

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO POR OXIDAÇÃO
CATALÍTICA DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO**

DAVID BRANDÃO FILHO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Reactores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO POR OXIDAÇÃO
CATALÍTICA DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO**

David Brandão Filho

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de "Mestre
na Área de Concentração em Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Alcídio Abrão



SÃO PAULO
1983

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Ā

Silvana

e

Karina

A química por meio de operações visíveis, analisa os corpos por certos princípios grosseiros e tangíveis, sais, enxôfres e semelhantes. Mas a física, por meio de especulações delicadas, atua sobre esses princípios da mesma maneira como a química age sobre os próprios corpos; ela os divide em outros princípios, ainda mais simples, em corpúsculos projetados e movimentados de uma infinidade de maneiras; aqui temos a diferença básica entre a química e a física. O espírito da química é mais complexo, mais elaborado; assemelha-se às misturas nas quais os princípios estão intimamente emaranhados uns com os outros. O espírito da física é mais simples e livre; ascende mesmo finalmente, às origens primárias.

Fontenelle
1733^(*)

(*) Bernard Le Bovier de Fontenelle, Histoire de l'Académie Royale des Sciences, 1733.

A G R A D E C I M E N T O S

Expresso minha gratidão ao povo, cuja contribuição na forma de impostos, auxilia na manutenção do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares em cujos laboratórios do Departamento de Engenharia Química, foram realizados os experimentos para a execução deste trabalho.

O meu profundo reconhecimento:

- . À minha mãe cujos esforços e sacrifícios resultaram na conclusão de mais uma etapa na minha jornada.
- . Ao Dr. Alcídio Abrão pela paciência na orientação deste trabalho.
- . À Dra. Ludmila Federgrün e sua equipe do Laboratório Analítico do Departamento de Engenharia Química, em especial à analista Cleide Moreira da Silva.
- . À Dra. Laura Tognoli Atalla, responsável pelo Laboratório de Análises Instrumentais.
- . Agradecimentos muito especiais são devidos ao Engenheiro Cesare Novellino que pronta e gentilmente colaborou na fase de dimensionamento do reator utilizado neste trabalho.
- . Aos amigos Cláudio Ricardo Modenesi, Fátima Maria Sequeira de Carvalho, João Batista Chaves Ferreira, Maria Aparecida Faustino Pires, Paulo Teixeira de Souza Jr. e Walter Pereira, pelas sugestões, ajuda e incentivo.

Ab imo corde

I N D I C E

RESUMO	pág. I
ABSTRACT	II

CAPÍTULO I - CONSIDERAÇÕES GERAIS

I.1 - Introdução	1
I.2 - Objetivo	2
I.3 - Generalidades sobre Haletos de Urânio	2
I.3.1 - Fluoretos e Cloretos de Urânio	3
I.3.2 - Trifluoreto de Urânio	3
I.3.2.1 - Propriedades Físicas e Químicas do UF ₃	5
I.3.2.2 - Desproporcionamento do UF ₃	6
I.4 - Tetrafluoreto de Urânio	7
I.4.1 - Introdução	7
I.4.2 - Processos de Obtenção de UF ₄	7
I.4.2.1 - Processo Americano	8
I.4.2.2 - Processo Britânico	8
I.4.2.3 - Processo Francês	8
I.4.2.4 - Processo Belga	9
I.4.2.5 - Processo "Ningyo-Toge" (Japão) ...	10
I.5 - Propriedades Físicas do UF ₄	11
I.5.1 - Ponto de Fusão	11
I.5.2 - Volatilidade	11
I.5.3 - Propriedades Cristalográficas	11
I.6 - Desidratação do UF ₄	12

	pág.
I.7 - Hidrólise do UF_4	13
I.8 - Pirohidrólise	14
I.8.1 - Aceleradores Pirohidrolíticos	16

CAPÍTULO II - HEXAFLUORETO DE URÂNIO

II.1 - Introdução	18
II.2 - Comportamento Químico do UF_6	19
II.3 - Métodos Diversos de Preparação de UF_6	22
II.3.1 - Alguns Compostos com Flúor	22
II.3.2 - Com Fluoretos de Halogênio	22
II.3.3 - Com Urânio Metálico	23
II.4 - Propriedades Físicas e Termodinâmicas do UF_6	23
II.5 - Fluoretos Intermediários	24
II.5.1 - Generalidades	24
II.5.2 - UF_5	25
II.5.3 - U_2F_9	26
II.5.4 - U_4F_{17}	27
II.5.5 - UOF_4	27
II.6 - Processo Fluorox	28
II.6.1 - Purificação do UF_6	30
II.6.2 - Propriedades Químicas do UO_2F_2	30
II.6.3 - Dados Termodinâmicos de Reações	31
II.6.4 - Propriedades Físicas do HF	33
II.7 - Catálise	33
II.7.1 - Introdução	33
II.7.2 - Preparação de Catalisadores Sólidos	35
II.7.3 - Catalisadores Naturais	36

	pág.
II.7.4 - Métodos de Obtenção de Catalisadores	36
. Ignição	36
. Impregnação e Ignição	37
. Precipitação	37
. Coprecipitação	38
. Dispersão Coloidal	38
. Filme Metálico	38
. Fios Metálicos e Lâminas	39
. Catalisador Esqueleto	39

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL: REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

III.1 - Reagentes	40
III.2 - Catalisadores	43
III.3 - Instrumentação	44
III.3.1 - Montagem I	44
III.3.2 - Montagem II	51
III.3.3 - Forno	54
. Medidas e Controle de Temperatura no Forno	56
III.3.4 - Condições de Operação do Reator	59
III.4 - Métodos de Determinação de Urânio e Flúor	65
III.5 - Procedimento Experimental e Resultados	68
III.5.1 - FASE I: Oxidação de UF_4 na Ausência de Catalisador, em Equipamento de Quartzo..	68
III.5.2 - FASE II: Oxidação de UF_4 na Ausência de Catalisador, em Reator de Níquel	74

	pág.
III.5.3 - FASE II.2: Oxidação de UF_4 na Presença de Catalisador, em Reator de Níquel ...	76
CONCLUSÕES	81
APÊNDICE 1 - Peneira Molecular	86
APÊNDICE 2 - Determinação dos Constituintes dos Catalisa- dores por Espectrofotometria de Absorção Atômica	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

OBTENÇÃO DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO POR OXIDAÇÃO
CATALÍTICA DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO

David Brandão Filho

RESUMO

Os experimentos foram realizados em dois reatores diferentes. As duas montagens são descritas em detalhes de construção e as respectivas modificações sofridas durante os experimentos.

Estudou-se o comportamento das aparelhagens para as condições requeridas pela reação de oxidação do UF_4 .

Na segunda fase, fez-se uma análise do comportamento térmico do forno/reator em função da temperatura e do fluxo de gás que passa através do mesmo.

Os experimentos foram feitos em duas etapas, sem catalisador e com catalisador, respectivamente, onde procurou-se estudar o comportamento do UF_4 -IPEN e UF_4 de origem estrangeira.

Fizeram-se três experimentos para cada um dos catalisadores. Variou-se a massa de cada catalisador em duas e quatro vezes a massa inicial.

Os catalisadores escolhidos foram: Platina-Alumina, Níquel-Cromo-Alumina, Paládio-Alumina e Monel-Alumina. Produziram-se estes catalisadores nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química - IPEN.

Com a introdução do uso dos catalisadores, pode-se trabalhar em uma temperatura menor ($650^{\circ}C$) obtendo-se maiores rendimentos que a $800^{\circ}C$ sem catalisador.

URANIUM HEXAFLUORIDE OBTAINMENT BY CATALYTIC
OXIDATION OF URANIUM TETRAFLUORIDE

David Brandão Filho

ABSTRACT

The experiments were accomplished in two different reactors, the separated units being described in detail, as built and as modified.

The apparatus performance under the UF_4 and oxygen reaction conditions was studied.

On a second phase, the thermal behaviour of the reactor/furnace in terms of temperature and gas flux was analysed.

The experiments were made in two steps, without and with catalyst, respectively, where the behaviour of UF_4 -IPEN and foreign UF_4 were studied.

Three experiments were made for each catalyst. The weight of each catalyst was changed in twofold and fourfold of the initial one.

The selected catalysts were: Platinum-Alumina, Nickel-Chromium-Alumina, Palladium-Alumina and Manganese-Alumina. These catalysts were made at Chemical Engineering Department Laboratories of IPEN.

With the use of catalysts, there is the possibility of producing UF_6 at lower temperature ($650^{\circ}C$) with higher yield than at $800^{\circ}C$ without catalyst.

CAPITULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

I.1 - INTRODUÇÃO

O UF_6 produzido industrialmente por fluoretação do UF_4 vem normalmente acompanhado de impurezas como HF e UO_2F_2 , esta última oriunda da hidrólise do UF_6 .

As dificuldades e o custo da produção de flúor para a fluoração do tetrafluoreto de urânio e os riscos envolvidos na sua geração e manuseio são fatores de apreciável importância. Estes fatores levaram à busca de desenvolvimento de um método de produção de hexafluoreto em escala laboratorial e mesmo em escala piloto no qual estas desvantagens fossem minimizadas.

O presente trabalho tem por finalidade a obtenção de hexafluoreto de urânio em escala laboratorial por meio da oxidação de tetrafluoreto de urânio com o objetivo de se ter este produto isento de UO_2F_2 e um baixo teor de HF. Procura-se também conhecer o rendimento desta oxidação para UF_4 produzido no IPEN.

Para este propósito foi necessário o tratamento prévio de secagem do material de partida (UF_4 fornecido pela usina do Departamento de Engenharia Química - IPEN).

Com este procedimento, onde em um passo seguinte o UF_4 é oxidado, usando-se oxigênio seco como agente oxidante, tem-se

a obtenção de UF_6 . Este processo permite que se obtenha UF_6 muito puro, com baixo teor em HF o qual poderá ser usado como padrão em métodos analíticos.

I.2 - OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é a construção e instalação de equipamento para a produção de hexafluoreto de urânio de elevada pureza química em escala laboratorial, por oxidação a quente de tetrafluoreto de urânio com oxigênio, bem como conhecer o comportamento do UF_4 produzido no Departamento de Engenharia Química do IPEN e compará-lo com amostras de tetrafluoreto de origem estrangeira.

I.3 - GENERALIDADES SOBRE HALETOS DE URÂNIO

I.3.1 - Fluoretos e Cloretos de Urânio

Algumas propriedades dos fluoretos e cloretos de urânio estão resumidas na seguinte Tabela I.1⁽⁶⁾.

UF_4 , UF_6 e UCl_4 são haletos de vital importância tecnológica, especialmente os dois primeiros, usados como matéria prima para obtenção de U metálico e para o processo de enriquecimento.

UF_4 é insolúvel em água. UCl_4 e UF_6 são higroscópicos e hidrolisam rapidamente. Este último reage com a água formando UO_2F_2 e HF.

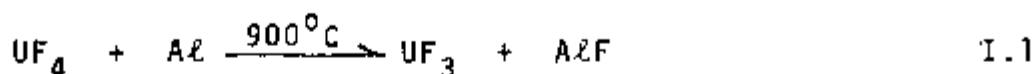
Tabela I.1 - Fluoretos e Cloretos de Urânio

Composto	Cor	Temperatura, °C	
		P.F.	P.E. a 1 atm
UF ₃	preto	1140	desproporciona em torno de 1200°C
UF ₄	verde	960	alto
UF ₅	branco	400	desproporciona em torno de 350°C
UF ₆	branco	64,05	56,5 (sublima)
UCl ₃	verde oliva	842	desproporciona
UCl ₄	verde escuro	590	792
UCl ₅	ocre	desproporciona
UCl ₆	preto	177,5	decompõe-se

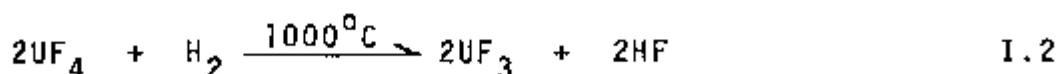
UF₆ é o composto mais volátil de urânio. Acima do ponto triplo (1137,5 mmHg e 64,02°C) é possível trabalhar com o UF₆ no estado líquido⁽⁵⁾. Usualmente aquece-se o reservatório de UF₆ acima de 90°C e faz-se a transferência do produto liquefeito.

I.3.2 - Trifluoreto de Urânio

O trifluoreto de urânio é preparado pela redução do tetrafluoreto com hidrogênio, alumínio ou urânio metálico. Provavelmente o melhor destes métodos é a redução com alumínio a 900°C representado pela seguinte reação, onde o produto A&F volatiliza-se, deixando UF₃:



A redução de UF_4 fundido, com hidrogênio, ocorre rapidamente a 1000°C (acima do ponto de fusão do UF_4 ⁽¹⁹⁾).



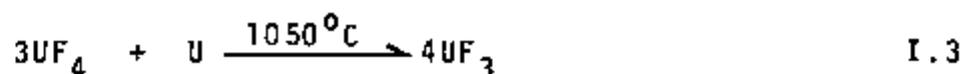
Abaixo de 900°C a redução é desprezível e a 1000°C é muito lenta a redução além do estado UF_3 ⁽¹⁹⁾. Se a redução é executada em temperaturas mais altas que 1050°C , o UF_3 formado desproporciona-se em UF_4 e urânio metálico.

O UF_3 é mais difícil de ser preparado que o correspondente cloreto ou brometo. Cuidados extremos precisam ser tomados nesta preparação⁽³²⁾. Por exemplo: Na preparação do UF_3 pela reação I.2, o hidrogênio é rigorosamente purificado. Após uma secagem preliminar com CaCl_2 , o oxigênio é removido por aquecimento a 350°C sobre uma mistura de asbesto e paládio. Uma secagem final é feita pela sua passagem sucessiva através de CaCl_2 , P_2O_5 e uma armadilha refrigerada com nitrogênio líquido. Traços de impurezas sólidas em suspensão são removidos do fluxo de hidrogênio por um filtro de vidro sinterizado.

Para obter-se UF_3 puro é essencial o uso de UF_4 livre de oxigênio e impurezas. UF_4 preparado de soluções aquosas contendo Sn, Cu, $\text{SO}_4^{=}$ e água como principais impurezas, produzem misturas de UF_3 e UO_2 .

UF_4 com suficiente pureza pode ser preparado pela sublimação do UF_4 em um equipamento de molibdênio a 1000°C submetido a vácuo, onde se obtém UF_3 cristalino puro.

O trifluoreto é também formado pela fusão, a 1050°C, de u'a mistura de tetrafluoreto e urânio metálico finamente dividido por um tempo aproximado de duas horas em uma atmosfera de argônio.



O controle da temperatura é importante pois esta reação é reversível e acima de 1050°C o equilíbrio desloca-se para a esquerda. A reação deve ser executada em uma navícula de níquel com u'a mistura de quantidades estequiométricas de U e UF₄. A mistura é aquecida a 250°C e o hidrogênio é introduzido para converter o metal em hidreto. O hidreto é então decomposto a 400°C dando uma íntima mistura de UF₄ com urânio finamente dividido. Esta mistura é fundida a 1050°C por 2 horas em uma atmosfera de argônio obtendo-se um sólido denso e preto como carvão. Este sólido é UF₃ com cerca de 1% de UO₂ e UO₂F₂.

I.3.2.1 - Propriedades Físicas e Químicas do UF₃

O UF₃ obtido pela redução do UF₄ com hidrogênio é u'a massa cristalina fundida, à primeira vista preta, mas quando seus cristais são observados ao microscópio apresentam uma coloração vermelho-violeta profunda⁽¹⁹⁾. Não é apreciavelmente higroscópio e reage lentamente com ar úmido à temperatura ambiente. Entretanto, quando aquecido ao ar a 900°C oxida-se e converte-se quantitativamente em U₃O₈. Esta conversão pode ser feita mais eficientemente com u'a mistura de ar e vapor.

Ele é insolúvel em água e é lentamente oxidado em água quente formando um material gelatinoso de cor verde. Não reage em meio ácido e é insolúvel em oxalato de amônio, mas dissolve-se em ácidos oxidantes formando solução salina de uranilo⁽²⁹⁾.

Ácidos diluídos atacam UF_3 lentamente mas ácido nítrico a quente o dissolve rapidamente. O despreendimento de óxido nítrico indica que ocorre a oxidação do urânio⁽³²⁾.

Ácido sulfúrico diluído a quente dissolve o UF_3 mais lentamente que ácido nítrico. Ácido perclórico a quente o dissolve formando solução límpida de $UO_2(ClO_4)_2$.

Com ácido clorídrico diluído ou concentrado obtem-se solução de cor vermelho profunda característica, que indica a presença de íons de $U(III)$ ⁽¹⁹⁾.

1.3.2.2 - Desproporcionamento do UF_3

O desproporcionamento do UF_3 é termodinamicamente possível em altas temperaturas e baixas pressões. Urânio metálico pode ser produzido pela remoção do sal tetravalente da zona de reação.

Este processo de obtenção do metal não é prático, pois os trihaletos são muito difíceis de produzir e porque 75% do material devem ser reciclados. O desproporcionamento pode ser representado pela seguinte equação⁽¹⁴⁾.



1.4 - TETRAFLUORETO DE URÂNIO

1.4.1 - Introdução

O UF_4 é um composto importante na tecnologia dos combustíveis nucleares por servir como intermediário para a obtenção do hexafluoreto; este é usado para o enriquecimento isotópico. O tetrafluoreto é usado também para a produção de urânio metálico.

Ele é usado como composto de partida para a produção de UF_6 por razões econômicas onde o consumo de flúor é minimizado. Se a linha adotada fosse o uso de óxidos de urânio para a obtenção de UF_6 , por fluoração direta, isto acarretaria um gasto muito elevado de flúor, o que não acontece usando-se UF_4 como produto intermediário.

Considerando-se a pureza do UF_4 deve-se ressaltar que para a obtenção de UF_6 as especificações de pureza podem ser menos rigorosas. A própria obtenção de UF_6 , um produto volátil, é uma operação de purificação eficiente: o urânio é descontaminado de todos os elementos que formam fluoretos não voláteis, motivo pelo qual o teor de impurezas pode ser mais alto do que para o UF_4 metalúrgico. A condição a ser observada é que as impurezas não formem fluoretos voláteis.

1.4.2 - Processos de Obtenção de UF_4

Existem vários processos de produção de UF_4 que serão sumarizados a seguir⁽⁵⁾:

I.4.2.1 - Processo Americano

Nas instalações "Fernald" da antiga U.S. Atomic Energy Commission, uma série de fornos horizontais é alimentada continuamente com UO_4 . No primeiro forno ele é reduzido a UO_2 , em contra-corrente, por meio de hidrogênio gerado pelo craqueio da amônia. Então o UO_2 atravessa três fornos em série onde é convertido a UF_4 por HF anidro, também em contra-corrente. Os gases deixam o forno contendo u'a mistura de H_2O e HF.

I.4.2.2 - Processo Britânico

Nas instalações "Dryway" da United Kingdom Atomic Energy Authority, a conversão do diuranato de amônio a UF_4 é executada em forno aquecido eletricamente, cuja atmosfera pode ser trocada para os diferentes passos do processo. O diuranato, após filtrado, é transportado por uma esteira horizontal que alimenta o forno. No primeiro estágio, a carga é aquecida para eliminar o vapor e amônia e converter o diuranato a UO_3 . No segundo estágio, UO_3 é reduzido a UO_2 com hidrogênio, e no terceiro o dióxido é convertido a UF_4 por meio de HF anidro.

I.4.2.3 - Processo Francês

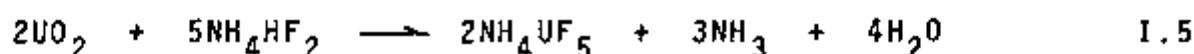
Nas instalações de LeBuchet, do Comissariado Francês de Energia Atômica, hoje desativada, UO_4 é convertido em batelada a

UF₄, de acordo com os seguintes passos:

- 1 - UO₄ é aquecido até 400^oC e convertido a UO₃.
- 2 - UO₃ é pelletizado, alimentando um forno vertical, sendo reduzido a UO₂ em uma corrente de amônia a 750^oC. Esta amônia é craqueada em hidrogênio e nitrogênio; o hidrogênio nascente promove a redução; e o nitrogênio, diluente, ajuda a controlar a temperatura da redução que é exotérmica e previne a sinterização do UO₂.
- 3 - As pelotas de UO₂ são transferidas para um tubo vertical de monel em um forno elétrico, sendo então convertidas em UF₄ em corrente de HF anidro entre 450 e 500^oC.

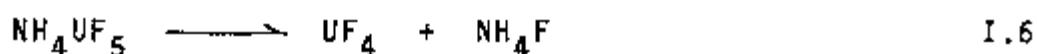
I.4.2.4 - Processo Belga

O UO₃ é reduzido a UO₂ com hidrogênio a 600^oC. O UO₂ é misturado com 20% em excesso de bifluoreto de amônio (NH₄HF₂), um sólido branco, com baixa pressão de vapor, solúvel em água.



Esta reação, exotérmica, é executada a 150^oC em um recipiente de alumínio aquecido e forrado com fluoreto de cálcio. Nesta temperatura o NH₄UF₅ é produzido como um sólido seco livre de água e amônia.

Tetrafluoreto de urânio é obtido pela decomposição do NH₄UF₅, em um forno de aço inox, sob vácuo, a 500^oC, de acordo com a reação:



I.4.2.5 - Processo "Ningyo-Toge" - Japão⁽³⁴⁾

Neste processo é usado um hidrofluorador, de capacidade de 400 L, feito de fibra reforçada revestido de resina. Este é provido de um agitador e aquecimento elétrico, sendo alimentado com solução de UCl_4 ou $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ (100g/L). A solução de urânio é aquecida acima de 90°C e a ela é adicionado HF. A reação ocorre na parte baixa do hidrofluorador.

