

# FRACIONAMENTO DE COMPOSIÇÃO NAS AMPOLAS DE ESPECTROMETRIA

Celso Maximiano\*, Irene Akemi Tomiyoshi\*\*, Eduardo Ramos Ferreira da Silva\*\*

\*COPESP - COORDENADORIA PARA PROJETOS ESPECIAIS

Av. Lineu Prestes, 2242-USP

São Paulo-SP-Brazil

\*\* IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Travessa R, 400

CEP 05508 - Cidade Universitária USP - São Paulo

## ABSTRACT

UF<sub>6</sub> samples are usually collected inside ampoules by desublimation. Their chemical analyses by mass spectrometry present irreproducible results. We have collected experimental data and have developed a theoretical model in order to explain the disparities. We have concluded that there is an equilibrium between the solid surface and gas phase. The solid phase is heterogeneous. The composition of gas phase depends on the initial composition and the collected mass. Other ways of sampling must be developed.

## INTRODUÇÃO

Uma das formas de se analisar o Hexafluoreto de Urânio (UF<sub>6</sub>) nos cilindros de armazenagem ou nas correntes de processamento é através da espectrometria de massas (EM) ou da espectrofotometria por infravermelho (IV).

Na impossibilidade prática da instalação destes equipamentos conectado nas linhas de processamento, adota-se a coleta de amostras em ampolas. O método é utilizado tanto para análise isotópica, como no caso aqui estudado, para análise química.

O UF<sub>6</sub> é uma substância sólida à temperatura ambiente e com alta pressão de vapor (150 mbar a 25 °C) [2]. Para efetuar as análises químicas (IV) são requeridos vários gramas. Isto impõe que as ampolas contenham material sólido para termos a massa necessária.

O processo de coleta de material é feito por desublimação no interior da ampola previamente evacuada a alto vácuo (10<sup>-5</sup> mbar). Isto é feito resfriando-se a ampola com gelo, gelo seco ou, mais frequentemente, nitrogênio líquido.

Na análise isotópica (EM) consagradamente não existe significativa alteração isotópica entre a fase sólida do urânio e a fase gasosa. Se forem retiradas sucessivas amostras de um mesmo cilindro as análises sempre acusarão a mesma composição isotópica dentro do desvio experimental do método.

Para a análise química (IV) utilizando o mesmo método de amostragem (desublimação) detectamos dispersão acentuada nos resultados.

Um programa de ensaios provou que o equipamento de análise fornecia resultados reprodutivos.

Restou aos pesquisadores avaliar contaminações e heterogeneidades no cilindro, as quais também não explicaram satisfatoriamente as discrepâncias observadas. O principal contaminante do UF<sub>6</sub> é o HF. Normalmente consideramos a mistura binária. Entretanto podemos ter outros fluoretos voláteis como SF<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, etc... [2].

Diante disto foi estabelecida uma experiência tentando correlacionar a massa coletada e o problema detectado.

## EXPERIÊNCIA

Para levantar dados foi realizada a coleta de 20 amostras de um mesmo cilindro conhecidamente com UF<sub>6</sub> impuro. Desta maneira teríamos impurezas em quantidades detectáveis com o uso do IV.

As ampolas foram retiradas em conjuntos de 3 simultaneamente coletadas através de uma conexão com 3 saídas.

A vigésima ampola foi analisada sucessivamente por 10 vezes sendo em cada uma descartado o gás de análise para o sistema de coleta. A análise indicou a presença apenas de HF como contaminante. O computador do IV indica diretamente a fração molar da mistura. A seguir apresentamos a tabela com os resultados.

TABELA 1  
Resultados de Várias Ampolas Coletadas do Mesmo Cilindro

AMOSTRA	MASSA (g)	%MOLAR UF6
01	15.35	94.19
02	85.79	86.56
03	9.55	94.65
04	7.81	95.91
05	36.89	97.34
06	83.76	93.97
07	12.50	98.59
08	37.87	98.03
09	22.83	94.37
10	9.90	98.08
11	27.55	97.89
12	75.57	96.23
13	7.31	98.6
14	51.47	91.67
15	20.38	93.98
16	13.28	96.84
18	26.62	97.41
19	32.65	96.71
20	56.04	94.33

Tabela 2

### Resultados de Análises Sucessivas da Mesma Ampola

AMOSTRA	MASSA (g)	%MOLAR UF6
20	56.04	94.33
20.2		99.2
20.3		99.54
20.4		99.52
20.5		99.62
20.6		99.76
20.7		99.44
20.8		99.80
20.9		99.76
20.10		99.47

Os resultados apresentados na Tabela 1 foram então plotados (Figura 1), a fim de se verificar a existência de alguma correlação entre as diversas amostras coletadas.

