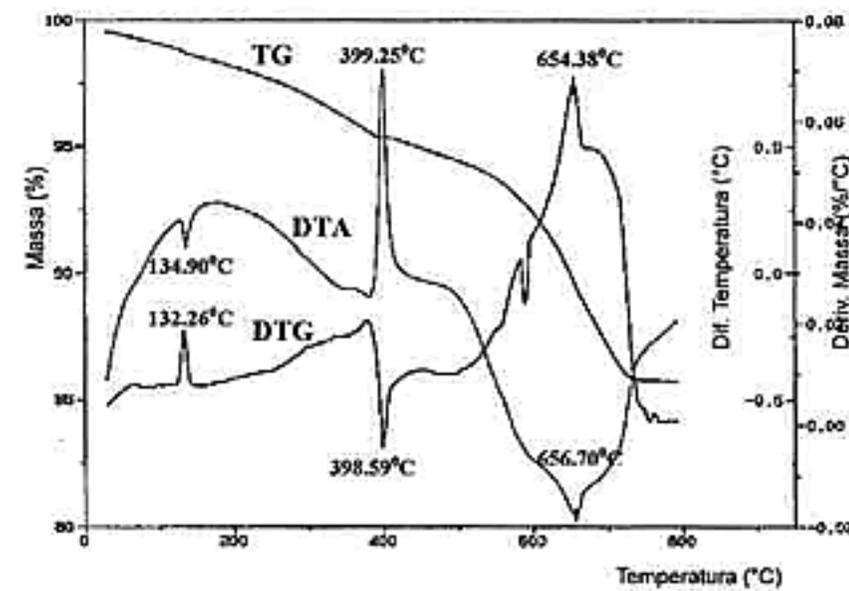


Figura 2. Curvas TG, DTG e DTA obtidas para amostra B.

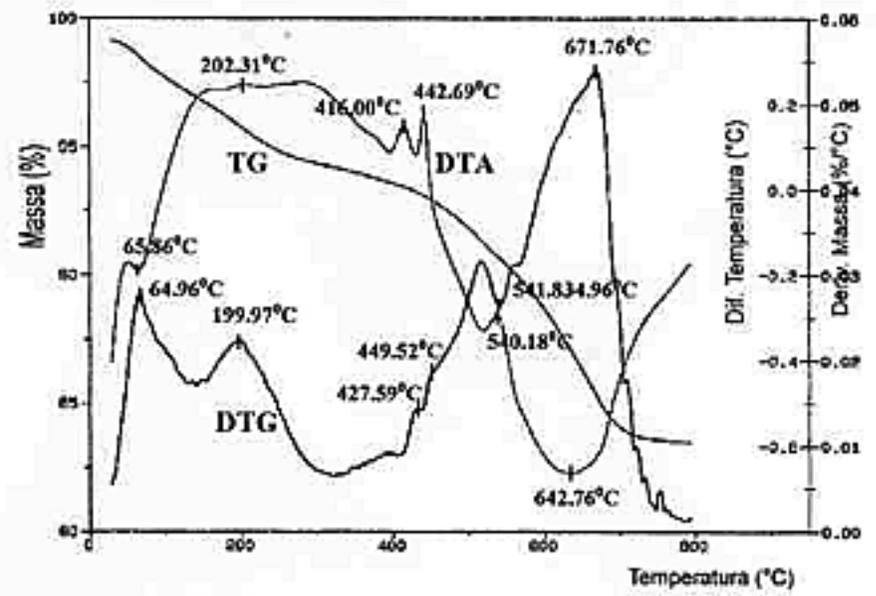


Figura 3. Curvas TG, DTG e DTA obtidas para amostra C.

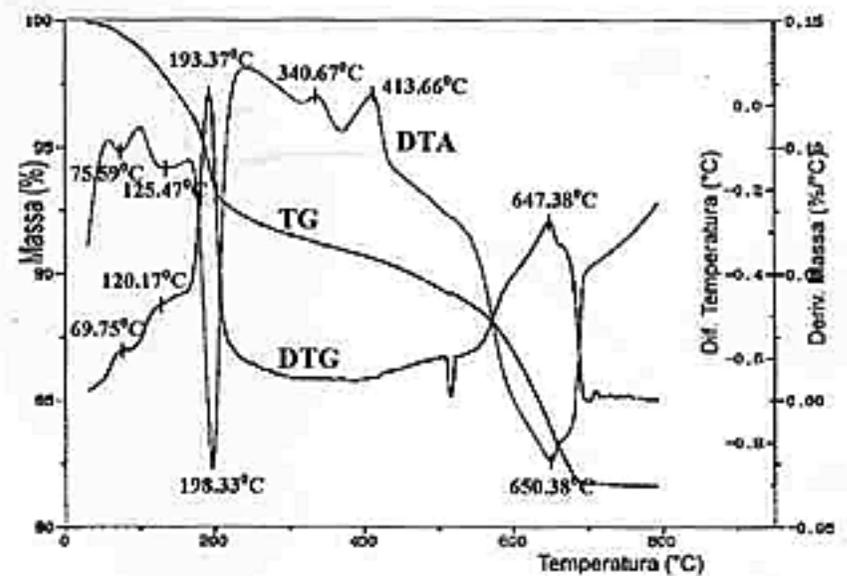


Figura 4. Curvas TG, DTG e DTA obtidas para amostra D.