As condições para a formação de UF_4 são:

- 1 - As partículas precisam estar em suspensão na zona de reação;
- 2 - A concentração de HF deve ser tão baixa quanto possível;
- 3 - A temperatura de reação deve ser acima de 90°C ; e
- 4 - A velocidade de agitação deve ser suficiente para manter as partículas em suspensão, mas não tão rápida que as deixe transbordar.

O $\text{UF}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ é separado do sobrenadante após poucas horas de residência no hidrofluorador. É então lavado com água pura e seco. Em seguida o $\text{UF}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ é desidratado em um reator de leito fluidizado.

I.5 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO UF_4

I.5.1 - Ponto de Fusão

P.F. = $960 \pm 5^\circ C$, determinado por pirômetro óptico⁽¹⁹⁾.

I.5.2 - Volatilidade

O UF_4 não é apreciavelmente volátil em atmosfera de N_2 seco a $800-880^\circ C$. Pequena volatilização observada pode ser atribuída à presença de UO_2F_2 ⁽¹⁹⁾.

I.5.3 - Propriedades Cristalográficas

O tetrafluoreto de urânio é um sólido verde que tem duas espécies polimórficas. Abaixo de $833^\circ C$ é monoclinico e acima desta temperatura apresenta uma modificação β ⁽⁸⁾.

O UF_4 obtido por sublimação no vácuo a $1000^\circ C$ consiste de cristais verdes, com a forma de agulhas de vários milímetros de comprimento e acima de 0,5 mm de diâmetro. A maioria deles aparece em geminados, paralelos ao longo da agulha. Os cristais são triclinicos e os geminados simulam um sistema monoclinico simétrico⁽¹⁹⁾.

1.6 - DESIDRATAÇÃO DO UF_4

O $UF_4 \cdot nH_2O$ ($n = 1-1,2$) é desidratado cerca de 75% a aproximadamente $200^\circ C$, perdendo o restante da água em $350^\circ C$. Após o tratamento de desidratação, que consiste nas seguintes condições: uma hora a $350^\circ C$ em atmosfera de nitrogênio seco, em reator que utiliza a técnica de leito fluidizado, de 3 polegadas de diâmetro, o UF_4 remanescente apresenta menos que 0,1% de água, cerca de 1% de UO_2 e 0,3% de UO_2F_2 (35).

A área específica do UF_4 após a desidratação, pelo processo de leito fluidizado, sofre um aumento de 2,125 vezes a do UF_4 hidratado (34).

Tabela I.2 - Propriedades dos diversos tipos de tetrafluoreto de urânio (34)

Tipo	Estrutura	Propriedades do cristal		Tamanho do grão (Å)
		Forma	Cor	
$UF_4 \cdot 2,5H_2O$	ortorrômbico	agulha	azul claro	700
$UF_4 \cdot 1,5H_2O$	cúbico	agulha	azul claro	500
$UF_4 \cdot 3/4H_2O$	monoclínico	granular	esmeralda	1040
UF_4	monoclínico	granular	esmeralda	1050

O $UF_4 \cdot 3/4H_2O$ (Tabela I.2) tem propriedades excelentes para o leito fluidizado, pois é fácil o controle da velocidade de fluidização no reator (34).

A desidratação dos cristais de $UF_4 \cdot nH_2O$ é feita em dois estágios; um em aproximadamente $200^\circ C$ e o outro em $390^\circ C$. Estes

resultados experimentais mostram que a reação de desidratação ocorre de acordo com uma cinética de 1ª. ordem para ambos os estágios⁽³⁵⁾.

I.7 - HIDRÓLISE DO UF₄

A reação do UF₄ com vapor de água



é o reverso da fluoridretação do UO₂ que se estabelece dependendo das condições da composição da mistura HF-H₂O e da temperatura (Figura 1)^(6,10,18,21,22,30).

Desde que a constante de equilíbrio não está longe da unidade, muitos fatores envolvidos na fluoridretação são aplicáveis à hidrólise, isto é, a fluoridretação requer um excesso de HF e/ou rápida remoção de H₂O, e a hidrólise requer um excesso de H₂O e/ou rápida remoção de HF. Estes são dados que permitem avaliar a cinética da reação de hidrólise. Esta é muito lenta abaixo de 150°C e rápida em 600°C.

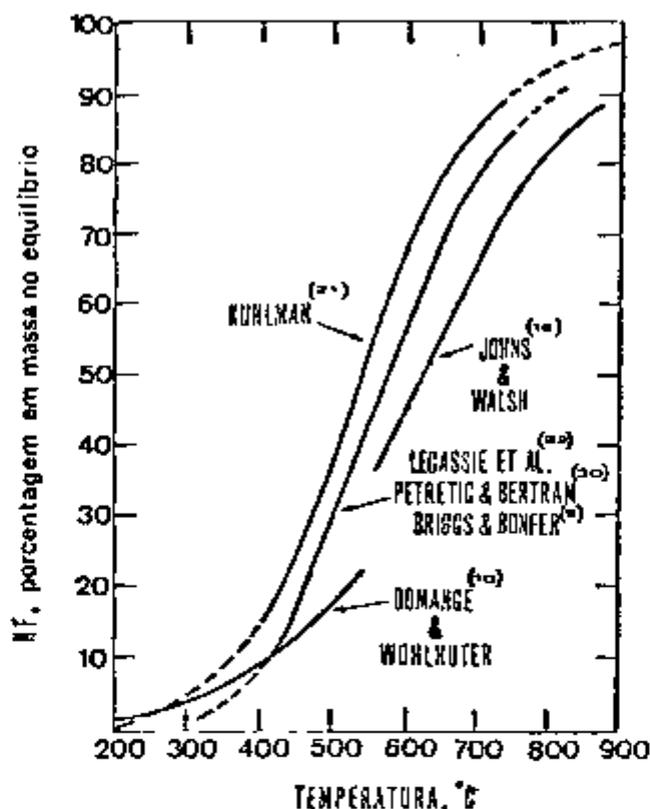
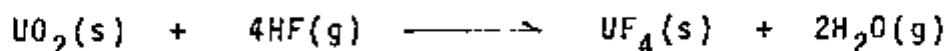


Figura 1 - Composição de equilíbrio de misturas de HF-H₂O para a reação (14).



I.8 - PIROHIDRÓLISE

Dados termodinâmicos indicam que em altas temperaturas a constante de equilíbrio de reações hidrolíticas de haletos metálicos favorece mais a formação de haletos de hidrogênio e óxidos dos metais, do que os correspondentes haletos de metais e água.

Um procedimento foi desenvolvido, no qual fluoretos me

tálicos são quantitativamente hidrolisados a 1000°C em uma aparelhagem de platina. O fluoreto de hidrogênio formado é titulado e o óxido metálico residual é determinado gravimetricamente.

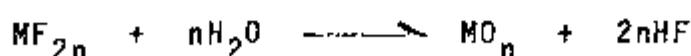
Fluoretos de metais leves são muito lentamente pirolisados, mas se misturados com um acelerador, tal como U_3O_8 , a reação completa-se, na presença de ar em tempo relativamente curto. Neste caso forma-se diuranato do metal.

DOMANGE⁽⁹⁾, em 1937, executou exaustivos estudos das constantes de equilíbrio dos mais variados fluoretos de metais pesados e alcalinos terrosos, em várias temperaturas. Depois da segunda guerra mundial, DOMANGE e WOHLHUTER⁽¹⁰⁾ estenderam este trabalho ao fluoreto de urânio-IV, e determinaram a constante de equilíbrio para a reação



na faixa de 200 a 500°C. Eles concluíram que altas temperaturas favorecem a formação dos produtos de hidrólise, pois a constante de equilíbrio é $1,36 \times 10^{-7}$ a 250°C e tem um valor estimado de 1,93 a 1000°C.

Em uma reação genérica



é esperado que o ΔG^0 seja mais negativo com o aumento da temperatura, porque a entropia padrão de 2 moles de HF é aproximadamente o dobro da entropia padrão para 1 mol de vapor.

Os fluoretos de metais podem ser classificados em dois grupos distintos: um deles rapidamente hidrolisável e o outro

lentamente hidrolisável.

No primeiro grupo estão incluídos AlF_3 , BiF_3 , MgF_2 , ThF_4 , UF_4 , UF_3 , UO_2F_2 , VF_3 , ZnF_2 , ZrF_4 , ZrF_2 , $ZrOF_2$, e os fluoretos de terras raras. O segundo grupo compreende os fluoretos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e de berílio.

O primeiro grupo foi hidrolisado quantitativamente em 20 minutos ou menos, a $1000^{\circ}C$. U'a amostra, consistindo exclusivamente de um simples "torrão" de fluoreto de tório previamente fundido, hidrolisa completamente em 5 a 7 minutos.

1.8.1 - Aceleradores Pirohidrolíticos

Certos fluoretos são dificilmente hidrolisados rapidamente, mas quando misturados com o óxido de urânio (U_3O_8 , preto) podem ser completamente pirohidrolisados em menos de meia hora.

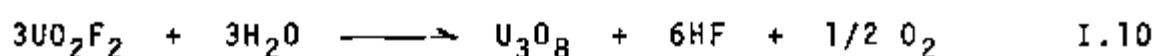
Presume-se que esta reação siga a seguinte equação



Outros materiais podem também agir como aceleradores pirohidrolíticos. Óxido de alumínio promove a hidrólise dos fluoretos de cálcio e sódio, mas foi menos efetivo que o óxido de urânio (U_3O_8). Óxido de cromo-III foi comparável ao U_3O_8 em sua atividade catalítica, mas os resultados foram baixos e mostraram uma pobre precisão. Óxido de vanádio-V foi também muito ativo, dando bons resultados. Óxido de zinco não teve efeito perceptível⁽³⁷⁾.

Consideram-se as seguintes reações para dois sais fluo-

rados de urânio, representadas por:



Para a reação I.11 será necessária uma quantidade considerável de oxigênio para a conversão do tetrafluoreto de urânio a U_3O_8 : consequentemente o resíduo da pirohidrólise deve ser queimado em ar para a total conversão a U_3O_8 (15).

O fluoreto de urânio pode ser convertido a U_3O_8 contendo menos que 0,005% de F, por pirohidrólise a 750°C (reação I.10) (14).

CAPÍTULO II

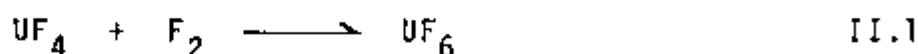
HEXAFLUORETO DE URÂNIO

II.1 - INTRODUÇÃO

O UF_6 foi descoberto em 1909 por Ruff e Heinzelman, que prepararam-no pela reação de flúor com urânio, carbeto de urânio, ou pentafluoreto de urânio.

Por trinta anos deu-se pouca atenção ao composto, isto até a descoberta da fissão nuclear, quando se tornou muito importante por ser o único composto volátil de urânio.

Abelson recomendou o uso do UF_4 como a fonte preferida de urânio na preparação de UF_6 , pela seguinte reação



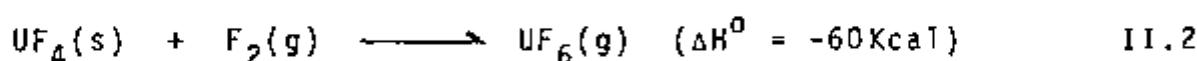
Esta reação é executada a $250^\circ C$ em um reator de cobre ou monel. O UF_4 é preparado pela reação de UO_2 com HF a $450-500^\circ C$. O flúor é produzido pela eletrólise do HF anidro contendo KF como eletrólito em uma célula de níquel com eletrodos de carbono.

A corrente de gás produzida no reator é resfriada a baixas temperaturas e o UF_6 é depositado como sólido em uma armadilha fria imersa em um banho condensador. O sólido condensado é então purificado por destilação fracionada a pressões maiores que a do seu ponto triplo⁽⁵⁾.

II.2 - COMPORTAMENTO QUÍMICO DO UF₆

O UF₆ é um sólido cristalino branco que sublima lentamente à pressão e temperatura ambientes⁽³⁾. Seu ponto triplo é 64,02°C e 1137,5 C (vide Figura 2). No estado gasoso o UF₆ comporta-se quase como um gás perfeito, não se notando associação. É usado no processo de difusão gasosa para a separação isotópica do urânio. Possui alta estabilidade termodinâmica e elevada volatilidade.

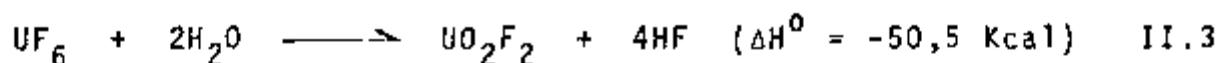
O UF₆ foi preparado inicialmente pela reação de F₂ com urânio metálico, carbeto de urânio ou pentacloreto de urânio. O UF₄ foi recomendado como um material de partida por Abelson por causa da importância na economia de F₂. Ele recomendou uma temperatura de 274°C e o uso de NaCl fundido como catalisador. Trabalhos posteriores mostraram que a reação



ocorre rapidamente acima de 250°C sem catalisador⁽¹⁴⁾.

Atualmente é obtido nas usinas industriais pela reação do tetrafluoreto de urânio com flúor gasoso em temperaturas superiores a 250°C segundo a reação II.2. Pode ser coletado como um líquido pela compressão e resfriamento (Ver Figura 2).

O UF₆ é muito reativo em relação à água, hidrolisando facilmente em presença de traços de água e formando fluoreto de urânio e ácido fluorídrico, segundo a reação abaixo:



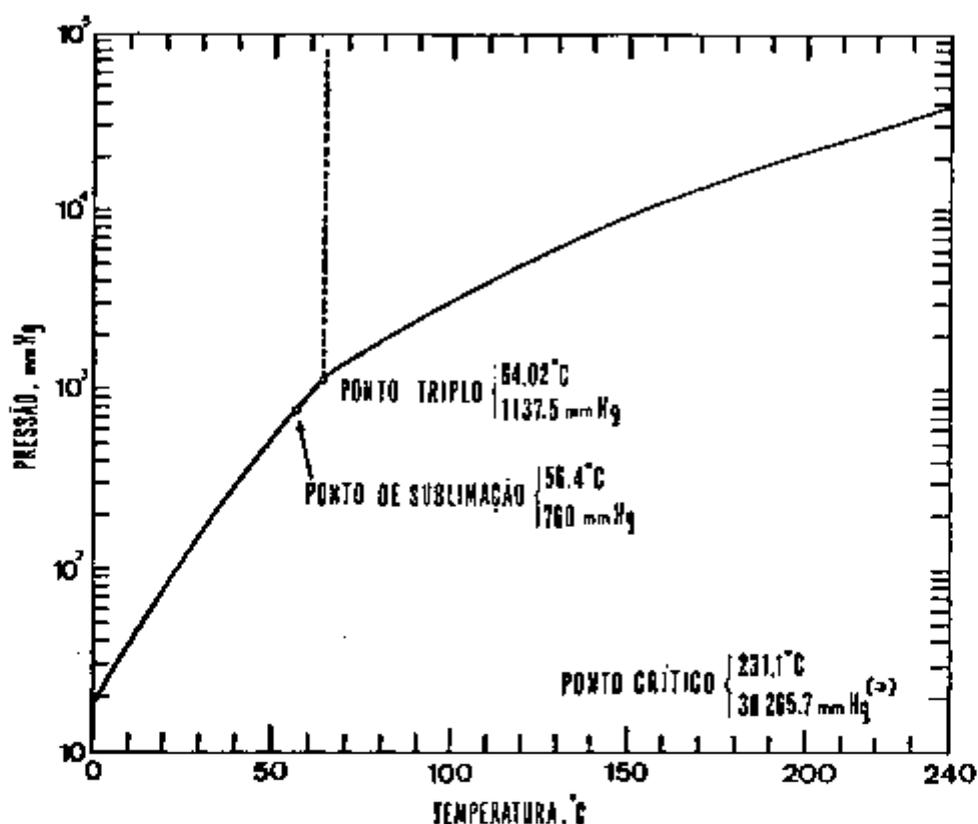
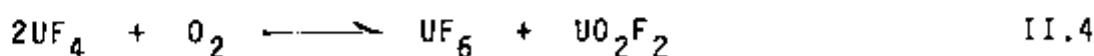


Figura 2 - Diagrama de fases para o UF₆ ⁽²⁹⁾

Observa-se que, praticamente, um grama de água transforma dez gramas de hexafluoreto, razão pela qual em qualquer equipamento ou instalação para UF₆ procura-se evitar a presença de água.

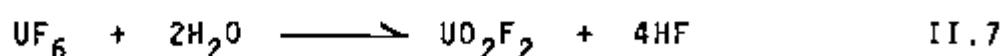
Pode-se obter UF₆ pela reação de UF₄ com O₂ seco a 800°C ⁽¹³⁾ de acordo com a reação:



ou pela decomposição de fluoretos superiores ⁽¹⁹⁾:

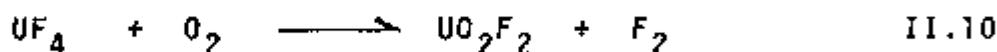
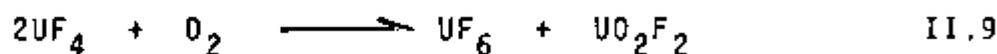


Quando a reação II.4 foi executada em um tubo de níquel, por S. FRIED e N.R. DAVIDSON⁽¹³⁾, apresentou um rendimento em UF_6 que variava de 16 a 40% do teórico. Esta reação deve ser executada usando-se oxigênio seco, pois deve-se evitar a seguinte cadeia de decomposição, quando realizada em tubo de quartzo ou vidro⁽¹³⁾:

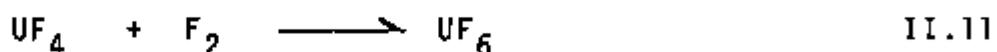


que ocorre mesmo em presença de leves traços de H_2O ou HF .

Pode-se considerar também as seguintes reações:



cuja subtração (II.9 - II.10) nos dá o seguinte resultado:



com uma equação aproximada da energia livre formulada da seguinte maneira⁽¹³⁾

$$\Delta G = -55\,000 - 6T$$

O UF_6 reage com a maioria dos compostos orgânicos e muitos metais.

A maioria dos halocarbonetos saturados é de baixa reatividade ou inerte ao UF_6 . Este não reage com oxigênio, nitrogênio

e ar seco à temperatura ambiente. É suficientemente inerte em relação ao Cu, Ni, Al, teflon e monel, sendo que estes materiais podem ser expostos ao UF_6 sem corrosão excessiva.

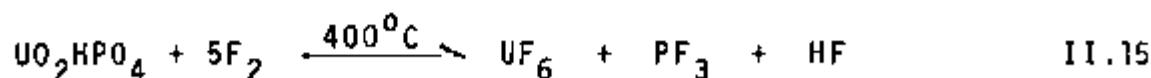
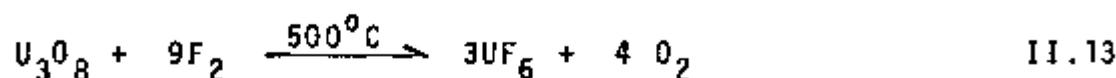
Aço com baixo teor de silício é usado onde o serviço é feito principalmente à temperatura ambiente.

II.3 - MÉTODOS DIVERSOS DE PREPARAÇÃO DE UF_6

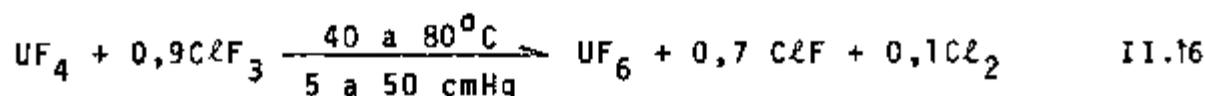
II.3.1 - Reação de Alguns compostos com flúor

A maioria dos métodos para preparação de UF_6 requer o uso direto ou indireto de flúor.

O flúor pode reagir em certas condições, com muitos compostos de urânio, formando UF_6 . Algumas destas reações são⁽¹⁴⁾ :



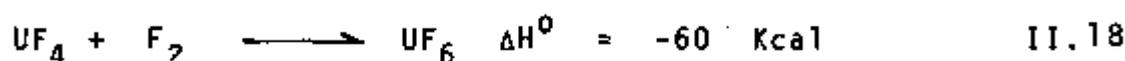
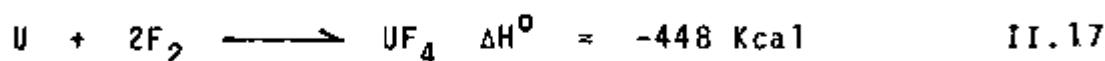
II.3.2 - Com Fluoretos de Halogênio



o CF_3 em alta temperatura tem reatividade similar ao F_2 sendo mesmo muito reativo abaixo de 150°C .