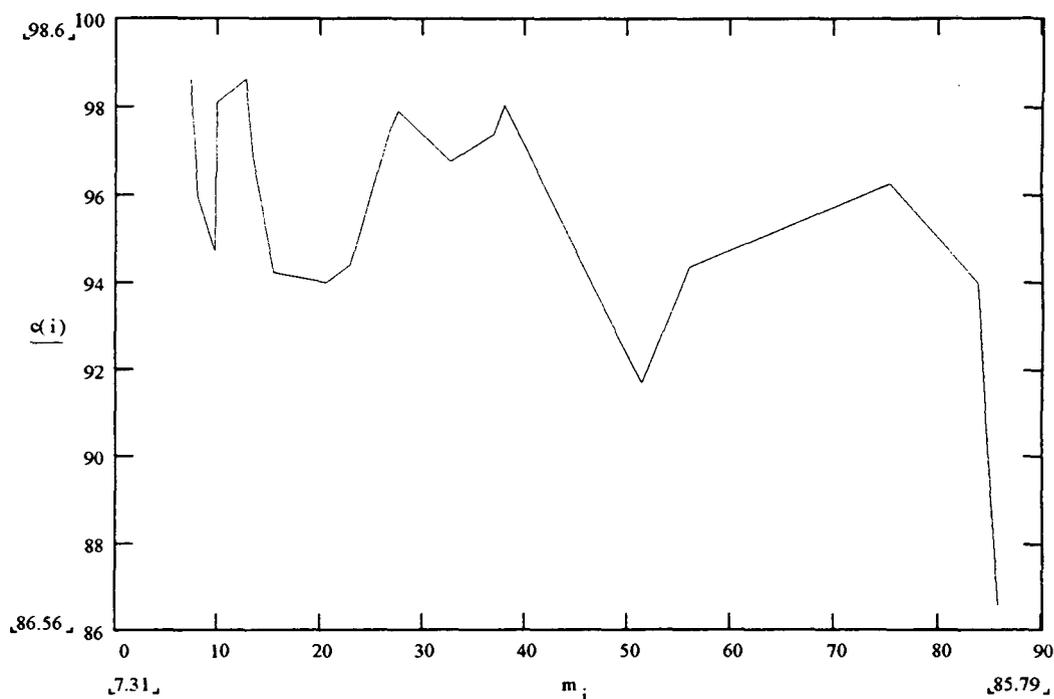


Figura 1 : Gráfico da Concentração Determinada em Função da Amostra Coletada

Como se pode observar existe alguma correlação entre a quantidade de amostra coletada no interior da ampola e a concentração. De uma forma geral, quanto maior a quantidade de material coletado na ampola (modelo 1S) maior é a concentração final de HF na fase gasosa remanescente. É evidente que outros fatores estão influenciando os resultados e a tarefa da pesquisa que estamos

realizando consiste exatamente em eliminar todos estes fatores um a um. Outras experiências estão sendo propostas para se determinar estes outros fatores de "erro".

Por intuição os pesquisadores tendem a acreditar que a amostra maior seria mais representativa do conteúdo do reservatório ( no caso um cilindro tipo 12B). Como isto na prática não se verificou, efetuamos uma modelagem teórica para compreender o processo.

### MODELAGEM TEÓRICA

Consideramos a mistura binária de UF<sub>6</sub> e HF pois foram os únicos elementos detectados pelo IV. Propusemos que a fase gasosa seria sempre homogênea. Admitindo que o processo de dessublimação seja realizado próximo do equilíbrio de fases poderemos supor que o gás se enriqueça sucessivamente no componente mais volátil. Quanto ao sólido teremos camadas sucessivamente mais ricas no componente mais volátil, na medida em que novas camadas são acrescentadas.

Este modelo é semelhante ao da destilação diferencial de Rayleigh [1]. Desejamos analisar como variaria a massa inicial coletada em função da concentração final e inicial.

Diferencialmente, a massa de sólido que aumenta é o oposto do gás que diminui:

$$dms = - dm_g \quad (1)$$

Para o componente mais volátil a massa que é incorporada na superfície do sólido é subtraída do volume total do gás:

$$x \cdot dms = d(y \cdot m_g) \quad (2)$$

Substituindo (1) e (2) temos:

$$dm_g/m_g = dy/(y+x) \quad (3)$$

onde x é a concentração na superfície sólida e y no gás todo.