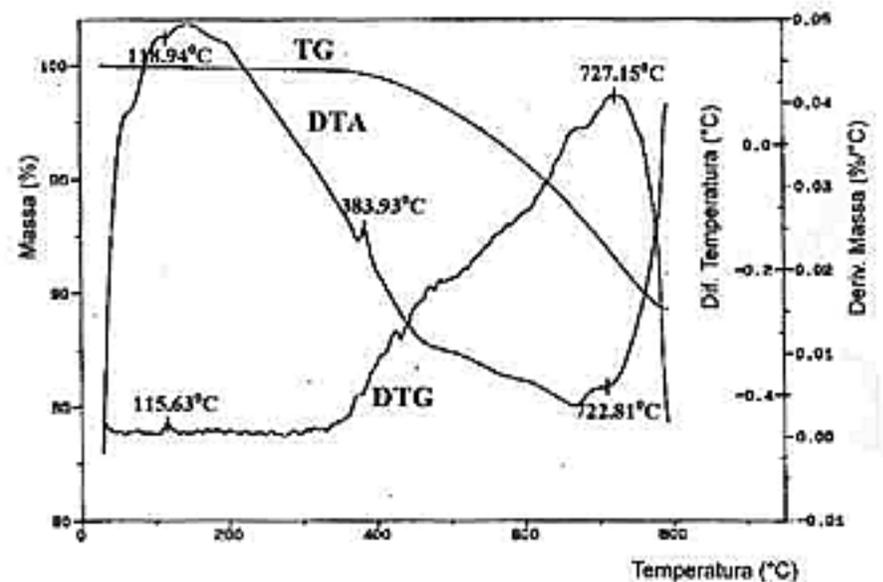


Figura 5. Curvas TG, DTG e DTA obtidas para amostra E.

Como podemos notar pelas Fig. de 1 a 5 existe perda de água até aproximadamente 400°C, tanto umidade quanto água de cristalização.

A amostra B (Fig. 2) apresenta um pico exotérmico bastante agudo em 399°C que pode ser associado à oxidação parcial do UF₄. Já as amostras C e D (Fig. 3 e 4) apresentam dois picos exotérmicos na região de 350-450°C que podem ser relacionados a processos de perdas associados a possíveis transições de fase.

A amostra A, dentre as amostras obtidas no IPEN, é a que apresenta um composto termicamente mais estável, o que pode ser comprovado por meio da curva TG (Fig. 1). Para as amostras processadas no IPEN, o processo de oxidação do UF₄ a U₃O₈ inicia-se em torno de 400°C para todas as amostras, com exceção da amostra D e termina em torno de 700°C.

Pelas curvas TG e DTA pode-se notar que as amostras B e D apresentam grau de cristalinidade maior que as amostras A, C e E, pois os picos DTA são melhor definidos e as curvas TG apresentam inflexão mais aguda.

A amostra E é a mais estável termicamente e a que apresenta o processo de oxidação mais lento, pois inicia-se em torno de 400°C como as outras porém, termina em torno de 750°C.

Os picos exotérmicos apresentados pelas amostras A e E (Fig. 1 e 5) em torno de 380°C pode ser associado a uma transição de fase do UO₃ formado pela oxidação parcial do UF₄.⁶

CONCLUSÃO

Pelas curvas termoanalíticas obtidas para as amostras, pode-se concluir que o método de obtenção e de secagem influenciam o comportamento térmico do composto e é possível por meio das curvas termoanalíticas supor qual o método de obtenção de determinada amostra de UF₄.

Analisando a curva do UF₄ francês pode-se dizer que possivelmente este composto foi obtido por via seca, pois as curvas termoanalíticas são bastante semelhantes às do UF₄ A que foi processado por via seca (Fig. 1 e 5).

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à Antonio Roberto Lordello, Elita U. C. Franjdlich, Fernando Fornarolo, Jamil Ayoub e Mari Estela Vasconcellos pelo fornecimento das amostras analisadas e à Sonia L. Baldochi e Ana Maria do Espírito Santo pela utilização do equipamento de termoanálise.

REFERÊNCIAS

[1] Cussiol, A. F., **Tecnologia para a preparação de UF₄. Fluoretação de UO₂ obtido a partir de diuranato de amônio**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Univ. de São Paulo, 1979.

[2] Katz, J. J. & Rabinowitch, E., **The chemistry of uranium. Part 1. The elements, its binary and related compounds**, McGraw-Hill, N. Y., 1951.

[3] França JR, J. M., **Unidade piloto de tetrafluoreto de urânio pelo processo de "leito móvel"**, IEA-Pub-381, 1975.

[4] Aquino, A. R., **Obtenção de tetrafluoreto de urânio por via aquosa a partir do dióxido**, Dissertação de Mestrado, IPEN, Univ. São Paulo, 1988.

[5] Ayoub, J. M. S.; Carvalho, F. M. S.; Watanabe, H. M., **Obtenção de tetrafluoreto de urânio por redução eletrolítica de sulfato de urânio**, Anais V CGEN, vol. 2, p. 533-534, 1994.

[6] Cordfunke, E. H. P and Aling, P., **Thermal decomposition of hydrated uranium peroxides**, Rec. Trav. Chim., vol. 82 (3), p. 257-263, 1963.

ABSTRACT

Thermal analytical techniques are widely used in the material field. Thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) were used in this work to characterize uranium tetrafluoride (UF₄). UF₄ is an intermediary product in the uranium hexafluoride (UF₆) preparation process. There are many processes to obtain UF₄ and according to the method adopted and the drying treatment, the samples showed a different thermal behaviour.