II.3.3 - Com Urânio Metálico

Esta reação processa-se em dois passos:



razoavelmente rápida a 300°C ,

II.4 - PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS DO UF_6 (1,19)

Ponto triplo $64,052^\circ\text{C}$ a 1134 mmHg

Ponto de sublimação $56,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Pressão de vapor do sólido

(mmHg)... $\text{Log } P = 6,38363 + 0,007577t - 942,76/(t + 183,416)$

Pressão de vapor do líquido

(mmHg)... $\text{Log } P = 6,93718 - 1091,537/(t + 217,32)$

Temperatura crítica Faixa estimada de 217 a 249°C

Pressão crítica Faixa estimada de 44 a 63 atm

Densidade do líquido $3,674 \text{ g/cm}^3$ a 64°C

Densidade do sólido $4,92 \text{ g/cm}^3$ a 64°C

ΔH de formação $-516 \text{ Kcal/mol } p/\text{UF}_6(\text{s})$ a 25°C

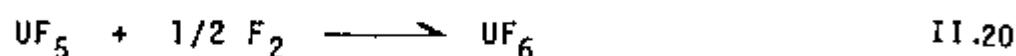
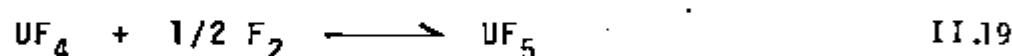
ΔH de vaporização	6,907 Kcal/mol	a 64,01°C
ΔH de fusão	4,588 Kcal/mol	a 64,01°C
ΔH de sublimação	11,495 Kcal/mol	a 64,01°C

II.5 - FLUORETOS INTERMEDIÁRIOS

II.5.1 - Generalidades

A formação dos fluoretos intermediários U_2F_9 , U_4F_{17} e UF_5 (dois estados alotrópicos α e β) foi inicialmente detectada pelos efeitos de sinterização e vitrificação.

Observações quantitativas indicaram que a reação de fluoração do UF_4 ocorre em passos:



A sinterização foi atribuída ao ponto de fusão relativamente baixo do UF_5 (P.F. 400°C)⁽¹⁴⁾.

Alguns dos fluoretos intermediários podem se formar, dependendo das condições de temperatura e pressão parcial do UF_6 (Figura 3).

Experimentalmente estes fluoretos intermediários foram obtidos somente em temperaturas abaixo de 400°C, desde que em temperaturas mais altas o UF_4 é a fase estável em equilíbrio com UF_6 ⁽¹⁴⁾.

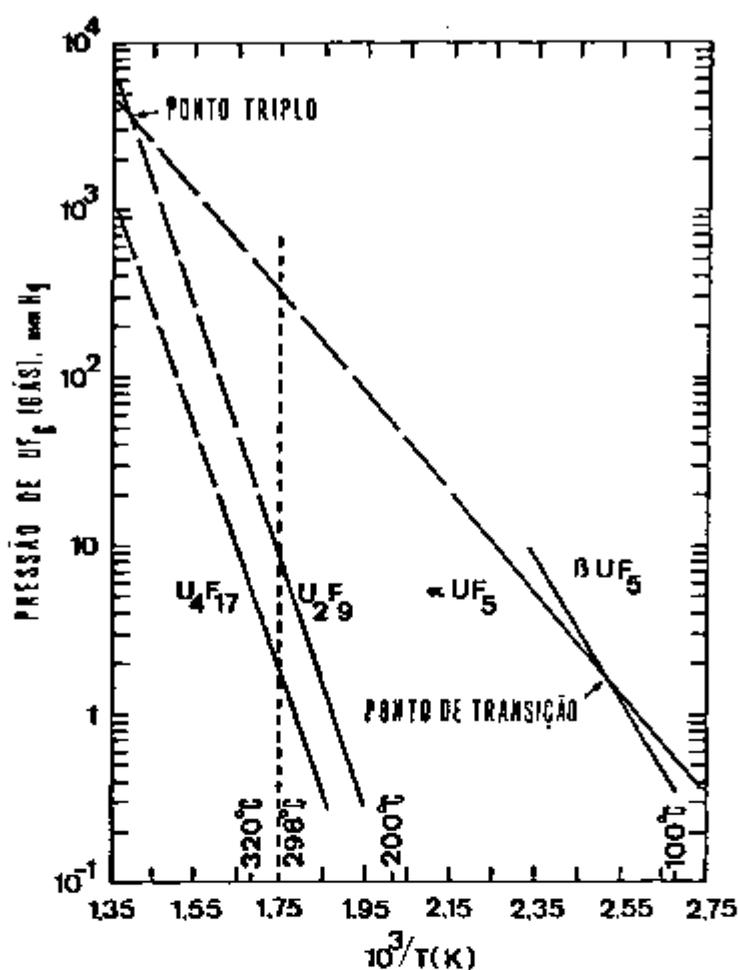


Figura 3 - Pressão de desproporcionamento de U_4F_{17} , U_2F_9 , αUF_5 , e βUF_5 (19)

11.5.2 - UF_5

A ocorrência de dois estados alotrópicos do UF_5 foi estabelecido por meio de difração de raios X e análises químicas, em 1948⁽²⁾.

A formação de UF_5 foi confirmada pela observação de que esta se dá pela reação secundária entre UF_4 e UF_6 : $UF_4 + UF_6 \rightarrow 2UF_5$.

Acima de 750°C esta reação é responsável pela perda de hexafluoreto durante sua produção. Esta reação não é detectada abaixo de 750°C. A massa de UF₄ consumida por esta reação aumenta com a temperatura, estimando-se em 1% a 750°C e 30% em 815°C.

O α e βUF₅ tem, ambos, estrutura cristalina tetragonal, sendo que o αUF₅ tem duas unidades de fórmula por célula e o βUF₅ tem oito⁽²⁴⁾.

II.5.3 - U₂F₉

Este fluoreto, inicialmente chamado de "UF₄ preto", para diferenciar do verde, foi determinado em 1948 e chamado⁽²⁾, de acordo com a "International Union of Chemistry" de Enefluoreto de Diurânio.

Tanto o U₂F₉ como o UF₅ são decompostos em UF₄ e UF₆ pelo aquecimento a vácuo.

O U₂F₉ é mais estável em relação à hidrólise (formando UO₂F₂ e UF₄) que o UF₅.

O U₂F₉ é obtido pela exposição de UF₄ a UF₆ gasoso (120 mmHg) por uma semana a 200°C. Ele tem a estrutura cristalográfica cúbica, com quatro unidades de fórmula em cada célula unitária. Cada átomo de urânio é circundado por nove átomos de flúor a uma distância média (U - 9F) de 2,31 Å. Então a representação da estrutura química do U₂F₉ pelas fórmulas UF₄.UF₅ ou UF₆.3UF₄ é injustificada sob o ponto de vista cristalográfico. Cada átomo de urânio no U₂F₉ tem a mesma estrutura eletrônica, correspondente a uma valência fracionária de 4 1/2⁽²⁴⁾.

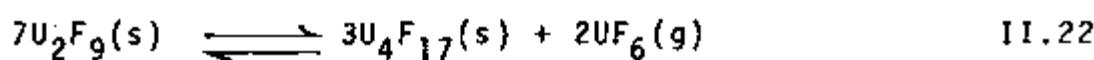
II.5.4 - U_4F_{17}

Parece que a reação global entre UF_4 e O_2 é mais complexa, podendo resultar ainda U_3O_8 e possivelmente um outro fluoreto superior, U_4F_{17} , de cor preta⁽²⁵⁾. Este pode ser preparado pela exposição de UF_4 (área superficial de aproximadamente $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$) a UF_6 em temperatura de 300°C , por dois dias⁽²⁾.

Pode-se afirmar, então, que o UF_6 reage com o UF_4 em passos, dando uma série de fluoretos intermediários, sendo que a razão de difusão de UF_6 através do sólido é um passo controlado.

Análises por difração de raios X indicaram que estes não formam soluções sólidas.

Finalmente, poder-se-ia destacar que a decomposição do UF_5 pode ser representada pelos seguintes passos:⁽²⁾

II.5.5 - UOF_4 - Tetrafluoreto de oxíurânio

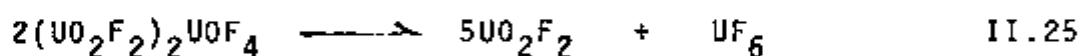
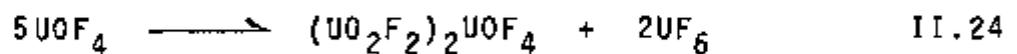
Até abril de 1973, somente dois oxifluoretos de urânio-VI eram conhecidos: UO_2F_2 e $U_3O_5F_8$. O UO_2F_2 é bem conhecido há muitos anos mas o $U_3O_5F_8$ é muito pouco conhecido. Este último é preparado pela reação, no estado de vapor, de UF_6 com H_2O . É instável, decompondo-se a 408°C . Além destas informações, muito pou

co é conhecido a respeito deste fluoreto.

Outro composto, de cor laranja, formado pela reação de u'a mistura de H_2O (vapor), HF e UF_6 é o UOF_4 . Este se dissolve completamente em água, dando uma solução amarelo clara, depois de passar por um estado transitório de fase verde. UOF_4 foi descrito por WILSON⁽³⁹⁾, indicando sua preparação pela reação de UO_2F_2 com SeF_4 . Tentativas de obtê-lo pela reação de U_3O_8 com F_2 falharam, obtendo-se em seu lugar apenas UO_2F_2 .

Uma das mais interessantes características do comportamento do UOF_4 é sua decomposição térmica. Resultados experimentais indicaram que sua decomposição, sob forte aquecimento ($500^\circ C$), produz UO_2F_2 e UF_6 .

Um possível caminho para sua decomposição é⁽³⁹⁾:



sendo que o segundo passo ocorre a $411^\circ C$.

II.6 - PROCESSO FLUOROX

Em 1945 foi mostrado que o UF_6 pode ser produzido por um processo alternativo, pela reação entre UF_4 e oxigênio seco, em aproximadamente $800^\circ C$.

Termodinamicamente são consideradas as seguintes reações e os correspondentes valores da Tabela II.1:

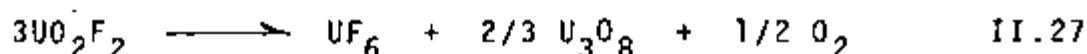


Tabela II.1 - Pressões de equilíbrio do UF_6 para as reações II.26 e II.27⁽¹³⁾

T (K)	300	600	800	900	1000	1100	1300
II.26 mmHg	$2,9 \times 10^{-4}$	2,5	...	24	36,6
II.27 mmHg	10^{-51}	...	$10^{-12,6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$

Observando-se a tabela acima, conclui-se que a reação II.26 poderia ocorrer rapidamente a 600 K e que a reação II.27 só poderia ocorrer muito lentamente mesmo a 1300 K⁽¹³⁾.

A despeito do fato de que a estequiometria da reação impede rendimentos acima de 50 moles por cento, a reação é considerada, desde a sua descoberta, como um método alternativo para a obtenção de UF_6 .

As principais vantagens que conduzem ao uso deste processo repousam na eliminação do flúor como um reagente na conversão de UF_4 a UF_6 . A eliminação do flúor é desejável não somente sob o ponto de vista econômico (custo do flúor e materiais de construção dos reatores), mas também sob o ponto de vista da redução dos riscos com o manuseio do flúor⁽¹⁴⁾.

II.6.1 - Purificação do UF_6

Um dos passos de grande importância no ciclo do combustível nuclear é a purificação do hexafluoreto de urânio. A volatilidade relativamente alta do UF_6 o torna susceptível de ser purificado por destilação ou sublimação. A destilação é mais eficiente e mais facilmente executável que a sublimação. Então, em um estágio final de purificação, o hexafluoreto é condensado e purificado por destilação fracionada, a uma pressão de 3,4 a 6,8 atm.

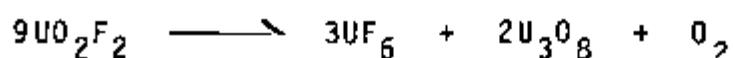
O hexafluoreto de urânio, assim obtido, é então destinado à alimentação das instalações de separação isotópica.

As impurezas voláteis e não voláteis devem ser limitadas a baixos níveis. Impurezas não voláteis resultam em dificuldades operacionais. Impurezas voláteis, com pontos de ebulição próximos do ponto de ebulição do UF_6 , ocasionam problemas no processo de difusão gasosa e devem ser cuidadosamente controladas.

II.6.2 - Propriedades químicas do UO_2F_2

É de interesse conhecer as propriedades químicas do UO_2F_2 , pois este é um dos produtos da reação de UF_4 com oxigênio.

O UO_2F_2 é estável ao ar a $300^{\circ}C$, porém acima desta temperatura ocorre decomposição a U_3O_8 , a qual torna-se rápida acima de $750^{\circ}C$. A reação mais provável é⁽¹²⁾:

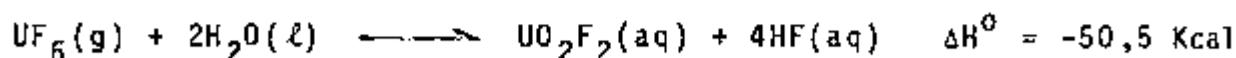
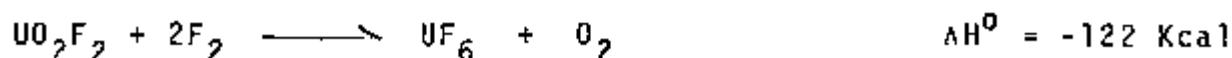
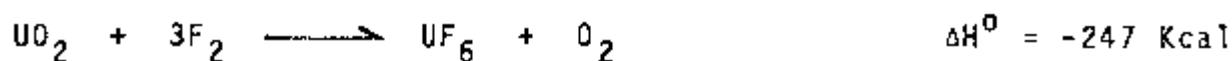


O fluoreto de uranilo é um sal totalmente solúvel em água. Sua solubilidade é limitada, entretanto, pela presença de HF e quando o HF e UO_2F_2 estão na mesma proporção, resultante da hidrólise do UF_6 , a solução saturada é somente 32% em UO_2F_2 a $30^\circ C$.

Uma solução saturada de UO_2F_2 em H_2O tem os seguintes valores:

t ($^\circ C$)	% UO_2F_2
1	67,4
25	65,6
60	71,0
100	74,1

II.6.3 - Dados Termodinâmicos de Algumas Reações⁽¹⁴⁾



R e a ç ã o	ΔH°		ΔG°	
	Kcal/atg (U) 25°C	Kcal/atg (U) 600°C	Kcal/atg (U) 25°C	Kcal/atg (U) 600°C
$UO_2(s) + 4HF \longrightarrow UF_4(s) + 2H_2O(g)$	-43,2	-41,3	-31,2	- 7,0
$UO_3(s) + 2HF(g) \longrightarrow UO_2F_2(s) + H_2O(g)$	-29,8	-29,6	-21,1	- 4,7
$1/3U_3O_8(s) + 8/3HF(g) \longrightarrow 2/3UO_2F_2(s) + 1/3UF_4(s) + 4/3H_2O(g)$	-30,4	-29,1	-20,8	- 2,3
$UF_4(s) + 1/2 O_2(g) \longrightarrow 1/2 UO_2F_2(s) + 1/2 UF_6(g)$	- 5,0	- 7,5	0,2	11,6

R e a ç ã o	ΔG° Kcal/atg (U)	
	25°C	400°C
$2UF_4(s) + O_2(g) \longrightarrow UF_6(g) + UO_2F_2(s)$	-11	-11
$3UO_2F_2(s) \longrightarrow UF_6(g) + 2/3U_3O_8(s) + 1/3 O_2(g)$	+86	+77
$UF_4(s) + H_2O(g) + 1/2 O_2(g) \longrightarrow UO_2F_2(s) + 2HF(g)$	-22	-26
$UO_2F_2(s) + H_2O(g) \longrightarrow 1/3U_3O_8(s) + 2HF(g) + 1/6 O_2(g)$	+39	+19
$UF_4(s) + 2H_2O(g) \longrightarrow UO_2(s) + 4HF(g)$	+36	+ 4

II.6.4 - Propriedades Físicas do HF⁽²⁷⁾

Ponto de congelamento = $-83,55^{\circ}\text{C}$

Ponto de ebulição = $19,51^{\circ}\text{C}$

Pressão de vapor

$$\text{Log } P(\text{mmHg}) = 8,38036 - 1952,55/(335,52 - t^{\circ}\text{C})$$

Propriedades termodinâmicas de alguns compostos mencionados no texto⁽¹⁴⁾

Composto	P.M.	ΔH° a	ΔG° a	ΔS° a
		298 K Kcal/mol	298 K Kcal/mol	298 K cal/grau/mol
UF ₄	295,07	-357	-339	-59,0
UO ₂ F ₂	308,07	-392	-369	-77,2
HF(g)	20,008	- 64,2	- 64,7	+ 1,57
H ₂ O(g)	18,016	- 57,798	- 54,635	+10,608
H ₂ O(l)	18,016	- 68,317	- 56,690	-38,997

II.7 - CATÁLISE

II.7.1 - Introdução

Entre as propriedades importantes de um catalisador figuram a estabilidade térmica e mecânica, a porosidade, intimamen-

te ligados ao seu grau de eficiência, a atividade específica e global, assim como a seletividade.

O efeito de aditivos sobre a acidez e basicidade do material original alteram estas propriedades. A adição de um aditivo de menor valência que a do material original conduz a uma diminuição da força dos sítios aceptores, desde que o aditivo não seja quimicamente muito diferente do material original. Correspondentemente, um aditivo de valência (câtion) superior à do material original deveria aumentar a atividade por aumentar a força aceptora (acidez). Mas esta regra não serve senão em casos de semelhança química dos materiais.

Finalmente, tem-se que, com o aumento da quantidade de aditivos, a atividade necessariamente passará por um máximo⁽²⁶⁾.

Em sistemas catalíticos a velocidade de reação é função da concentração do catalisador. Isto é válido para sistemas homogêneos bem como para sistemas heterogêneos.

A experiência demonstrou que, geralmente, a velocidade de reação é proporcional à concentração, porém em alguns casos, ela poderá ser proporcional ao quadrado da concentração, quando intervem a formação de duas moléculas do complexo ativado⁽⁷⁾.

Adsorção:-

É um fenômeno espontâneo que ocorre com a diminuição da energia livre superficial (ΔG^0). A adsorção reduz o desequilíbrio das forças atrativas que existem na superfície e portanto, também a energia livre superficial de um sistema heterogeneo.

A diminuição da desordem no sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade provocando então, uma

diminuição da entropia (ΔS^0) do sistema.

Observando-se a equação

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

vê-se, baseado no que foi dito anteriormente, que o ΔH do sistema deverá diminuir provando que a adsorção é um processo exotérmico, mas em alguns casos é possível, inclusive, encontrar alguns fenômenos de adsorção endotérmica⁽⁷⁾.

As reações catalíticas são classificadas em catálise homogênea (catalisador e reagentes estão na mesma fase) e catálise heterogênea (em fases distintas). A perda parcial ou total da atividade é chamada de envenenamento, sendo que na maioria dos casos a atividade catalítica inicial pode ser restaurada por um processo de regeneração.

II.7.2 - Preparação de Catalisadores Sólidos

A preparação de catalisadores sólidos envolve preliminarmente a produção e o aumento da superfície dos mesmos de acordo com a reação específica desejada.

Em laboratório, o maior interesse recai em obter-se uma alta atividade e especificidade para obtenção dos melhores rendimentos do produto puro. Em escala industrial, deve-se considerar, além destes fatores, o custo dos ingredientes, vida do catalisador, resistência a choques térmicos, simplicidade nos métodos de preparação, fácil regeneração e resistência ao envenenamento.

II.7.3 - Catalisadores Naturais

Poucos produtos são encontrados na natureza que satisfaçam as condições de alta atividade necessárias para um bom desempenho como catalisador. Entretanto, algumas argilas, bauxitas e terras diatomáceas são usadas em trabalhos catalíticos.

Na maioria dos casos, o produto natural deve sofrer tratamento químico e físico para que seja desejável como catalisador. Tratamento com ácido é usado para terras diatomáceas, bauxitas e outros produtos naturais para a remoção de ferro e outros constituintes indesejáveis⁽²⁰⁾.

II.7.4 - Métodos para Obtenção de Catalisadores

- Ignição

Um método simples de preparar catalisadores é pela decomposição de compostos químicos termicamente instáveis. Os materiais de partida para este propósito são, em geral, nitratos ou cloretos. Os sulfatos são evitados devido as altas temperaturas necessárias para sua decomposição. O uso de sais de metal sob as formas de fosfato, brometo e iodeto dependem do custo dos mesmos. Derivados orgânicos como formiato, oxalato e acetato são particularmente desejáveis por que não somente decompõem-se como também o cátion é comumente reduzido a metal, suprimindo-se um dos passos na preparação de certos catalisadores.

Sais metálicos de ácidos complexos são frequentemente usados na obtenção de mistura de óxidos. Cromatos, tungstatos ,

molibdatos, manganatos e vanadatos metálicos podem, então, ser decompostos produzindo mistura de óxidos⁽²⁰⁾.

- Impregnação e Ignição

Neste caso um material suporte é embebido em uma solução concentrada de sal do metal que será usado para se obter o catalisador. Em seguida este futuro catalisador é aquecido em uma corrente de nitrogênio para remoção dos voláteis e deixar o óxido do metal no suporte refratário. Se desejado, o catalisador pode ser submetido a uma corrente de hidrogênio para se ter o metal reduzido⁽²⁰⁾.

- Precipitação

Um dos métodos de preparação de catalisadores mais usado é aquele no qual o catalisador ativo é precipitado como um material insolúvel que, depois da retirada de íons estranhos por lavagem, é convertido no catalisador.

O tamanho do cristal e a atividade do produto final depende das condições de precipitação, i.e., concentração da solução, velocidade de agitação da solução, temperatura de precipitação, lavagem, secagem e subsequente tratamento térmico⁽²⁰⁾.

- Coprecipitação

Para uma preparação mais efetiva de catalisadores, o método de coprecipitação é recomendado. Este método, pela virtude da precipitação simultânea do catalisador e do suporte, permite maior dispersão do catalisador no suporte. Acredita-se que a coprecipitação pode produzir as formas mais ativas de catalisadores, sem exceção⁽²⁰⁾.