Aplicando a equação de equilíbrio entre as fases:

$$x = \frac{-y}{(-y - \alpha + \alpha \cdot y)} \quad (4)$$

com  $\alpha$  sendo a volatilidade relativa .

Na equação (3 ) teremos:

$$\int_{m_{gi}}^{m_{gf}} \frac{1}{m_g} dm_g = \int_{y_i}^{y_f} \frac{\alpha + (\alpha - 1) \cdot y}{y \cdot ((\alpha - 1) \cdot y + \alpha + 1)} dy \quad (5)$$

Finalmente integrando a equação ( 5) e reagrupando os termos obtemos :

$$m_{gi} = m_{gf} \left[ \left( \frac{y_f}{y_i} \right)^\alpha \frac{(\alpha - 1) \cdot y_f + \alpha + 1}{((\alpha - 1) \cdot y_i + \alpha + 1)} \right]^{\frac{1}{(\alpha + 1)}} \quad (6)$$

Podemos considerar que a massa final de gás na ampola seja aproximadamente igual para todas as ampolas assim como a concentração de gás inicial pois vêm do mesmo reservatório (12B). As propriedades físicas necessárias são obtidas de [2] e [3]. Vamos atribuir alguns valores e plotar o gráfico para uma visualização mais clara. A massa de gás retirada na análise costuma ser de aproximadamente 3g (mgf). A temperatura de coleta é menor que -40C o que resulta em  $\alpha$  teórico maior que 150 de forma que a equação (6) é praticamente uma reta..

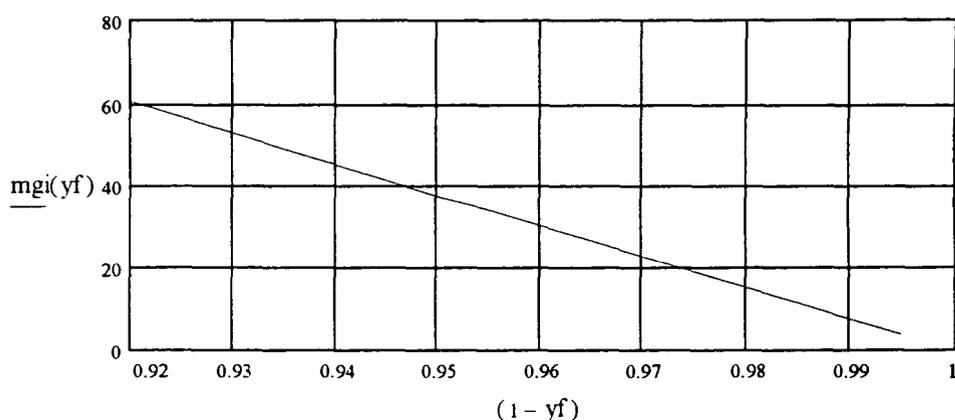


Figura 2 : Gráfico da Equação (6)

### Discussão do Modelo

O modelo deduzido conduz a um comportamento linear do erro de análise, ou seja o erro no valor obtido na análise das primeiras gramas do gás contido na ampola, em função da massa inicial coletada na ampola. Esta tendência de concentração decrescente com a quantidade coletada é observada na prática. Contudo uma regressão linear dos dados experimentais mostra uma fraca correlação (-0.58).

O equacionamento permite, com o uso de planilhas de cálculo, estudar claramente o efeito das variáveis envolvidas no resultado a ser obtido.

### Conclusão

A modelagem teórica foi importante por dois motivos:

a) Podermos verificar que o sistema de amostragem como utilizado a princípio não era adequado às nossas pesquisas. Um novo processo foi proposto para a amostragem gasosa envolvendo profundas modificações nos equipamentos de processo, no sistema de amostragem e nos métodos de análise.

b) Conhecendo melhor o fenômeno de fracionamento, novos e melhores equipamentos de purificação podem ser concebidos.

## Referências

Como referências básicas adotamos:

- [1] TREYBAL, R.E. ; Mass Transfer Operations; 2<sup>nd</sup> ed. McGrawHill Ltd, 1982.
- [2] L. GMELIN "Handbuch der Anorganischen Chemie", 8th edition. Springer - Verlag. Berlin, 1980
- [3] MARKETING SUPPORT DIVISION OF OAK RIDGE, Uranium Hexafluoride Handling Procedures and Container Descriptions , ORO-651 Rev.5 (DE87014088)