- Dispersão Coloidal

Catalisadores dispersados sob a forma coloidal são geralmente preparados na presença de coloides protetores e são frequentemente usados na hidrogenação de compostos orgânicos, especialmente quando somente pequenas quantidades de material são envolvidas.

- Filme Metálico

O filme metálico pode ser aplicado às superfícies, pela evaporação de metais e deposição; entretanto este tipo de catalisador raramente é aplicado na prática.

Camadas de ferro podem ser preparadas pela evaporação simultânea com cloreto de sódio para prevenir a sinterização do metal. Camadas metálicas também podem ser preparadas por meio do espalhamento que ocorre pelo impacto de íons de alta velocidade com um catodo em uma descarga elétrica.

- Fios Metálicos e Lâminas

Metais na forma de fios e lâminas podem ser usados como catalisadores. Quando são usados sob esta forma é necessário um pré-tratamento para que se obtenha um máximo no efeito catalítico, pois antes do pré-tratamento os fios ou lâminas se encontram em um estado de baixa atividade catalítica. Esta ativação é normalmente feita com um aumento na área superficial do catalisador. Por exemplo: quando se usa fio ou lâmina de platina como catalisador para hidrogenação, a atividade catalítica é aumentada pela eletroplatinização em uma solução de ácido cloroplatínico.

- Catalisador Esqueleto (20)

O primeiro catalisador especial a ser considerado é o tipo designado como catalisador por liga esqueleto. Esta preparação consiste na produção de um metal em um estado altamente ativo, pela lixívia de um dos constituintes metálicos de uma liga deixando uma estrutura de esqueleto do metal desejado.

O mais conhecido catalisador deste tipo foi feito por Raney (U.S. PATENT 1 628 190) (1927). Este catalisador é preparado a partir de uma liga metálica constituída de massas iguais de outro metal e alumínio, que é lixiviada com uma solução de hidróxido de sódio. Este tipo de catalisador pode ser preparado com níquel, cobalto e ferro.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL: REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

III.1 - REAGENTES

- Tetrafluoreto de Urânio

É a matéria prima principal deste processo, sendo obtida industrialmente pela fluoridretação do dióxido de urânio (UO_2) nuclearmente puro, proveniente do Departamento de Engenharia Química-IPEN.

Foi utilizado o UF_4 produzido na operação DP-13 executada em 29 de outubro de 1974 cuja composição química é a seguinte: 97,97% de UF_4 ; 1,56% de UO_2F_2 ; 0,42% de UO_2 , conforme análise feita pelo L.A. do Departamento de Engenharia Química-IPEN.

Utilizou-se como termo de comparação o UF_4 de origem inglesa, de composição: 99,1% de UF_4 ; 0,79% de UO_2F_2 ; 0,08 de UO_2 .

Nas Tabelas III.1 e III.2 estão as especificações de tetrafluoretos de urânio americano e canadense.

Na primeira fase o UF_4 foi seco em estufa a $120^{\circ}C$ por 4 horas.

Observou-se a presença de grande quantidade de HF livre, evidenciada pela corrosão provocada em um vidro de relógio colocado em cima de um recipiente contendo este UF_4 .

Tabela III.1 - Especificações do UF₄ americano. "UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION". Laboratório de New Brunswick⁽³¹⁾.

"Metal Grade"	
UF ₄	96,8%
IOA	1,0%
UO ₂ F ₂	2,0%
Densidade batida	3,5 g/cm ³
Impurezas	ppm (sobre U)
Fe	35
Ni	15
Cr	6
Cu	3

Tabela III.2 - Especificações do UF₄ canadense. "ATOMIC ENERGY OF CANADA LIMITED". Refinaria de Port-Hope⁽³⁸⁾.

"Metal Grade"	
UF ₄	98,8% mínimo
IOA	0,5% máximo
UO ₂ F ₂	0,7% máximo
Densidade batida	3,4 g/cm ³
Impurezas	ppm (sobre U)
Cd	0,1
Cr	10
Fe	60
Mn	3
Ni	100

Obs: IOA = insolúvel em oxalato de amônio

Na segunda fase, a secagem do UF_4 foi feita, após moagem em almofariz de ágata, por meio de aquecimento com uma lâmpada de radiação infravermelha de 375 W. O UF_4 foi colocado espalhado sobre um vidro de relógio e este colocado em um dessecador que foi submetido ao vácuo da linha do Departamento de Engenharia Química - IPEN. Esta secagem durou um período de 12 horas, com revolvimento a cada 4 horas.

- Oxigênio

O oxigênio utilizado nos experimentos foi seco por meio de sua passagem através de uma armadilha fria ("trap") que é refrigerada com nitrogênio líquido, onde eventuais vapores de água são retidos por condensação e congelamento rápido.

- Hélio

O hélio utilizado para a secagem do UF_4 e para evitar qualquer reação indesejável durante o seu aquecimento sofre o mesmo tratamento que o oxigênio.

Obs.: Na primeira fase esta secagem dos gases foi feita pela passagem dos mesmos por uma coluna com peneira molecular^(*). Para a recuperação da peneira faz-se o aquecimento a 120-150°C durante duas horas em estufa.

(*) Linde (Molecular Sieves); Tipo 5A; Size 1/16 Pellets; Lot Nº 5.944.540.229 - UNION CARBIDE CORPORATION (USA). Ver Apêndice I.

III.2 - CATALISADORES

Foram utilizados quatro tipos de catalisadores, descritos a seguir:

- Níquel-Cromo-Alumina ("NICRAL")

Para fazer este catalisador foi utilizado 0,1 grama de fio de nicrômio e 2g de alumínio, ambos dissolvidos com HNO_3 e posteriormente precipitados sob a forma de hidróxido com NaOH .

Este precipitado é seco em estufa a 100°C por quatro horas. É lavado com água para a retirada do excesso de hidróxido e novamente seco nas mesmas condições. Após sua secagem, este pó é calcinado a 900°C por uma hora e guardado em frasco plástico bem vedado para posterior utilização. A composição química final deste catalisador é 0,60% Ni, traços de Cr e o restante Al, conforme análise feita pelo L.A.I. do Departamento de Engenharia Química.

- Monel-Alumina (Ni-Cu)

Foram dissolvidos, com HNO_3 , 20g de uma liga de Monel 400 e 5g de alumínio. Tomou-se uma alíquota de 0,05g da solução da liga e precipitou-se a mistura das duas soluções, sob a forma de hidróxido, com NH_4OH .

A pasta formada foi seca em estufa a 120°C por 8 horas e depois levada a mufla a 300°C por 3 horas e 500°C por 1 hora.

Depois deste tratamento o pó resultante é calcinado a

800°C por uma hora e meia e em seguida a 900°C por meia hora. A composição química final deste catalisador é 0,75% Ni, 0,43% Cu e o restante Al.

- Platina e Paládio

Também foram utilizados mais dois tipos de catalisadores, um de platina dispersa em alumina cuja composição percentual em platina é de 0,68%. O outro de paládio, com 1% de paládio também disperso em alumina.

O método analítico para a determinação destes constituintes é apresentado no apêndice 2.

III.3 - INSTRUMENTAÇÃO

III.3.1 - Montagem I

Nesta fase a aparelhagem montada consiste de um tubo de quartzo (reator) que passa dentro de um forno elétrico de forma cilíndrica, cuja potência nominal é 2 KW/100V.

Este tubo de quartzo foi cortado com serra de diamante refrigerada a óleo existente no CARREI-IPEN e, posteriormente, polido em lixa rotativa refrigerada a água.

Foram desenhados dois conectores que, posteriormente, foram construídos em teflon (Figura 4) para serem utilizados como elementos de ligação entre o tubo de quartzo e a linha de gases.

A estes conectores são ligados, na entrada, os cilindros de oxigênio e de hélio. Estes gases, antes de passarem pelo reator de quartzo, são secos e purificados por intermédio de uma coluna de peneira molecular (Apêndice 1) com as seguintes dimensões: 2 cm de diâmetro interno por 50 cm de comprimento. Usou-se como indicador de umidade uma quantidade de sílica gel colorida de azul que representa uma faixa de 2 cm da peneira molecular. Todos os componentes estão ligados entre si por tubos de cobre, teflon e mangueiras de plástico cristal.

O controle de fluxo de gases é feito por meio de dois controladores (rotâmetros), o primeiro para o controle do hélio e o segundo para o controle fino de hélio e oxigênio, com escalas de 0 a 470 mL/min e o segundo de 0 a 250 mL/min.

À saída do tubo de quartzo tem-se ligado à linha um conjunto de duas armadilhas refrigeradas, especialmente desenhadas e construídas para a retenção de HF e UF_6 . Estas armadilhas foram feitas em acrílico para se poder observar o produto da reação condensado nas mesmas sem que se precise abri-las (Figuras 5, 6, 7 e 8).

Elas foram dimensionadas baseando-se em condensadores metálicos já utilizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química-IPEN.

Para o controle de temperatura interna do forno foi inserido no mesmo um termopar de Cromel-Alumel tipo K (Cr-Ni/Al-Ni) e a este conectado, por meio de um cabo de compensação, um controlador de temperatura (entrada 220 V/saída 110 V) provido de um disjuntor de 25 ampères (Figs. 9 e 10).

Nesta primeira parte do trabalho as reações foram efetuadas em uma navícula de alumina que é mantida no meio do tubo, apoiada na sua parede interna.

Para evitar perda de calor introduziram-se dois tampões vazados no centro, de tijolo refratário, que servem também de apoio para o tubo de quartzo e para a inserção do termopar no forno.

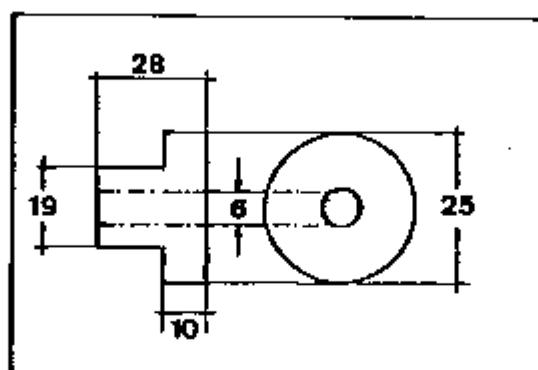


Figura 4 - Conexão de TEFLON. Medidas em milímetros (mm).

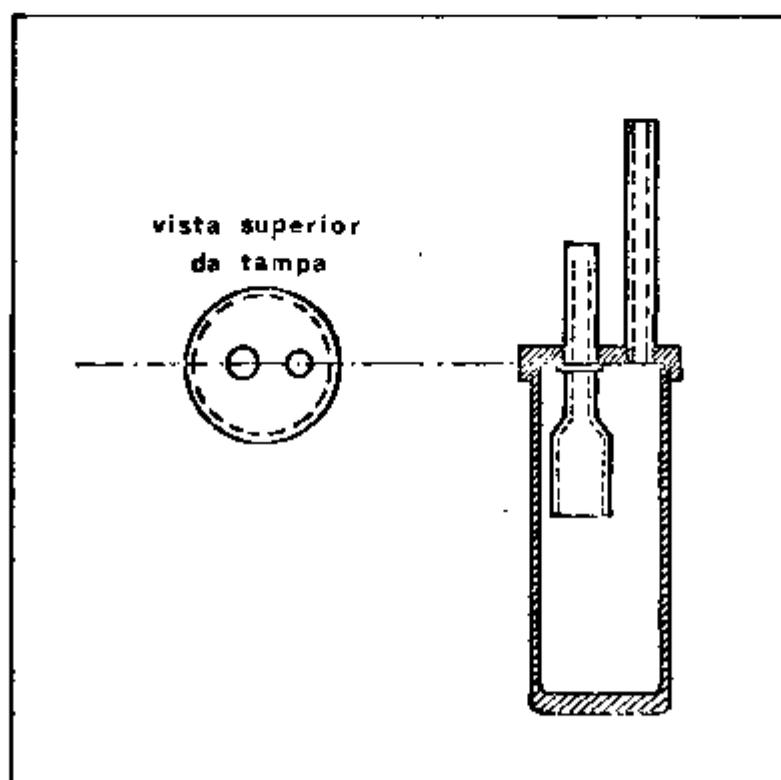


Figura 5 - Armadilha Refrigerada, "TRAP".

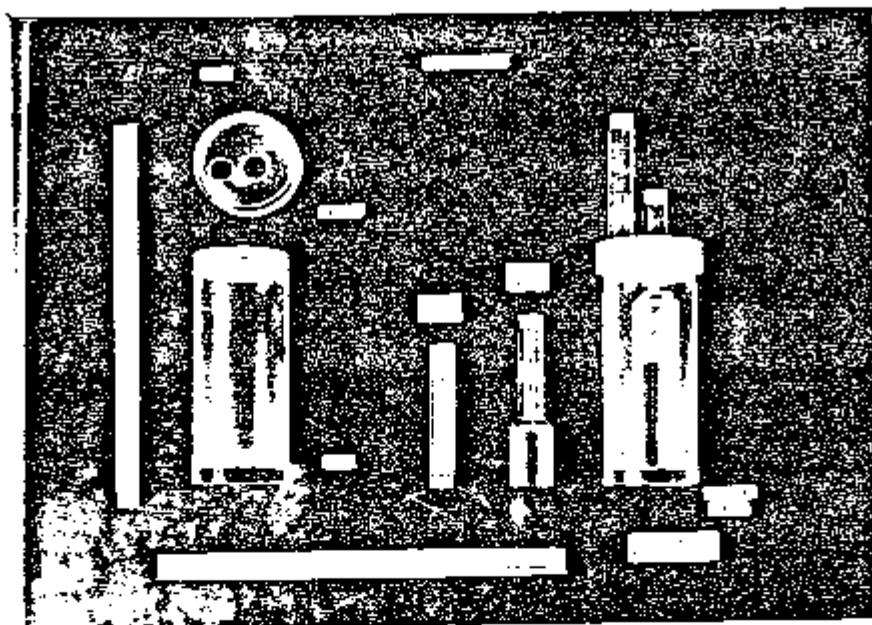


Figura 6 - Vista dos componentes do "TRAP".

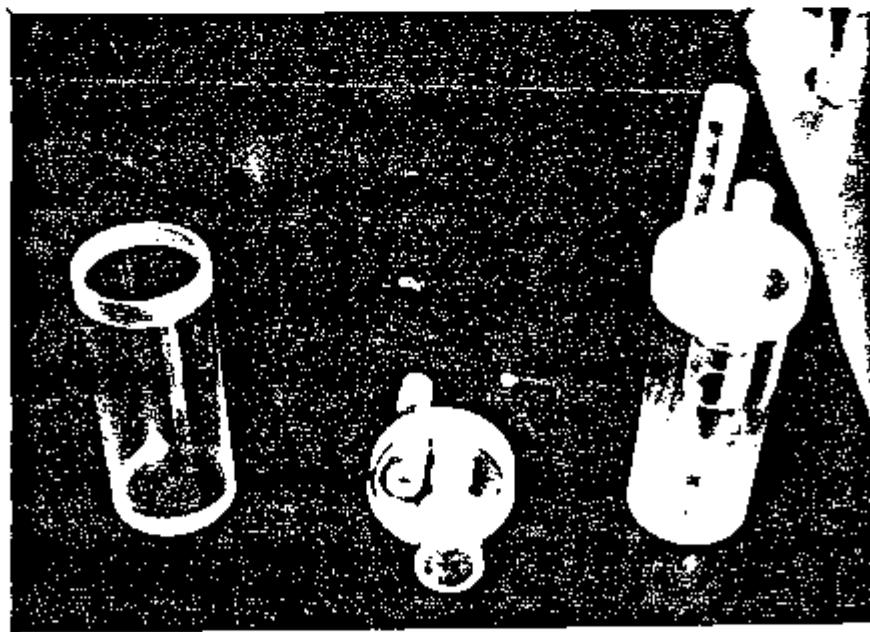


Figura 7 - Vista superior do "TRAP" montado.

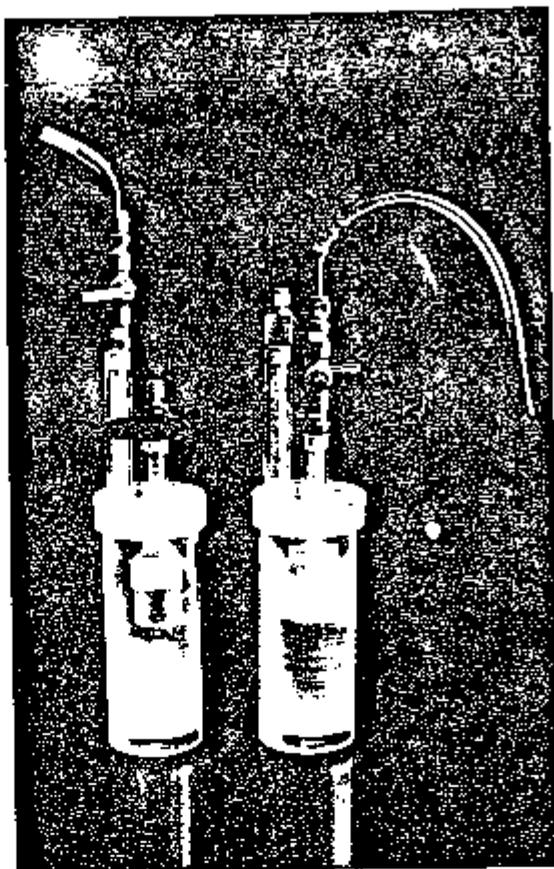


Figura 8 - Vista lateral dos "TRAPS" montados.

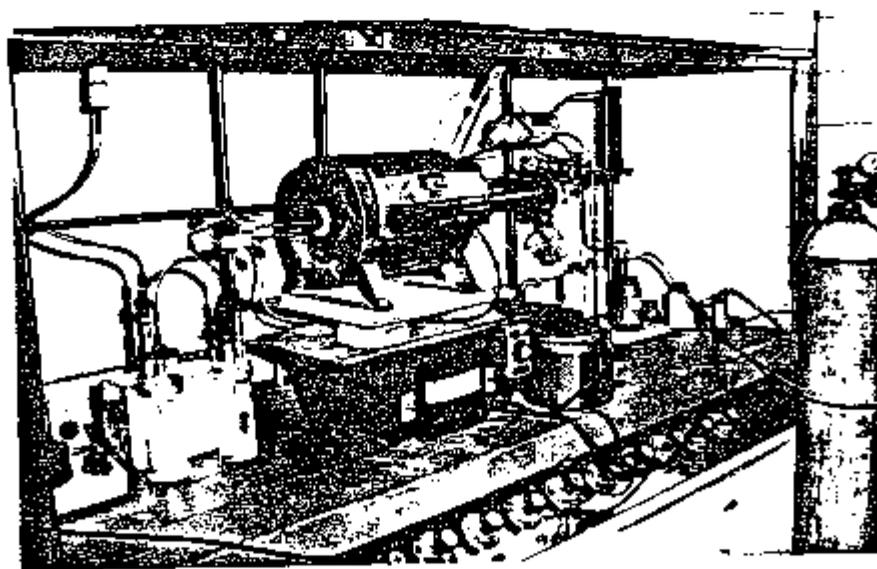


Figura 12 - Montagem da Instalação Experimental do Reator "Fluorox" (FASE II).

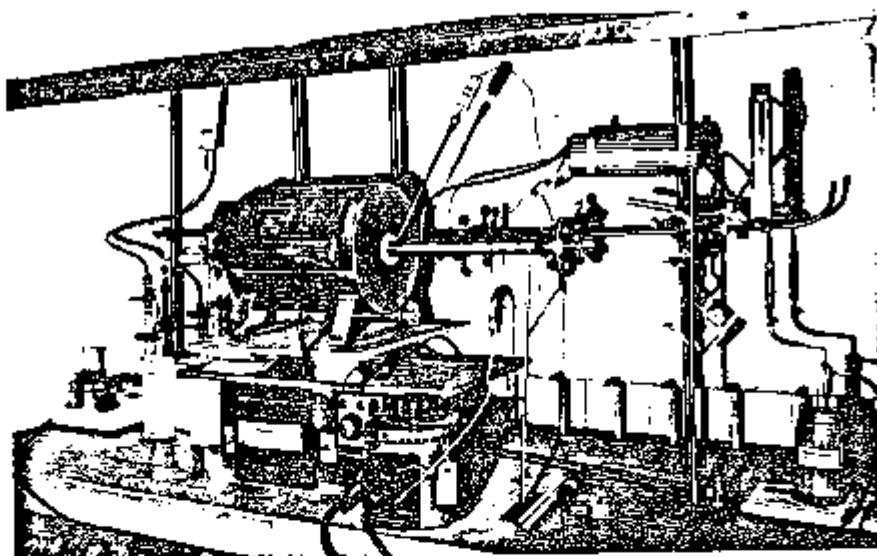


Figura 9 - Detalhe do Prê-aquecedor de gases.

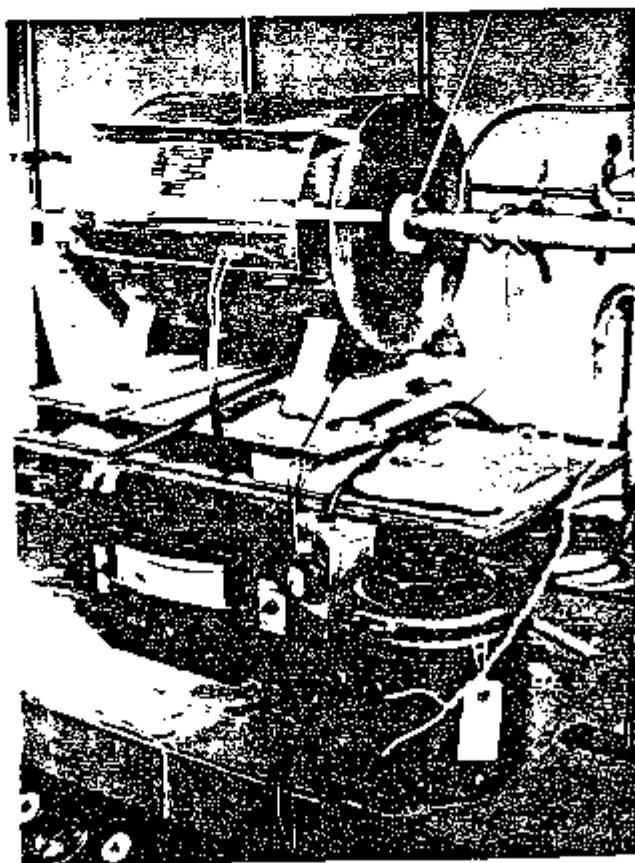


Figura 10 - Detalhe do Forno e seus controles.

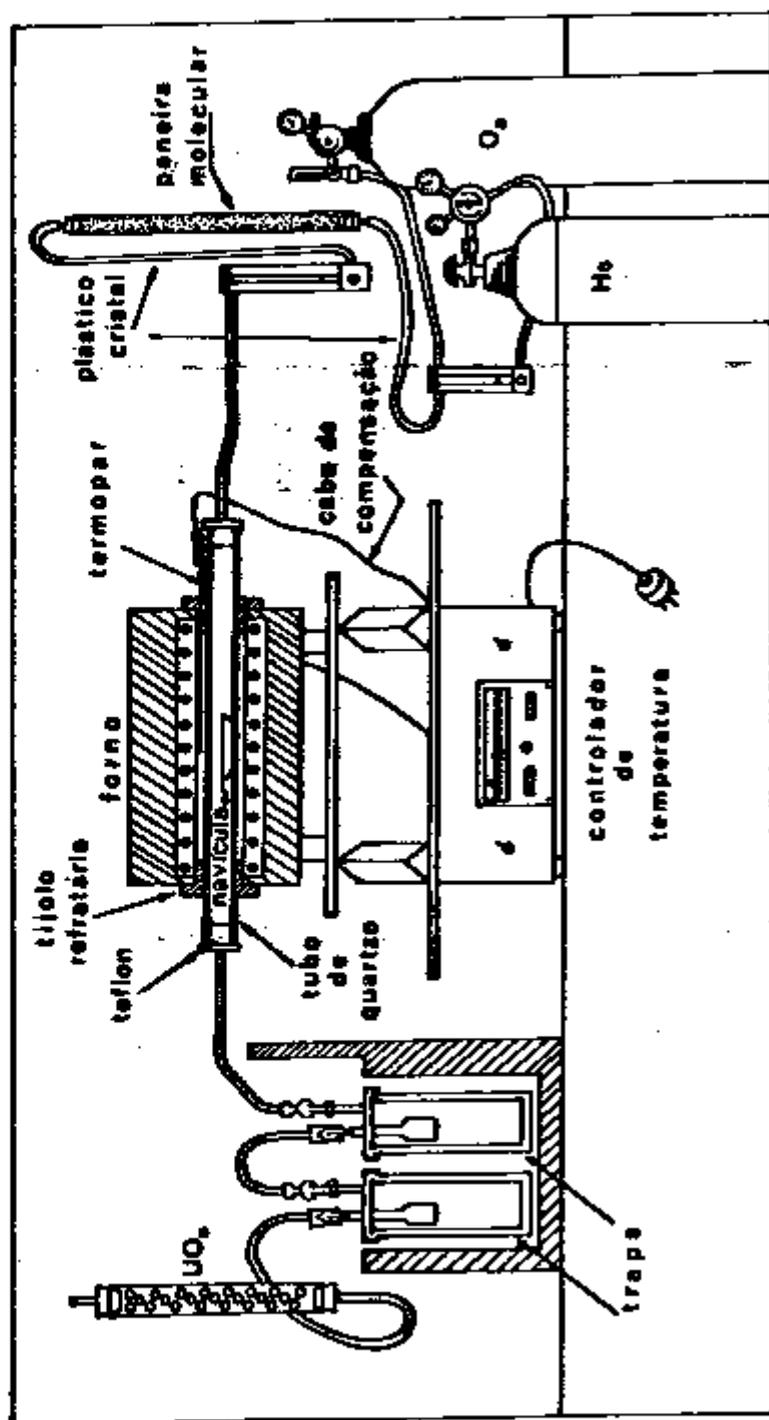


Figura 11 - Representação da Montagem Experimental (FASE I).
Forno em Corte Lateral.

III.3.2 - Montagem II

Para a segunda fase dos experimentos foi dimensionado, usando-se materiais disponíveis no Departamento de Engenharia Química - IPEN, um reator de Níquel-200 (Tabela III.1 e III.3) em forma tubular. Para tal, foram consideradas as melhores condições para sua operação e eficiência, condições estas tais como, transmissão de calor do forno ao interior do reator, materiais de construção das partes do reator compatíveis com as temperaturas e o poder corrosivo das reações envolvidas no processo e a melhor maneira de se medir as temperaturas de entrada de gases e a temperatura de reação.

Este reator substitui o reator anteriormente feito de quartzo (Figura 11).

A entrada de gases é feita por intermédio de um tubo de cobre (1/8") soldado com prata ao tubo principal de Níquel-200 e a saída por um tubo de aço inox, este último soldado pelo processo de solda de arco com eletrodo de níquel em atmosfera de argônio. A 5,5 cm da entrada de gases foi soldada uma bainha onde é inserido um termopar para a medida da temperatura de entrada de gases. O outro termopar foi colocado do lado de fora do tubo, em baixo e fixado paralelamente a este por meio de uma cinta metálica ajustável.

A ligação dos torpedos de gás à linha é feita por meio de conexões de engate rápido. Este tipo de conexão é usado para que não haja mistura de gases (oxigênio e hélio), o que acarreta uma reação indesejável com o oxigênio.

Isto é explicado pelo fato de ser necessário a passagem

de hēlio no decorrer do aquecimento para se evitar a oxidaçāo pre-
matura da amostra enquanto esta sofre um processo de secagem.

Tabela III.1 - Características do material usado na construção do
reator⁽¹⁶⁾

MATERIAL: Níquel 200						
COMPOSIÇÃO QUÍMICA LIMITE, %						
Ni	Cu	Fe	Mn	C	Si	S
min. 99,0	----	----	----	----	----	----
max. ----	0,25	0,40	0,35	0,15	0,35	0,010
CONDUTIVIDADE TÉRMICA						
(cal/s.cm.°C)x(10 ⁻²)			13	13		
TEMPERATURA (°C)			260	540		
DENSIDADE (g/cm ³)				8,89		
FAIXA DE FUSÃO (°C)				1435-1446		

Tabela III.2 - Características do material usado na construção
das navículas⁽¹⁶⁾

MATERIAL: Monel 400						
COMPOSIÇÃO QUÍMICA LIMITE, %						
Ni	Cu	Fe	Mn	C	Si	S
min. 63,0	rest	----	----	----	----	----
max. 70,0	----	2,50	2,00	0,30	0,50	0,024
CONDUTIVIDADE TÉRMICA						
(cal/s.cm.°C)x(10 ⁻²)			5	7	9	11
TEMPERATURA (°C)			21	260	540	815
DENSIDADE (g/cm ³)				8,83		
FAIXA DE FUSÃO (°C)				1299-1348		

Tabela III.3 - Limites de temperatura para o trabalho⁽¹⁶⁾.

Atmosfera	Níquel 200 Temp.Lim. (°C)	Monel 400 Temp.Lim. (°C)
ar	1038	538
Cloro	538	427
Flúor	538	482
HCl	510	232
HF	760	650
H ₂	1260	1093

O gás passa direto em um condensador feito em vidro pyrex que fica imerso em nitrogênio líquido, constituindo-se assim em uma armadilha fria, onde é retida a umidade por condensação e congelamento.

Após a passagem pelo condensador, o fluxo de gás é medido por meio de um rotâmetro com escala de 0 a 100, cujos valores em mL/min são lidos em tabela.

Em seguida o gás entra em um pré-aquecedor, constituído de um tubo de cobre em espiral, envolto por uma cinta térmica controlada por um dispositivo temporizado; seguindo o caminho o gás entra no reator pré-aquecido onde ocorre a reação.

Os condensadores para a coleta de UF₆ são os mesmos utilizados na primeira fase dos experimentos. Após os primeiros experimentos foi constatado que o hexafluoreto de urânio gerado era arrastado até a coluna de absorção, indo depositar-se em pequena quantidade no tubo de plástico cristal a montante da referida coluna, ocasionando muita perda do UF₆ a ser coletado.

Pelo fato de que os condensadores foram construídos com material de baixa condutividade térmica (acrílico), achou-se necessário uma melhoria em sua capacidade de retenção com a adaptação de uma fonte fria. Esta constituiu-se de um parafuso metálico de grande diâmetro (1/2"). Estes parafusos foram, inicialmente, limpos com ácido e em seguida fosfatizados com uma solução de ácido fosfórico 20%. Fizeram-se os furos nos condensadores por meio de usinagem. Em um passo seguinte fez-se, para cada condensador, uma rosca na mesma especificação do parafuso (Figura 13).

Para maior vedação, utilizou-se fita de teflon quando da colocação dos parafusos. Com esta modificação melhorou-se consideravelmente o poder de retenção dos condensadores.

Para esta série de experimentos foram confeccionadas seis navículas de Monel-400 (Tabelas III.2 e III.3), com folha de 1,5 mm de espessura (Figura 14).

A montagem experimental da fase II é representada pela Figura 15.

III.3.3 - Forno

O forno usado é do tipo tubular, com resistência elétrica feita com fio de Nichrome (80% Ni, 20% Cr). Este é o mais barato e adequado para o tipo de forno usado.

Assim a temperatura máxima disponível na câmara de serviço será menor que a temperatura do elemento (1175°C), visto que o calor deve passar do elemento para a câmara. Este limite se enquadra perfeitamente ao requerido pela condição de tempera-

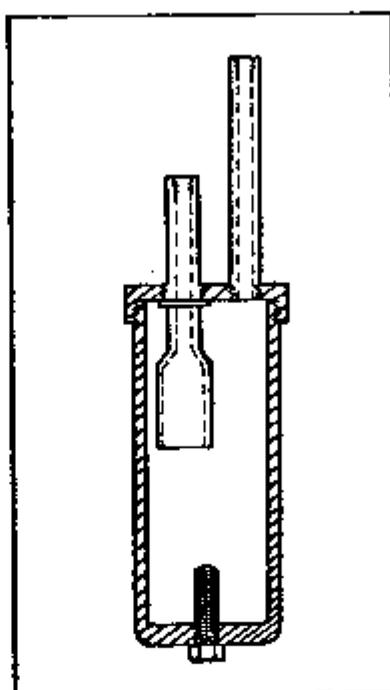


Figura 13 - Detalhe do parafuso como trocador de calor

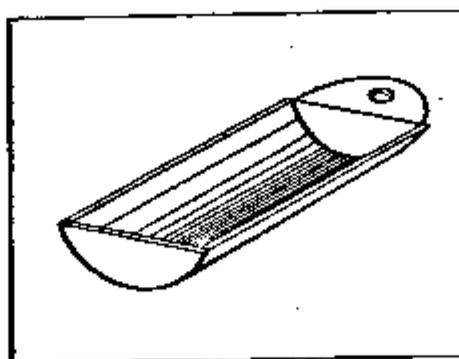


Figura 14 - Navícula de Monel-400

tura máxima em torno de 800°C .

A distribuição axial de temperatura de um forno tubular com enrolamento uniforme é uniforme em todo o comprimento, exceto nas extremidades. Fechando-se as extremidades do tubo com um tijolo isolante ou mantendo uma blindagem térmica ou diminuindo o espaçamento entre as espiras das extremidades, aumenta a temperatura no centro do forno e aumenta o comprimento da região de temperatura uniforme.

- Medidas e Controle de Temperatura no Forno

A temperatura pode ser medida por termômetro de vidro, termômetro de resistência elétrica, termopar, pirômetro óptico ou pirômetro de radiação total. Destes usou-se um termopar com controlador para a faixa de temperatura de interesse.

Quando dois fios de ligas diferentes, como Chromel (Cr-Ni) e Alumel (Al-Ni), são soldados em uma extremidade que é então aquecida, desenvolve-se uma força eletromotriz (FEM) que pode ser medida com um milivoltímetro ou potenciômetro.

Um termopar deve ter como características obrigatórias uma FEM a maior possível para uma dada temperatura, dependência linear da FEM com a temperatura e resistência à corrosão e oxidação. Termopares de Chromel-Alumel não devem ser usados na presença de atmosferas redutoras e compostos sulfurosos.

Com o termopar como elemento sensor de temperatura de um forno, frequentemente se faz necessário controlar a temperatura do forno em um nível particular. Este controle pode ser obti-

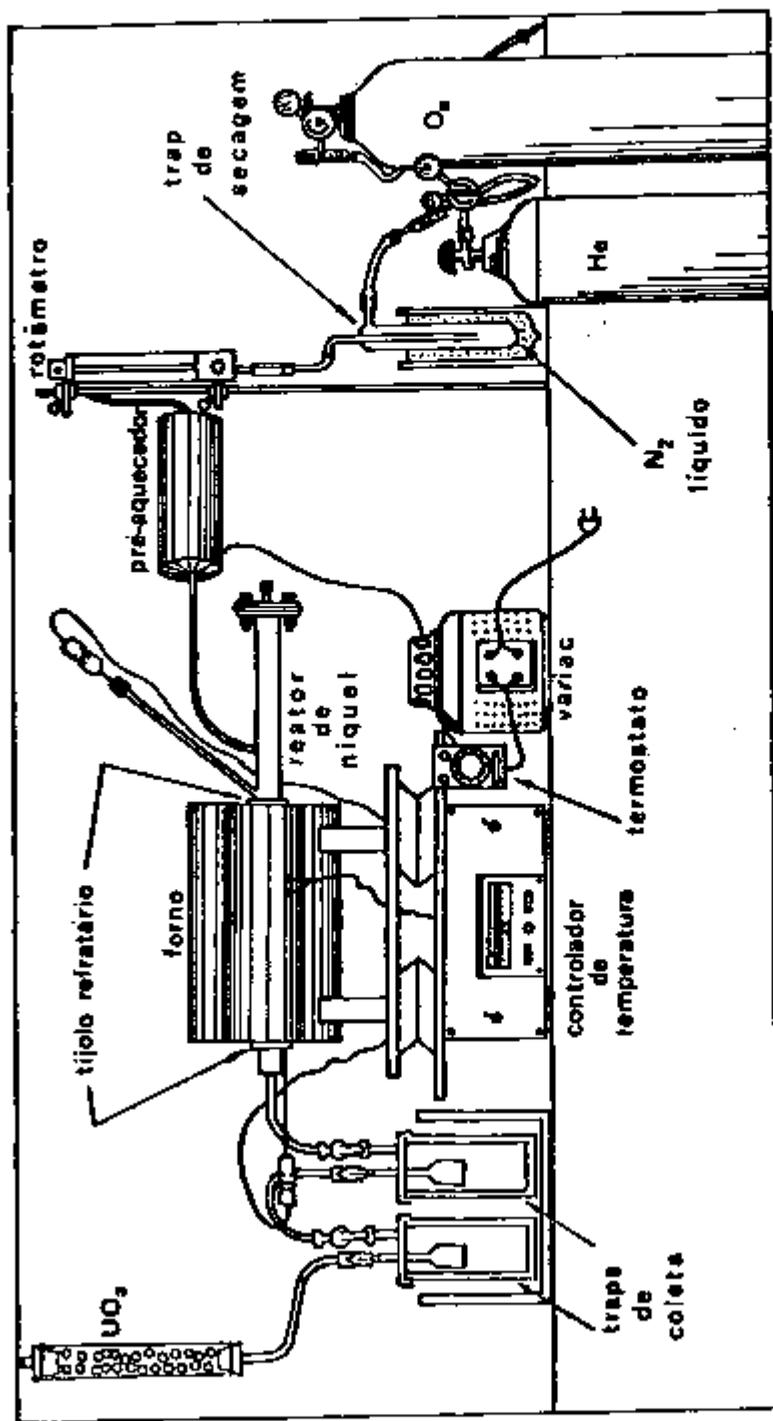


Figura 15 - Representação da Montagem Experimental (FASE II).

do desligando o forno quando a temperatura excede o nível estabelecido e ligando-o quando está abaixo deste nível.

O desvio do ponteiro de um galvanômetro do ponto nulo em um milivoltímetro ou potenciômetro pode agir como um relê liga-desliga.

O grau de eficiência de tais controles liga-desliga depende também do projeto e isolamento do forno. A flutuação de temperatura pode ser de -5°C a 10°C do ponto estabelecido quando for usado um controle liga-desliga. Esta faixa pode ser diminuída assim:

- usar duas entradas de potência, uma com 10% a mais e outra com 10% a menos que o necessário para manter a temperatura constante com controlador ligado ora uma ora outra fonte de potência;
- tendo um resistor "by pass" que suporta aproximadamente 20% da potência quando a temperatura ultrapassa o ponto estabelecido;
- empregando um controlador proporcional em que a potência fornecida é proporcional ao desbalanceamento no circuito do potenciômetro.

No presente trabalho foi utilizado um indicador controlador de temperatura tipo liga-desliga simples, onde a passagem do ponteiro medidor por um cursor que determina a temperatura, faz acionar um contactor, por meio do contato direto, que funciona como um relê liga-desliga.

III.3.4 - Condições de Operação do Reator

Após a montagem do reator em uma capela, foram feitos testes a frio de vazamento de gases e a quente para verificação das soldas, principalmente das executadas com prata.

Os testes a quente foram feitos, sem fluxo de gases, nas seguintes condições:

Temperatura do Reator	
permaneceu em 400 ^o C	por 1,5 horas
permaneceu em 600 ^o C	por 2,0 horas
permaneceu em 800 ^o C	por 2,0 horas
permaneceu em 900 ^o C	por 2,75 horas

Para melhor posicionamento da navícula que irá conter o UF₄ dentro do reator foram feitas várias curvas térmicas (Figuras 16, 17, 18, 19 e 20). A coleta de dados para a execução destas curvas seguiu o seguinte procedimento:

Inseriu-se no reator um termopar de haste longa com um cursor preso a 30 cm da ponta. Utilizando-se este cursor, lê-se a indicação do posicionamento da ponta do termopar, comparando-se a uma escala (30 cm) fixada fora do reator.

A cada variação de temperatura do forno e/ou vazão de gás, registrou-se a temperatura interna do reator para 10 pontos compreendidos nesta escala^(*).

(*) Esta escala corresponde ao comprimento do reator onde há aquecimento efetivo.

Para cada registro houve um tempo de espera de 3 a 5 minutos para que o termopar entrasse em equilíbrio térmico com a região em questão.

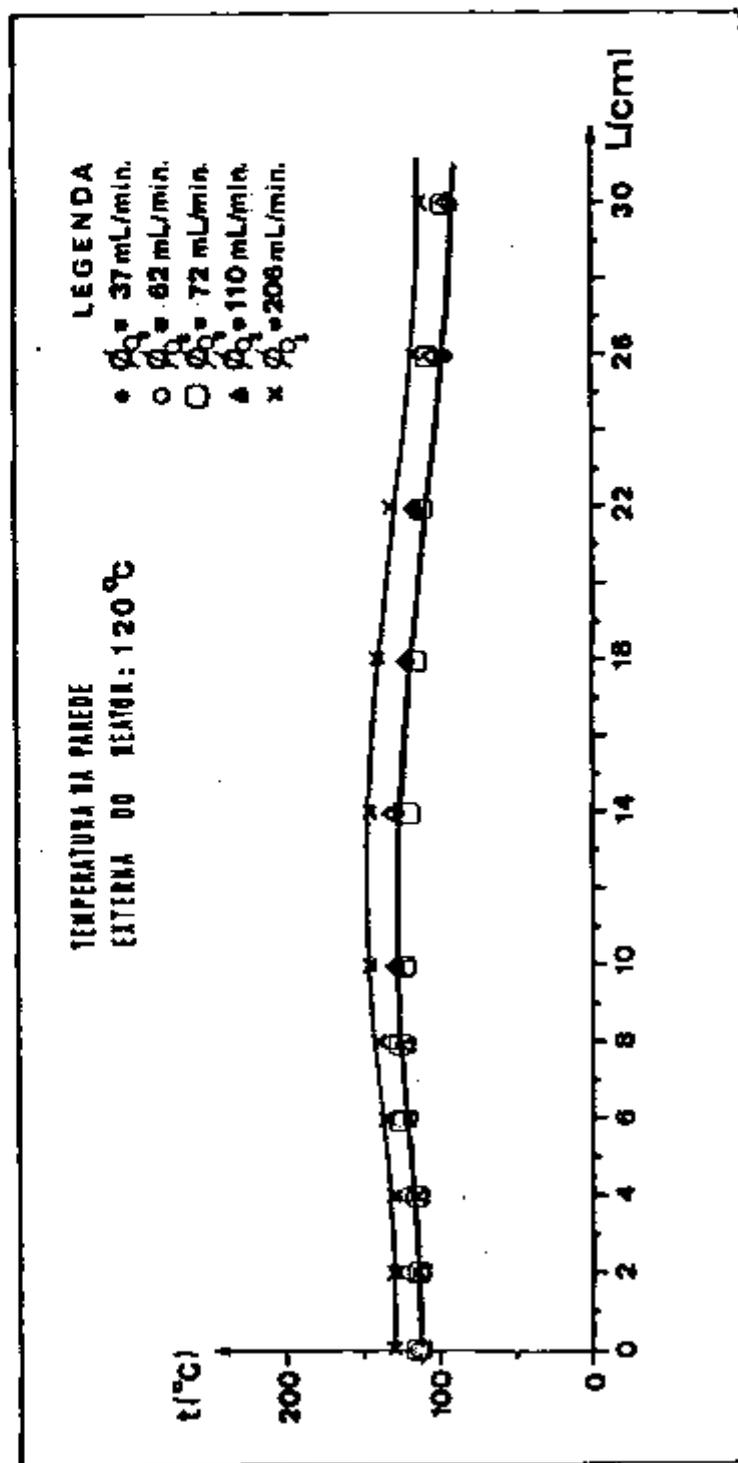


Figura 16 - Curva Térmica do Reator Temperatura (°C) x Comprimento do Reator L (cm).

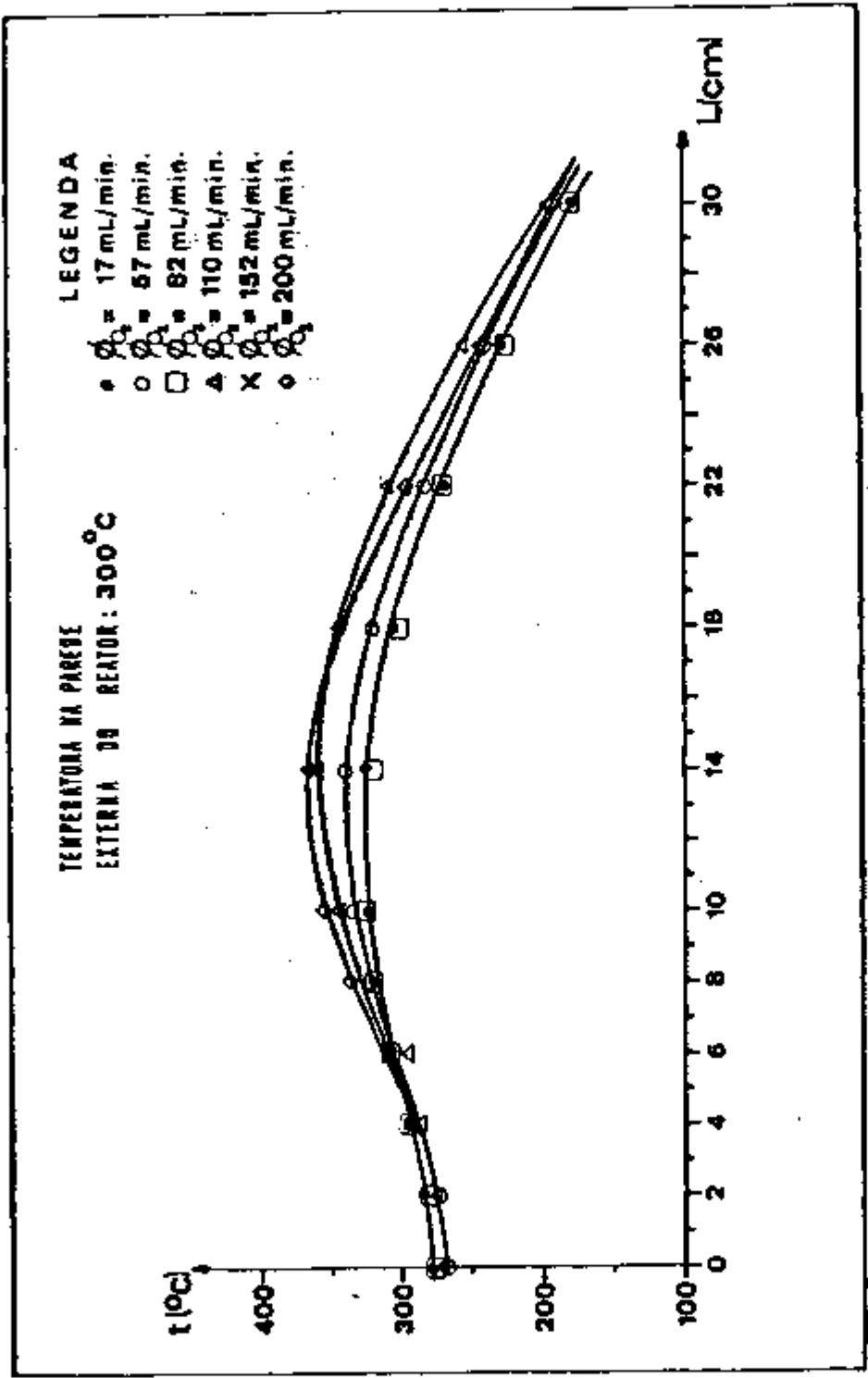


Figura 17 - Curva Térmica do Reator : Temperatura (°C) x Comprimento do Reator L (cm).

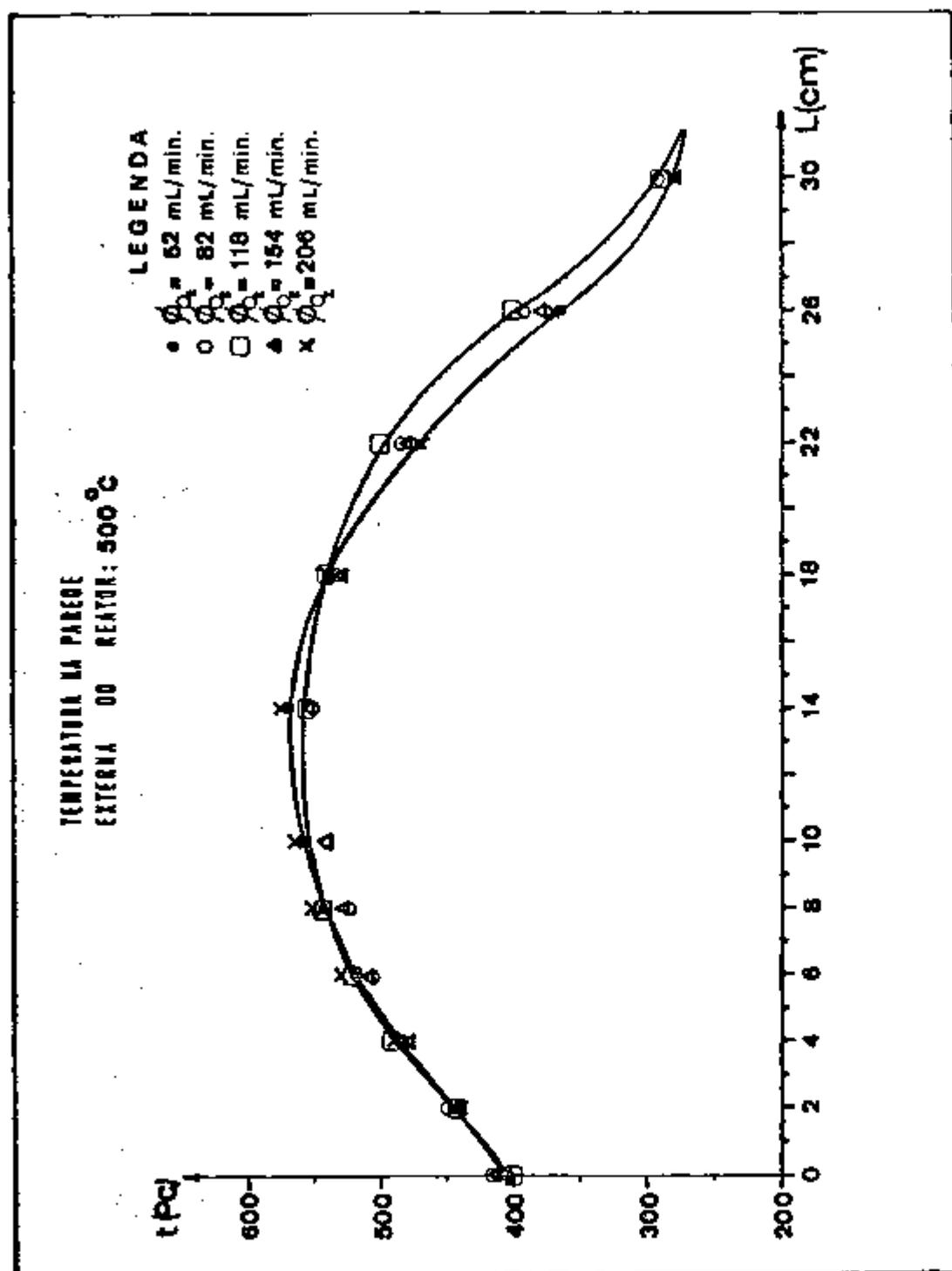


Figura 18 - Curva Térmica do Reator Temperatura (°C) x Comprimento do Reator L(cm).

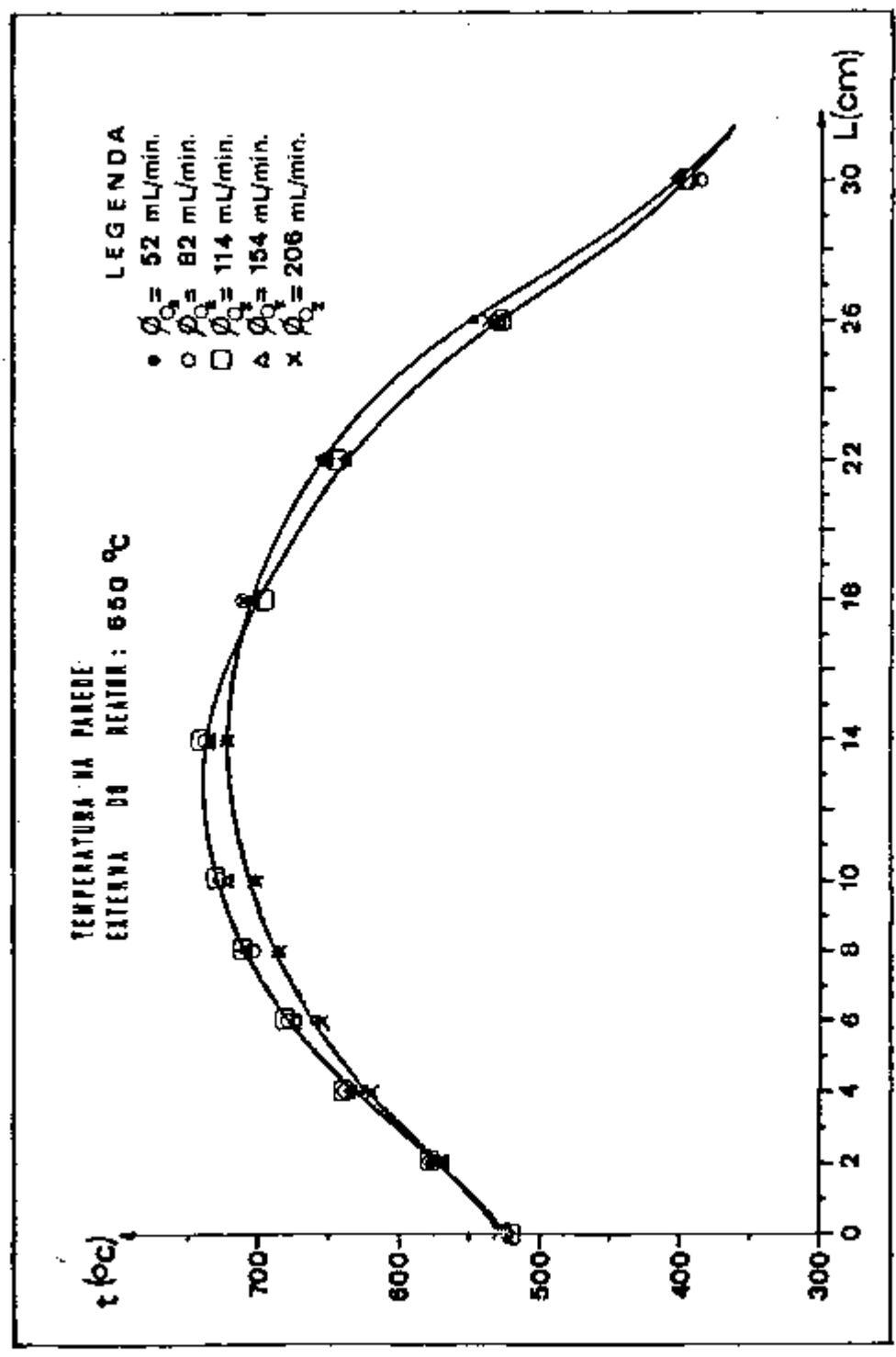


Figura 19 - Curva Térmica do Reator Temperatura (°C) x Comprimento do Reator L(cm).

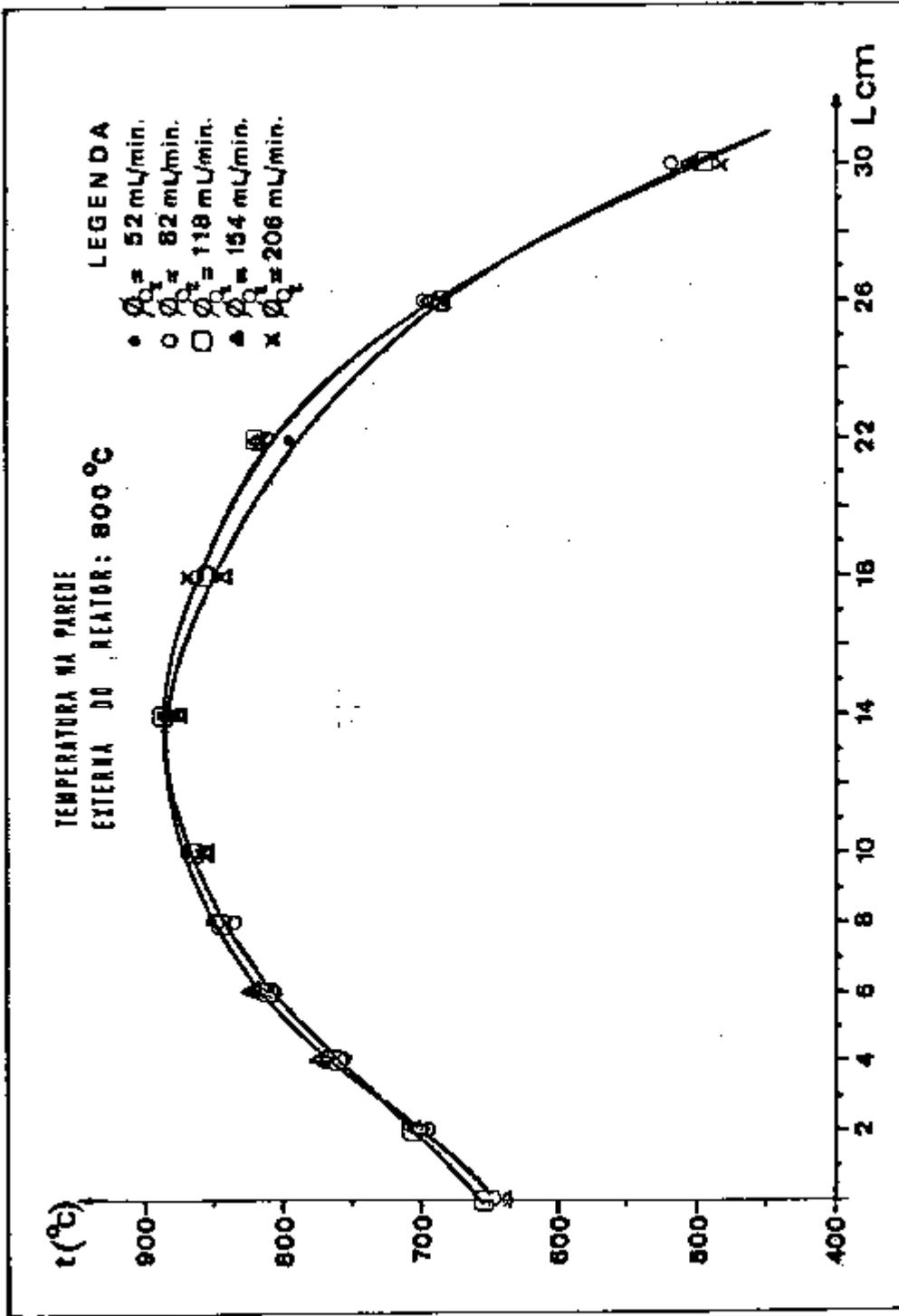


Figura 20 - Curva Térmica do Reator Temperatura (°C) x Comprimento do Reator L(cm).

III.4 - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E FLÚOR

A dissolução de sólidos insolúveis em água é feita por intermédio de uma mistura de NaOH 25% e H_2O_2 31,7%⁽³³⁾, que é usada para a dissolução do conteúdo da navícula ou materiais aderidos à parede interna do tubo de quartzo. A solução resultante contém urânio, o qual é determinado posteriormente.

- Urânio

O urânio inicialmente em solução é retido em uma coluna de troca iônica na forma H^+ (Dowex 50W-X12), onde se separa do fluoreto. Posteriormente é eluído com HCl 4M e em seguida, analisado pelo método de determinação indireta de U(IV) em presença de Fe(III), $SnCl_2$ e meio fosfórico, por titulação com dicromato de potássio⁽¹¹⁾.

A determinação do urânio segue o seguinte procedimento:

- Preparação da amostra:

Transferem-se 10 mL de solução para um copo graduado de 600 mL, evapora-se até secar e retoma-se com H_2SO_4 três vezes.

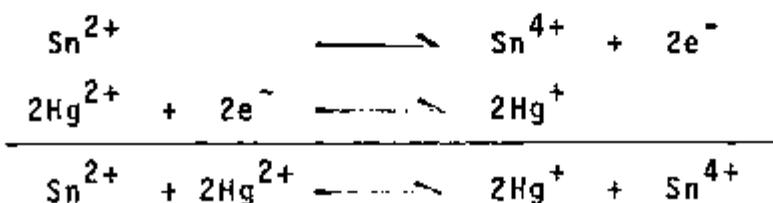
Adicionam-se 5 mL de HNO_3 (conc.) e deixa-se digerir. Em seguida adicionam-se 3 mL de H_2SO_4 (conc.), evapora-se até secar e deixa-se esfriar. Dissolve-se o sal (UO_2SO_4) em 8 mL de H_2O destilada e adicionam-se 2 mL de solução catalisadora de ferro ($FeCl_3$). Adicionam-se 20 mL de HCl (conc.) e 5 mL de H_3PO_4 (1:1); em seguida, com o frasco graduado tampado, aquece-se até próximo ao ponto de ebulição.

- Redução: Urânio-VI a Urânio-IV

Adicionam-se 5 mL de SnCl_2 (cloreto estanoso), para a redução, simplifadamente descrita pelas reações⁽²³⁾

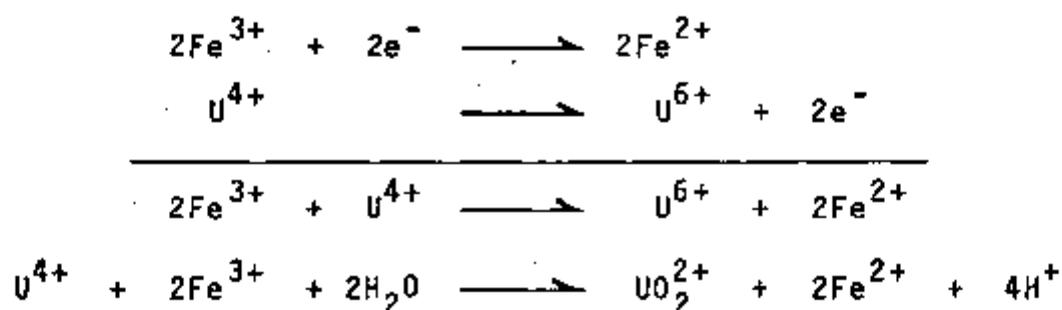


Agita-se a mistura e deixa-se em fervura lenta por 15 minutos, com o copo graduado tampado com vidro de relógio (temperatura 260°C). Em seguida deixa-se esfriar até temperatura ambiente. Adicionam-se 20 mL de solução saturada de HgCl_2 cuja consequência é o aparecimento de um precipitado branco (HgCl), caso contrário a quantidade de SnCl_2 foi insuficiente para reduzir todo U(VI) . Deste momento em diante borbulha-se N_2 e deixa-se o precipitado envelhecer durante 2 minutos. As reações que se passam são



- Oxidação: Urânio-IV a Urânio-VI

Adicionam-se 20 mL de FeCl_3 8% a solução:



Dilui-se a solução até volume de 250 a 350 mL e adicionam-se 15 mL de mistura $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$.

A finalidade desta adição é complexar os íons fêrricos que não reagiram.

- Determinação

O urânio é determinado indiretamente pela titulação do Fe(II) com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02 N⁽¹¹⁾.

Com a adição de 0,30 mL de indicador (difenilamina), o ponto de viragem é notado quando a solução passa para a cor violeta.

- Flúor

O fluoreto é separado do urânio em uma coluna de troca iônica na forma H^{+} (Dowex 50W-X12) e posteriormente é titulado com o ácido fluorídrico com NaOH 0,2 N, usando-se como indicador o vermelho de metila.

Obs:- Fez-se também um ensaio para a determinação do teor de HF no UF_4 por meio do aquecimento da amostra no forno do reator. O HF é titulado da maneira já descrita.

III.5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Os experimentos foram feitos em duas fases pelo fato de se ter que trabalhar com duas montagens distintas. A primeira montagem, descrita no item III.3.1, com a construção do reator em quartzo, foi adotada pela alta resistência do quartzo à corrosão por fluoretos de urânio e HF e pelo seu alto ponto de fusão que se situa em torno de 1300°C .

A segunda montagem, adotada em consequência de resultados insatisfatórios, serviu para os demais experimentos que foram divididos em duas partes: uma sem catalisador e outra com catalisador.

III.5.1 - FASE I: Oxidação de UF_4 na ausência de catalisador, em equipamento de quartzo

Nesta primeira fase todos os experimentos foram feitos sem o uso de catalisadores.

As amostras de UF_4 foram pesadas após secagem em estufa a 120°C por 4 horas.

Foram feitos dois experimentos com UF_4 de procedências diferentes, um obtido pelo Departamento de Engenharia Química - IPEN e outro Inglês, para se confrontar o comportamento dos mesmos quando submetidos às mesmas condições:

- 1 - aquecimento de 22°C a 800°C em 2 horas;
- 2 - fluxo de hélio de 50 mL/min.;
- 3 - Temperatura mantida constante em 800°C por 1 hora;

- 4 - condensadores mantidos em -10 a -15°C ;
- 5 - hidrólise do condensado.

Os dois tipos de UF_4 se comportam praticamente da mesma forma, sendo que o UF_4 produzido no Departamento de Engenharia Química-IPEN apresentou maior desprendimento de HF, constatado pelo ataque a um vidro de relógio colocado acima da amostra durante sua secagem em estufa.

No experimento seguinte fez-se um ensaio para a determinação do teor de HF no UF_4 (IPEN), por aquecimento.

Foi seguido o seguinte procedimento: a amostra (2,0049 g de UF_4) foi aquecida a 400°C por 1 hora utilizando-se um fluxo de hélio de 130 mL/min e posterior aumento contínuo da temperatura até 720°C , sendo que o gás remanescente foi coletado por meio do borbulhamento em uma solução de NaOH 0,2N e, posteriormente, titulado o excesso com HCl 0,5 N.

- Resultados

Tabela III.4 - Determinação de HF retido em UF_4 (IPEN), por aquecimento e titulação com NaOH

$t(^{\circ}\text{C})$	Massa HF(mg)/2,0049 g UF_4	HF/ UF_4 (% massa/massa)
400	11,44	0,55
720	35,85	1,79
massa de HF (total) = 46,99 mg % de HF (total) = 2,34 %		

O valor de 2,34% de HF em UF_4 (Tabela III.4) é alto, considerando-se que este UF_4 pode ser utilizado em reatores metálicos, tanto para a obtenção de UF_6 como de urânio metálico.

Este valor pode estar mascarado devido a pirohidrólise provocada pelo pequeno teor de água ainda presente na amostra de UF_4 . A pirohidrólise tem que ser considerada devido às temperaturas envolvidas no procedimento, pois havendo umidade residual, certamente esta ocorrerá (ver constante de equilíbrio - Item I.7).

Em continuação ao experimento, a amostra ainda contida na barquinha é esfriada e novamente aquecida de $26^{\circ}C$ até $800^{\circ}C$, agora usando-se um fluxo de oxigênio de 130 mL/min durante 2 horas.

Após este tratamento o tubo apresentou incrustações na parede interna cujas regiões, Figura 21, foram classificadas e analisadas dando os seguintes resultados:

Análise dos produtos incrustados nas paredes do reator de quartzo, navícula e condensadores.

Região	Massa U(mg)	Massa F(mg)	Relação F/U(mol/mol)
1 (reator)	51,29	2,98	0,73
2 (reator)	28,92	n.d.	n.d.
3 (reator)	n.d.	0,44	
BE (navícula)	366,56	56,71	1,94*
TE (condens.)	n.d.	45,06	n.d.

(*) corresponde a 23,6% de UO_2F_2 no UF_4 .

n.d. = não detectado

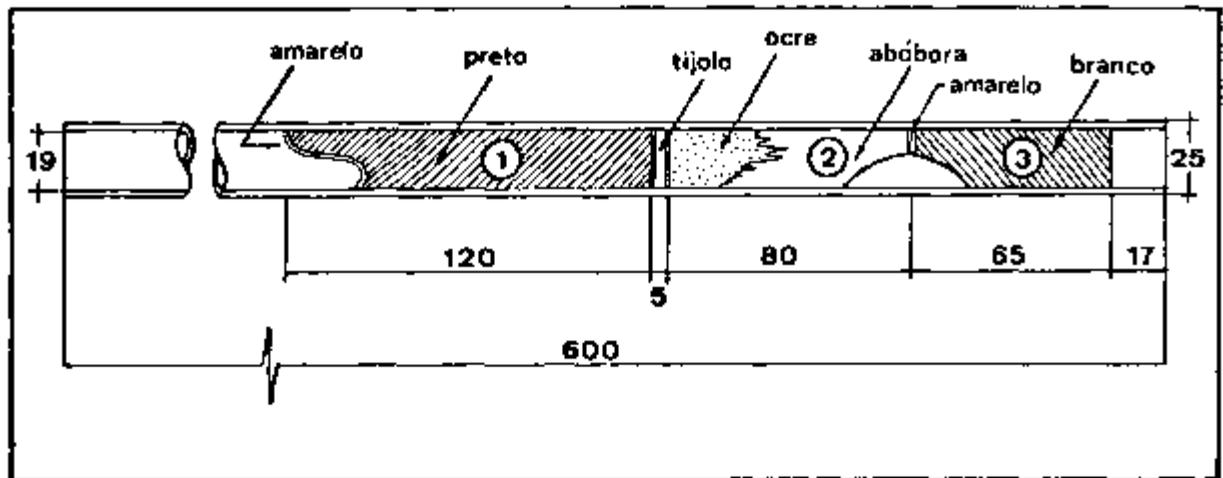


Figura 21 - Tubo de Quartzo após o 3º experimento. Medidas em milímetros (mm).

No experimento seguinte tomou-se o cuidado de se fazer um aquecimento prévio da amostra (3,0005g de UF_4) durante 2 horas entre 100 e 150°C para se eliminar possível umidade residual e HF no UF_4 .

Em seguida aqueceu-se até 660°C por uma hora (fluxo de oxigênio de 180 mL/min) e nesta altura o experimento é interrompido para coleta dos condensados e hidrólise dos mesmos nos condensadores.

Após esta parada é dada continuidade ao experimento, agora com aquecimento até 800°C, ficando nesta temperatura por 1 hora com fluxo de O_2 de 240 mL/min.

Foram analisados os conteúdos dos condensadores e da na vícula, como também o material solúvel em água aderido à parede do tubo de quartzo. Estas análises forneceram os seguintes resultados:

Setor	Massa U(mg)	Massa F(mg)	Relação F/U
T1EIV	43,20	36,82	10,68
T2EIV	11,30	13,13	14,56
TSEIV	n.d.	41,31*	n.d.
TQEIV	80,09	23,69	3,70
BEEIV	361,21	28,29	0,98

(*) = equivale a 1,37% de F em UF_4 com o aquecimento até $660^{\circ}C$.
n.d. = não detectado.

TSEIV = armadilha fria "Trap" onde coletou-se o condensado proveniente do aquecimento até $660^{\circ}C$.

No quinto experimento a secagem da amostra (3,0032g de UF_4) é feita a uma temperatura de $200^{\circ}C$ por 1 hora (fluxo de O_2 de 130 mL/min). É aumentada a temperatura para $500^{\circ}C$ e o fluxo para 180 mL/min e após 25 minutos (temperatura de $540^{\circ}C$) foi mudado o limite de temperatura para $700^{\circ}C$ e após alcançar este valor é elevada para $800^{\circ}C$, permanecendo nesta por 40 minutos.

Após a hidrólise dos condensadores e lavagem do tubo de quartzo com água, apresentaram os seguintes resultados:

Setor	Massa U(mg)	Massa F(mg)	Relação F/U
T1EV	119,91	153,40	16,14
T2EV	n.d.	67,66	n.d.
TQEV	250,23	47,01	2,35
BEEV	1069,15	n.d.	n.d.

- Comentário

Com base nestes dados pode-se ver que a relação F/U apresenta resultados que diferem muito do valor 6,00 o qual está diretamente ligado à composição real do UF_6 .

Conclui-se então que o rendimento da reação, em UF_6 , para este tipo de montagem, oxidação sem catalisador, é praticamente nulo. Estes experimentos também nos dão base para supor que a navícula de alumina não é um recipiente adequado para este tipo de reação pela alta porosidade do material e pelo fato de que no decorrer dos experimentos, esta perdeu a massa.

Observaram-se as seguintes perdas de massa:

Após experimento Nº	Perda de massa (mg)
1	105,0
2	200,8
3	104,0
4	162,2
5	135,7

Podemos também supor que o rendimento seja praticamente nulo por causa da presença de umidade e HF no sistema, o que ocasiona um ciclo auto catalítico, equações II.7 e II.8, de destruição do UF_6 eventualmente gerado dentro do reator.

Esta umidade pode permanecer no sistema pelos seguintes motivos:

- ineficiência no sistema de secagem do gás (peneira molecular);
- umidade residual na navícula, e
- processo de secagem ineficiente do UF_4

III.5.2 - FASE II: Oxidação de UF_4 na ausência de catalisador, em reator de níquel

Nesta fase utilizou-se o novo reator feito em níquel 200 (Item III.3.2). O processo de secagem do UF_4 e dos gases está descrito no item III.1. Os experimentos iniciais foram feitos no intuito de se determinar os parâmetros físicos e a resistência do material de construção do reator em função da variação de temperatura. Estes experimentos estão descritos no item III.3.4.

Os primeiros quatro experimentos obedeceram as seguintes condições de trabalho:

- para a pré-secagem da amostra
 - fluxo de hélio = 72 mL/min
 - temperatura do reator = 200°C por 2 horas
- para a reação, os seguintes parâmetros
 - fluxo de oxigênio = 40 mL/min
 - temperatura do reator = 800°C por 2,5 horas

O primeiro experimento foi executado utilizando-se UF_4

Inglês (5,0004 g) com o qual foi obtido UF_6 (51,3 mg, 1,02% de rendimento em massa) e o segundo utilizou UF_4 -IPEN (5,0040 g) com o qual não foi obtido UF_6 . Isto se deve à presença de umidade no UF_4 -IPEN, o que não ocorreu com o UF_4 -Inglês.

Com a mudança do método de secagem, item III.1, e aumento da massa de UF_4 no terceiro experimento (19,2209 g de UF_4 -IPEN) e conseqüentemente aumento do fluxo de oxigênio para 102 mL/min obteve-se quantidade razoável de UF_6 (0,8045 g de UF_6 , 4,27% rendimento em massa) comparando-se com o primeiro experimento.

Já no quarto experimento, onde foram usados 5,9892 g do UF_4 -IPEN, não se obteve UF_6 algum nos "Traps".

Isto se deve à ocorrência de variação muito grande no fluxo de O_2 , ocasionado por entupimento no regulador de fluxo (rotâmetro). Esta variação muito brusca impediu que o gás, ao passar pelo pré-aquecedor, entrasse em equilíbrio térmico com o mesmo, ocasionando o resfriamento da amostra na navícula.

Experimento V

Massa de UF_4 = 15,0236 g

Condições de reação : Temperatura do forno = 800°C

Fluxo de oxigênio = 128 mL/min

Tempo de reação = 4 horas

Massa de UF_6 obtida = 0,3209 g (2,18% em massa)

Massa de UO_2F_2 obtida = 10,9503g (72,9% em massa)

§ Isto permite concluir que todo o UF_4 foi transformado, isto é, nada ficou de tetrafluoreto na navícula.

Obs:- Em todos os experimentos desta primeira seqüência, fase II.1 - sem catalisador, constatou-se a formação de UO_2F_2 como resíduo único na navícula, pois o conteúdo da navícula é totalmente solúvel em água, formando uma solução amarelo-citrino, com esta característica de soluções de UO_2F_2 .

III.5.3 - FASE II.2 - Oxidação de UF_4 na presença de catalisador, em reator de níquel

Os catalisadores utilizados nesta fase foram descritos anteriormente no item III.2.

Na Tabela III.5 estão listadas as condições das reações VI a XVIII, da fase II.2.

Tabela III.5 - Parâmetros envolvidos nos experimentos de oxidação de UF_4 na presença de catalisador, em reator de níquel.

Exp.	Catalisador		Temp. do forno °C	Fluxo de O_2 mL/min	Tempo de reação (min)
	Tipo	Massa (g)			
VI	Pt	0,154	600	128	120
VII		0,154	600	128	180
VIII		0,199	500	118	240
IX		0,199	650	118	240
X	Ni-Cr	0,154	650	128	300
XI		0,301	650	130	240
XII		0,601	650	130	240
XIII	Pd	0,151	650	130	300
XIV		0,300	650	130	240
XV		0,282	650	130	240
XVI	Monel (Ni-Cu)	0,063	650	130	240
XVII		0,121	650	130	240
XVIII		0,243	650	130	240

A Tabela III.5 ilustra como foram feitos os experimentos no que diz respeito à adição de quantidades diferentes dos diversos tipos de catalisadores utilizados. As quantidades dos catalisadores variam segundo as seguintes porcentagens em relação à massa de UF_4 utilizada: 1%, 2% e 4%.

Na Tabela III.6 estão os resultados dos experimentos VI a XVIII, da fase II.2.

No experimento VIII não houve obtenção de UF_6 pois o fluxo de oxigênio variou muito por problemas de ajuste fino do regulador de vazão (rotâmetro). Esta variação foi aproximadamente de mais ou menos 50 mL/min no decorrer do experimento.

A amostra da navícula do experimento VIII foi reutilizada no experimento posterior.

Experimento X:

Após a dissolução do UO_2F_2 (pó amarelo-citrino) da navícula, foi constatado que uma quantidade apreciável de UF_4 não tinha reagido.

Após a separação deste UF_4 , lavagem e secagem, foi pesado, dando u'a massa de 7,4785 g, que corresponde a 49,7% da massa inicial de UF_4 .

A partir deste experimento nota-se que, para todas as reações subseqüentes temos UF_4 como um dos compostos do resíduo.

Tabela III.6 - Oxidação de UF_4 na presença de catalisador, em reator de níquel.

Exp.	UF_4 (g)	Resíduo			UF_6	
		UO_2F_2 (g)	UF_4		Massa (g)	Rendimento %(m/m)
			Massa (g)	%		
VI	10,005	n.a.*	n.a.	---	n.d.**	---
VII	10,005	6,791	n.d.	---	0,378	3,86
VIII	10,001	n.a.	n.a.	---	n.d.	---
IX	10,001	6,730	n.d.	---	0,044	0,45
X	15,045	5,389	7,478	49,7	0,530	4,27
XI	15,002	7,685	5,320	35,5	0,623	4,24
XII	15,010	8,101	5,846	39,0	0,426	2,84
XIII	15,002	5,221	8,135	54,2	0,445	3,03
XIV	15,240	6,822	6,424	42,1	0,513	3,36
XV	7,070	4,882	1,264	17,9	0,223	3,16
XVI	6,150	3,188	0,737	12,0	0,411	6,68
XVII	6,000	2,495	1,359	22,6	0,541	9,02
XVIII	6,003	3,927	0,713	11,9	0,430	7,17

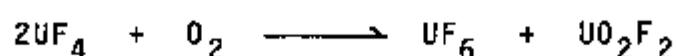
(*) = não analisado e quando observado visualmente não apresenta mudança perceptível.

(**) = não detectado.

Obs:- No experimento VI não houve reação, conseqüentemente não se obtendo UF_6 . O motivo disto foi calor insuficiente no pré-aquecedor de gases ocasionando a entrada de oxigênio gelado no reator.

Na Tabela III.7 estão listadas as quantidades molares envolvidas nas reações VI a XVIII.

Tabela III.7 - Compostos e suas massas (mM) envolvidos nos experimentos de obtenção de UF₆ pela reação



Exp.	UF ₄		UF ₆	UO ₂ F ₂	Soma*	Diferença**
	Inicial	residual				
VI	31,86	-.-	-.-	-.-	-.-	
VII	31,86	-.-	1,07	22,05	23,12	8,74
VIII	31,85	-.-	-.-	-.-	-.-	
IX	31,85	-.-	0,13	21,85	21,98	9,87
X	47,91	23,81	1,79	17,50	43,10	4,81
XI	47,77	16,94	1,77	24,95	43,66	4,11
XII	47,80	18,62	1,21	26,30	46,13	1,67
XIII	47,77	25,91	1,26	16,95	44,12	3,65
XIV	48,53	20,46	1,46	22,15	44,07	4,46
XV	22,51	4,03	0,63	15,85	20,51	2,00
XVI	19,59	2,36	1,17	10,35	13,87	5,72
XVII	19,11	4,32	1,54	8,10	13,97	5,14
XVIII	19,12	2,27	1,22	12,75	16,24	2,88

(*) = UF₆ + UO₂F₂ + UF₄(residual)

(**) = UF₄(inicial) - soma

Considerando-se a coluna "Diferença" da Tabela III.7 , podemos notar que em todos os experimentos tem-se perdas do produto (UF_6) e/ou outros compostos voláteis que não foram observados.

Estas perdas se devem à baixa eficiência no sistema de coleta (armadilhas frias, "traps", construídas em acrílico).

O UF_6 não condensado nas armadilhas frias é retido pela coluna de absorção (UO_3 , pastilhas) sendo portanto difícil sua visualização.

CONCLUSÕES

O estudo da obtenção de UF_6 a partir da reação entre tetrafluoreto de urânio e oxigênio sem o uso de catalisadores, FA-SE I, mostra que a referida obtenção não pode ser levada a termo, sendo portanto a nível laboratorial, inadequada a utilização da aparelhagem mencionada no item III.3.1.

Com a adoção de um novo reator, item III.3.2, e mudança no processo de secagem, item III.1, a reação sem catalisadores ocorre dando um rendimento bastante bom.

A reação sem catalisador requer temperaturas de 800 - 850°C para se ter razoáveis taxas de produção UF_6 .

A sinterização do UF_4 e a corrosão dos reatores são os maiores problemas em altas temperaturas.

A escolha do processo e do reator são de vital importância, pois este tipo de reação só ocorre em condições de ausência quase absoluta de umidade, o que foi demonstrado interferir no bom rendimento da reação.

Com a utilização de catalisador, abaixa-se a temperatura da reação de 800 - 850°C para 650°C.

Considerando-se os tipos de catalisadores utilizados, Tabelas III.5 e III.6, aqueles que deram melhor resultado foram os de Ni-Cr e Ni-Cu. Este último fornece rendimento de até 9% em UF_6 coletado.

Baseando-se nas Tabelas III.5 e III.6, podemos ver que se desejando a obtenção de UOF_2 em maior quantidade usa-se como catalisador 1,5 a 2% de Pt. O UO_2F_2 obtido desta maneira pode ser utilizado como padrão anidro.

Se ao contrário desejar-se a obtenção de UF_6 como constituinte principal no produto da reação (maior rendimento), usam-se 2% de catalisador de Ni-Cu. A desvantagem deste último é a sobra de resíduo sob a forma de UF_4 junto com o UO_2F_2 formado.

Nota-se também que na maioria dos experimentos o aumento na quantidade de catalisador não produz efeito considerável no rendimento.

Batley⁽⁴⁾ em experimentos com termobalança constatou que a adição de 1% de catalisador (pó com 50% de partículas de granulometria menor que 50μ) aumenta a velocidade de reação fluorox aproximadamente dez vezes a $640^\circ C$ e que concentrações de catalisador acima desta não aumentam mais ainda a velocidade de reação.

A reação fluorox é mais rápida no leito fluidizado em escala de laboratório que na termobalança. Isto é atribuído à maior eficiência das partículas de catalisador como um resultado de sua mobilidade em leito fluidizado.

Com a granulometria das partículas do catalisador entre $150 - 250 \mu$, a velocidade da reação fluorox é aumentada de sete vezes pela adição de 10% em massa de catalisador a uma mistura de 20% de UF_4 e 80% de UO_2F_2 .

Nos experimentos da primeira fase foi observada a formação de compostos coloridos (Figura 21). Estes não foram analisados por uma técnica mais apurada por se tratarem de experimentos iniciais e a finalidade das análises era a detecção da formação

de UF_6 ou não.

Estes compostos coloridos podem ser formados por óxidos e/ou mistura de óxidos-fluoretos de urânio, os quais podem apresentar esta gama de coloração.

Nota-se também uma película branca na saída do tubo de quartzo.

Isto provavelmente se deve à condensação de fluoreto de silício proveniente da corrosão do tubo de quartzo.

Nos experimentos da segunda fase não foi observada a ocorrência de fluoretos intermediários ou formação de compostos coloridos.

Este fato provavelmente se deve ao emprego de uma vazão de gás (oxigênio) que retira o UF_6 do contato com o UF_4 conforme este vai sendo produzido. Se utilizarmos uma vazão mais baixa, provavelmente ocorrerá a formação destes fluoretos, pois a formação de alguns destes fluoretos intermediários está intimamente ligada ao tempo de contacto entre UF_4 e UF_6 (ref. 2).

Ensaíos com UF_4 de origem inglesa e brasileira (IPEN), quando submetidos às mesmas condições (§III.5.1), mostraram que estes têm comportamento quase idênticos; a diferença está na quantidade de HF desprendida. No caso tem-se maior quantidade para o UF_4 (IPEN).

Na Tabela III.7 vemos que em todos os experimentos temos perda de UF_6 produzido o que não é computado nos cálculos de rendimento.

Podemos considerar que se não houvesse esta perda o cálculo para o rendimento de UF_6 nos daria rendimento na ordem de 38%.

Grande parte desta perda se deve à ineficiência no sistema de coleta ("traps").

Outro fator responsável pelo baixo rendimento conseguido com este reator é o fato de se utilizar uma técnica de leito fixo por batelada. A navícula utilizada nestes experimentos não oferece boas condições de contacto íntimo do gás com o UF_4 , impedindo que as camadas mais profundas de UF_4 sejam contactadas eficientemente. Nestas condições a reação apresenta a cinética prejudicada pelo efeito de pontos de aquecimento no leito e pelo efeito de proteção do UF_4 por uma camada de UO_2F_2 formado.

Outro fator responsável pelo baixo rendimento é a umidade que permanece impregnada no UF_4 mesmo fazendo-se a secagem da maneira descrita no item III.1.

Para melhorar o processo de secagem do UF_4 poder-se-ia utilizar leito fluidizado e um gás inerte como elemento secante com o que obter-se-ia um pó mais seco e de granulometria melhor para a reação com o oxigênio.

O conjunto composto do reator de Níquel 200 e periféricos, no que diz respeito à estanqueidade, não corresponde plenamente a este pré-requisito, mas foi o suficiente para se obter UF_6 e estudar em que condições pode-se obtê-lo, via oxidação, com segurança no que diz respeito ao manuseio e equipamento.

As condições de estanqueidade do sistema podem ser maximizadas desde que se utilizem armadilhas frias metálicas e que todo o conjunto seja soldado para que se evite pontos de fuga e pontos de entrada de umidade.

Neste caso, para a secagem, o sistema deverá ser submetido ao vácuo e aquecimento, proporcionando-se assim condições de

ser retirada a umidade retida nas partes menos quentes do mesmo .

As armadilhas frias utilizadas neste processo não são tão eficientes como deveriam ser, mas temos que considerar o fator visualização do produto obtido que é muito bom, considerando-se que o material utilizado foi o acrílico. A condutividade térmica do acrílico é baixa, e mesmo colocando-se um parafuso de grandes dimensões (item III.1.3) como trocador de calor, houve perdas de UF_6 , pois neste caso temos uma área de contato (fonte fria-parafuso) muito pequena, sendo assim insuficiente para a condensação de todo o UF_6 . A alternativa é que estas armadilhas sejam feitas de metal, por exemplo Monel 400, resistente ao poder corrosivo do UF_6 .

Finalizando, temos que, a obtenção do UF_6 por oxidação catalítica de UF_4 nos fornece dados para uma pesquisa mais profunda onde ensaiar-se-ia a utilização de outros catalisadores visando um rendimento maior e uma taxa de envenenamento menor do catalisador.

JANOV⁽¹⁷⁾ constatou, com estudos em escala de laboratório, que a velocidade de envenenamento do catalisador é muito alta tornando necessário alta concentração de catalisador e/ou regeneração frequente, concluindo-se que o processo fluorox não é economicamente competitivo com a fluoração direta do UF_4 .

APÊNDICE 1

PENEIRA MOLECULAR⁽³⁶⁾

Peneiras moleculares pertencem à classe de compostos conhecidos como zeólitos. Naturalmente já se conhecia há dois séculos atrás a ocorrência de zeólitos que desprendem água quando aquecidos e a reabsorvem quando resfriados. Até 1920, não se conhecia muito sobre a habilidade deste material em adsorver seletivamente moléculas que não a água. No começo da década de 1930, estudos de difração de raios-X revelaram que os zeólitos são materiais cristalinos contendo em cada cristal um sistema de cavidades e poros precisamente ordenados.

Em 1948, houve interesse no possível uso da adsorção para a separação de gases atmosféricos e outros usos industriais.

Em contraste com outros tipos de adsorventes, os poros de certos tipos de peneiras moleculares são precisamente uniformes em tamanho e em dimensão molecular. Conforme o tamanho destes poros, certas moléculas podem ser lentas ou rapidamente adsorvidas, como também completamente excluídas.

Esta seletividade do tipo de peneiras, baseada no tamanho de moléculas, adicionada de uma preferência seletiva por moléculas polares ou polarizáveis, dá à peneira molecular um nível extremamente alto de eficiência de adsorção e permite a escolha do

adsorvedor para usos específicos.

Entre os muitos tipos de adsorventes investigados, os zeólitos naturais mostraram-se muito promissores. Entretanto, a escassez e o alto grau de variedades, tornaram impraticável o uso de zeólitos naturais em processos de separações comerciais.

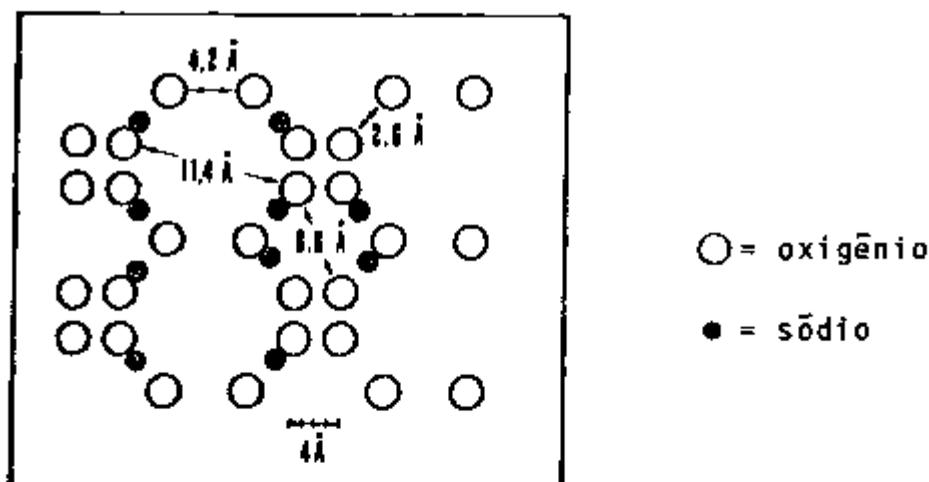
Considerando-se as limitações dos minerais naturais e o potencial dos materiais do tipo zeólitos, desenvolveu-se a síntese de zeólitos puros e métodos econômicos para a sua produção.

Por volta de 1953, mais de 30 espécies distintas de zeólitos sintéticos tinham sido preparados.

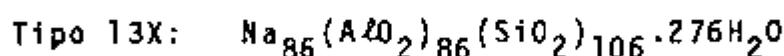
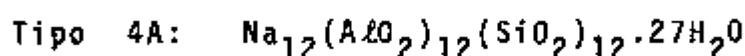
Estrutura Cristalina

Peneiras moleculares são zeólitos cristalinos tendo a fórmula básica de $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ onde M é um cátion de valência n. Embora similar em composição, eles são completamente diferentes dos aluminossilicatos amorfos tipo gel comumente referidos como zeólitos e usados para dessalinização da água. Estes têm a mesma gama de tamanho de poros como sílica-gel (tipicamente de 20 a 10000 angstroms) e não exibem seletividade alguma das peneiras moleculares.

Muitos tipos de zeólitos diferem quanto à composição química, estrutura cristalina e propriedades adsorptivas. Dentre os mais comumente usados comercialmente estão os tipos 4A e 13X que têm as seguintes fórmulas por célula unitária:



Projeção de duas células unitárias do tipo 4A.



Em ambos os casos, o íon sódio pode ser trocado por outro íon na obtenção de um novo produto. A água de hidratação é removida pelo aquecimento antes do produto estar pronto para o uso.

O bloco fundamental da estrutura cristalina da peneira molecular é um tetraedro de quatro oxigênios rodeando um cátion de silício ou alumínio. Os íons de sódio ou outros cátions servem para manter uma deficiência de carga positiva na alumina tetraédrica. Cada um dos quatro oxigênios é compartilhado com outro tetraedro de sílica ou alumina para estender a largura do cristal em três dimensões.

O cristal resultante tem cavidade relativamente grandes interligadas com seis cavidades adjacentes através de aberturas ou poros. A água de hidratação está contida nestas cavidades. O ti

po A, por exemplo, contém cavidades mais ou menos esféricas, aproximadamente 11 Å de diâmetro e cerca de 925 angstroms cúbicos em volume, que perfaz quase a metade do volume total do cristal. Este volume é avaliado por adsorção. O tamanho da abertura livre na posição do sódio da peneira tipo 4A é 3,5 Å em diâmetro. Em condições de temperatura usual esta permite a passagem de moléculas com um diâmetro efetivo tão grande quanto 4 Å.

Em geral, a elasticidade e a energia cinética da entrada de moléculas, permitem a passagem fácil de moléculas com 0,5 Å a mais que o diâmetro livre da abertura. A posição e o tamanho dos cátions substituíveis podem afetar o tamanho da abertura livre em algum tipo particular de peneira molecular. Assim, a substituição dos íons de sódio no tipo 4A por íons cálcio produz o tipo 5A, com um tamanho de abertura livre de 4,2 Å. Os cátions são também provavelmente os responsáveis pelas forças muito fortes de adsorção seletiva que são únicas nestes adsorventes. No caso do emprego da peneira molecular como catalisador, a atividade catalítica pode ser influenciada pela natureza dos cátions no cristal como também pela natureza da estrutura do aluminossilicato.

Manufatura

Na manufatura comercial da peneira molecular tipo A, silicato de sódio, alumina trihidratada e hidróxido de sódio são automaticamente pesados e misturados em tanques e agitados até homogeneização. O gel resultante é bombeado até o tanque de cristalização onde é mantida sob condições controladas. O processo de

cristalização é monitorado por uma série de técnicas de controle incluindo difração de raios X.

Após completa cristalização, a pasta contendo os cristais é filtrada e lavada. Se cálcio ou outros cátions irão substituir o sódio no cristal, o bolo filtrado é transferido para um tanque aquecido onde é misturado com uma solução do sal do metal apropriado. Como para o tratamento da pasta original, a nova forma é lavada e filtrada.

A peneira molecular é então seca, peneirada e queimada em forno rotativo para tirar a água e ativar a peneira molecular.

Características

A peneira molecular retém adsorbatos melhor por forças físicas fortes que por adsorção química. Isto significa que quando a molécula adsorvida é dessorvida pela aplicação de calor ou por deslocamento com outro material, esta deixa o cristal no mesmo estado químico como quando entrou.

A dessorção em peneiras moleculares no estado de pó não mostra histerese. A adsorção e dessorção mostram-se reversíveis conforme as respectivas curvas isotérmicas. No caso de pastilhas, ocorre alguma adsorção nas regiões externas dos cristais do zeólito. Então pode ocorrer histerese na dessorção deste adsorbato (região macroporosa). Mas a área externa é somente cerca de 1% da área superficial total. Materiais que são adsorvidos internamente podem ser adsorvidos externamente numa proporção de 0,2 a 1% em peso.

As peneiras moleculares não separam moléculas somente baseadas no tamanho e configuração mas elas podem adsorver também preferencialmente baseadas na polaridade e grau de insaturação da molécula.

APENDICE 2

DETERMINAÇÃO DOS CONSTITUINTES DOS CATALISADORES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA⁽²⁸⁾

A análise quantitativa dos constituintes dos catalisadores foi feita no Departamento de Engenharia Química do IPEN utilizando-se a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica por chama.

Utilizou-se para isto o seguinte:

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo 5000, marca PERKIN-ELMER.
- Lâmpadas de cátodo ôco dos seguintes elementos:
 - COBRE - Marca HANAU
 - CROMO - Marca HANAU
 - NÍQUEL - Marca HANAU
 - PALÁDIO - Marca JARRELL ASH
 - PLATINA - Marca PERKIN-ELMER

- Soluções Padrões de:

COBRE: 1000 µg/mL de Cu

Dissolve-se 1,000g de cobre metálico em um volume mínimo de HNO₃ (1-1). Dilui-se a 1 litro com HNO₃ 1% (v/v).

CROMO: 1000 µg/mL de Cr

Dissolvem-se 3,735 g de Cromato de Potássio, K₂CrO₄, em um litro de água desionizada.

NÍQUEL: 1000 µg/mL de Ni

Dissolve-se 1,000g de níquel metálico em um volume mínimo de HNO₃ (1-1). Dilui-se a 1 litro com HNO₃ 1% (v/v).

PALÁDIO: 1000 µg/mL de Pd

Dissolve-se 0,1000 g de fio de paládio em um volume mínimo de água régia e evapora-se até securo. Adicionam-se 5 mL de HCl concentrado e 25 mL de água e aquece-se até dissolução completa. Dilui-se a 100 mL com água desionizada.

PLATINA: 1000 µg/mL de Pt

Dissolve-se 0,1000 g de platina metálica em um volume mínimo de água régia e evapora-se até securo. Adicionam-se 5 mL de HCl e 0,1 g de NaCl e novamente evapora-se até securo. Dissolve-se o resíduo em 20 mL de HCl (1-1) e dilui-se a 100 mL com água desionizada.

- Tipo de Chama

A mistura ar-acetileno fornece o tipo de chama mais indicado para estas determinações, sendo que a temperatura obtida com esta mistura é aproximadamente 2300°C.

- Parâmetros para as Análises

Elementos analisados	(nm)	Chama	Sens.*	Fenda (nm)
Cu	324,7	A-AC	4	0,7
Cr	357,9	A-AC	4	0,7
Ni	232,0	A-AC	7	0,2
Pd	247,6	A-AC	12	0,2
Pt	265,9	A-AC	90	0,7

(*) = concentração do metal ($\mu\text{g/mL}$) em solução aquosa que fornece uma leitura de aproximadamente 0,2 unidades de absorvância.

A-AC = mistura ar-acetileno

- Preparação das Amostras

Dissolve-se 0,5g de cada tipo de catalisador em um volume mínimo de água régia ($3\text{HCl}:\text{HNO}_3$ v/v) e evapora-se até secar. Dissolve-se o resíduo com 100 mL de água.

- Determinação

Faz-se a determinação por queima direta. Para isto utiliza-se do método de adição de padrões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ACKEY, R.D. & MAGNISON, D.W. Non ideality of uranium hexafluoride vapor. Oak Ridge Tn., Oak Ridge National Lab., 1951. (AECD-3475).
- 2 - AGRON, P.; GRENALL, A.; KUNIN, R.; WELLER, S. The intermediate uranium fluoride compounds. Oak Ridge, Tn. Oak Ridge National Lab., 1948. (MDOC-1588).
- 3 - ARENT, J.W.; POWELL, E.W.; SAYLOR, H.W. A brief guide to UF₆ handling physical and chemical properties of UF₆. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant. 1957. (K-1323).
- 4 - BATLEY, G.E.; EKSTROM, A.; FANE, A.G.; JANDV, J.; JOHNSON, D. A. Laboratory studies and development of a catalysed fluorox process for the production of UF₆. Lucas Heights, Australian Atomic Energy Commission, Mar., 1973. (AAEC/E 292).
- 5 - BENEDICT, M. & PIGFORD, T.H. Nuclear chemical engineering. New York, McGraw-Hill, 1957. p.129-59.
- 6 - BRIGGS, G.G. & BONFER, D.C. Thermobalance investigation of equilibria and reaction rates in hydrofluorination of various type of UO₂. In: SUMMARY technical report for the period July 1, 1957 to Sept. 30, 1957. Ohio, National Lead Company of Ohio, 1957. (NLCO-690).

- 7 - CIOLA, R. Fundamentos de catalise. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1981. p.13-29.
- 8 - CÖRDFUNKE, E.H.P. The chemistry of uranium, including its applications in nuclear technology. Amsterdam, Elsevier, 1969. p.138-64.
- 9 - DOMANGE, L. Reaction d'equilibre de la vapeur d'eau a haute temperature, avec quelques fluorures metalliques. Ann.Chim., 7:225-97, 1937.
- 10 - DOMANGE, L. & WOHLHUTER, M. Reaction of uranium fluoride UF_4 with water vapor. Compt. rendu, 228:1591-2, 1949.
- 11 - FEDERGRUN, L. & ABRÃO, A. Determinação volumétrica da relação O/U em pastilhas de óxidos cerâmicos UO_{2+x} e $UO_{2+x} \cdot ThO_2$. São Paulo, Instituto de Energia Atômica 1972. (IEA-Pub-276).
- 12 - FERREIS, L.M. & GABBARD, E.F. Kinetics of the thermal decomposition of uranyl fluoride. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1958. (ORNL-2401).
- 13 - FRIEND, S. & DAVIDSON, N.R. The reaction of UF_4 with dry O_2 a new synthesis of UF_6 . Dacca, Bangladesh, Atomic Energy Centre, 1961. (AECD-2981).
- 14 - HARRINGTON, C.D. & RUEHLE, A.E. eds. Uranium production technology. Pricenton, N.J. Van Nostrand, 1959.
- 15 - HIBBITS, J.O. Precision of the pyrohydrolytic determination of fluoride and uranium in uranyl fluoride and uranium tetrafluoride. Anal. Chem., 29(12):1760-2, 1957.
- 16 - INTERNATIONAL NICKEL COMPANY, Huntington Alloy Products Division. Huntington alloys handbook. 3.ed. Atlanta, Ga. 1965.

- 17 - JANOV, J.; CHARLTON, B.G.; LePAGE, A.H.; VILKAITIS, V.K.
Production of uranium hexafluoride by the catalysed fluorox process pilot plant and supporting bench scale studies.
Lucas Heights, Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, Apr. 1982. (AAEC/E 518).
- 18 - JOHNS, I.B. & WALSH, K.A. Equilibrium constants and heats of reaction for the hydrofluorination of uranium dioxide and plutonium dioxide. Los Alamos, N.M., Los Alamos Scientific Laboratory, Aug., 1945. (LA-381).
- 19 - KATZ, J.J. & RABINOWITCH, E. The chemistry of uranium. Pt.1. The element, its binary and related compounds. New York, McGraw-Hill, 1951. V.5. (National Nuclear Energy Series, Division, 8).
- 20 - KOMAREWSKY, V.I. Catalytic reactions. In: WEISSBERGER, A. ed. Catalytic photochemical and electrolytic reactions. New York, Interscience, 1956. v.2, p.8-15.
- 21 - KUHLMAN, C.W. Equilibrium ratio of hydrogen fluoride and water in the fluorination of uranium dioxide at high temperatures. St. Louis, Mallinckrodt Chemical Works, 1948. (MCW-118).
- 22 - LeGASSIE, R.W.; ROSZKOWSKI, E.S.; BERTHAM, H.W.; PETRETIC, G. J. Green salt moving bed process. N.J., New Brunswick Lab., 1955. (NBL-105).
- 23 - MAIN, A.R. Determination of uranium by reduction with stannous chloride. Anal. Chem., 26:1507-9, 1954.
- 24 - MAKAROV, E.S. Crystal chemistry of simple compounds of uranium, thorium, plutonium and neptunium. New York, Consultants Bureau, 1959.

- 25 - MANDLEBERG, C.J. & DAVIES, D. The reaction of UF_4 with oxygen. Inorg. Nucl.Chem., 20:58-61, 1961.
- 26 - NOLLER, H. Sobre el efecto de aditivos; conceptos para el desarrollo de catalizadores. In: INSTITUTO BRASILEIRO DE PETROLEO. Catalise, 69 Simpósio Ibero-Americano de, Rio de Janeiro, 1978, s.l.p., s.d.
- 27 - O'DONNELL, T.A. The chemistry of fluorine. Oxford, Pergamon, 1973. (Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, 5).
- 28 - PERKIN-ELMER. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. Norwalk, Connecticut Sep. 1976.
- 29 - PETERSON, S. & WYMER, R.G. Chemistry in nuclear technology. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
- 30 - PETRETIC, G.J. & BERTRAM, H.W. Reaction kinetics. In: SUMMARY report on the long range program for the period ending, february 15, 1953. New York Operations Office , Apr. 1953. p.6-37. (NYO-2039).
- 31 - RODDEN, C.D. Current procedures for the analysis of UO_3 , UF_4 and UF_6 . Oak Ridge, Tn, USAEC Technical Information Center, Feb., 1956. (TID-7003).
- 32 - SEABORG, G.T. & KATZ, J.J. eds. The actinide elements. New York, McGraw-Hill, 1954. v.14A. (National Nuclear Energy Series, Division 4).
- 33 - SPOREK, K.F. Determination of total fluoride content in uranium tetrafluoride using ion exchange columns. Anal. chem., 30:1030-32, 1957.
- 34 - TAKENAKA, S.; KAWATE, H. Some recent improvements in a uranium processing pilot-plant at the Ningio-Toge mine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium ore processing: proceedings of an advisory group meeting held in Washington, D.C. 24-26, November, 1975. 1976. p.55-66.

- 35 - TAKENAKA S. & NAGASAKI, T. Studies for producing $UF_4 \cdot nH_2O$ in Japan. Tokyo, Japan, Power Reactor and Nuclear Fuel Development June 1979.
- 36 - UNION CARBIDE CO. Linde molecular sieves. s.d. (Tech.Bull. F-1979).
- 37 - WARF, J.C. & CLINE, W.D.; TEVEBAUGH, D.D. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides. Anal.Chem., 26(2):342-6, 1954.
- 38 - WILLIAMS, G.P. Typical properties of Canadian uranium products. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada, s.d. p.16-7. (AECL-1951).
- 39 - WILSON, P.W. The preparation and properties of uranium oxide tetrafluoride. J. Inorg. Nucl. Chem., 36:303, 1974.

Nosso universo é como um olho
Voltado para dentro, de modo a ver o mais íntimo do coração do homem
E mergulhado em subjetividade.

Contudo, responder se pode usar sua visão
Para trazer o que jaz, fora, para a luz
Ainda permanece além da minha capacidade.

Hugh MacDiarmid
1926^(*)

(*) "The Great Wheel" - In: A Drunk Man Looks at the Thistle. Edinburgh; Wm. Blackwood & Sons, 1926.