

## DETERMINAÇÃO DE HF EM TETRAFLUORETO DE URÂNIO

Carlos Alberto da Silva Queiroz e Alcídio Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN/SP  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Cidade Universitária "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
Travessa R, nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros  
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

## RESUMO

Descreve-se um procedimento para a determinação de HF livre em tetrafluoreto de urânio. O método consiste na separação do HF livre e do  $UO_2F_2$  por lixiviação com água. Filtra-se e percola-se uma alíquota do filtrado em resina catiônica forte (forma hidrogênica), na qual o urânio fica retido. Faz-se a determinação do HF total no efluente por titulação com hidróxido de sódio. Determina-se o urânio numa segunda alíquota. Conhecendo-se o número de equivalente-grama de HF total e de urânio, calcula-se o teor de HF livre na amostra. Na prática o método permite a determinação de teores de HF a partir de 0,1% em  $UF_4$  com erro relativo aproximado de até 3%.

## ABSTRACT

## DETERMINATION OF HF IN URANIUM TETRAFLUORIDE

Carlos Alberto da Silva Queiroz e Alcídio Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN/SP  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Cidade Universitária " ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA "  
Travessa R, nº 400 - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros  
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU

A procedure for the determination of free hydrogen fluoride (HF) in uranium tetrafluoride is outlined. The method is based on the separation of free HF and  $UO_2F_2$  from  $UF_4$  by leaching with cold water. After filtration one aliquot of the filtrate is percolated through a strong cationic ion exchanger (H form), which retains the uranyl ion. The determination of the total hydrofluoric acid is made in the effluent by titration with sodium hydroxide. Being known the number of equivalent-weight for the total HF and for the total uranium, the content of free HF in the sample is calculated. In practice the method allows the determination of HF content in  $UF_4$  starting from 0,1% with a relative error  $\leq 3\%$ .

## INTRODUÇÃO

O tetrafluoreto de urânio obtido por via seca pela reação entre dióxido de urânio e fluoridreto geralmente está contaminado pelo próprio HF e por fluoreto de urânio ( $\text{UO}_2\text{F}_2$ ). Este se origina da reação de HF com trióxido de urânio residual, não reduzido a  $\text{UO}_2$  e presente no dióxido em teores variáveis.

As especificações de qualidade para tetrafluoreto de urânio indicam os limites para HF livre e para  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , os quais variam de acordo com o destino do  $\text{UF}_4$ , se para transformação em urânio elementar ou para produção de hexafluoreto de urânio. Assim, para o controle de qualidade do tetrafluoreto são requeridos procedimentos para a determinação de fluoreto de urânio e de HF no tetrafluoreto de urânio.

No Manual Analítico do IPEN para a garantia da qualidade dos produtos de urânio consta um procedimento para a determinação de  $\text{UO}_2\text{F}_2$  em  $\text{UF}_4$  (1). O presente trabalho contribui para a complementação dos procedimentos requeridos para as análises de tetrafluoreto. O princípio do método baseia-se na extração do HF e do  $\text{UO}_2\text{F}_2$  com água, ambos muito solúveis e facilmente separados do produto principal, o tetrafluoreto de urânio. Determinam-se no filtrado tanto o HF como o  $\text{UO}_2\text{F}_2$  com o recurso de troca iônica numa resina catiônica tipo forte na forma hidrogeniônica. Para isso uma alíquota do filtrado é percolada e o ácido fluorídrico total no efluente, representando a soma do HF livre com o HF resultante da troca de  $\text{UO}_2^{++}$  com o proton da resina, é titulado. Numa segunda alíquota determina-se o urânio representado por  $\text{UO}_2\text{F}_2$  (2). Por diferença calcula-se o HF livre.

## PARTE EXPERIMENTAL

## I. Reagentes

Resina catiônica forte (Dowex-50 X-8). Coluna : 190mm X 10mm com 10 mL de resina na forma hidrogeniônica).

Solução de dicromato de potássio 0,02N.

Pesar numa balança analítica 0,98075g de dicromato de potássio P.A.

Dissolver em água destilada e completar o volume num balão volumétrico de 1L.

- Solução de cloreto fêrrico (catalizador).  
Dissolver 0,1117g de ferro reduzido P.A em 4mL de HCl concentrado, oxidar a solução com algumas gotas de água oxigenada concentrada e completar a 100mL num balão volumétrico.
- Solução de cloreto estanoso a 5%.  
Dissolver 5g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  P.A. em 10mL de HCl concentrado e diluir a 100mL. Para estabilizar a solução, adicionar alguns grânulos de estanho metálico.
- Solução saturada de cloreto mercúrio P.A.  
Dissolver 8g de  $\text{HgCl}_2$  em 10mL de água destilada, a quente.
- Solução indicador : Difenilamina-sulfonato de bário.  
Agitar 0,32g do sal em 100mL de água destilada com 1mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado durante aproximadamente 2 horas. Após 24 horas, filtrar. Guardar em recipiente escuro, ao abrigo da luz.
- Solução de cloreto fêrrico a 8%.  
Pesar 80g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  P.A. e dissolver em 1L de água acidulada com 10mL de HCl concentrado.
- Mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico (3:1)  
Misturar três volumes de ácido fosfórico P.A. 85% com um volume de ácido sulfúrico P.A. concentrado.
- Solução de NaOH 0,1M
- Solução de fenolftaleína.
- Ácido clorídrico P.A.
- Ácido clorídrico P.A.
- Ácido fluorídrico

## II. Procedimento

### II.1. Lixiviação do $\text{UF}_4$

Pesar analiticamente 2 gramas de  $\text{UF}_4$ , adicionar 100mL de

água destilada. Agitar por 30 minutos. Filtrar.

Usar materiais de plásticos para o trabalho com HF.

## II.2. Determinação do urânio solúvel lixiviado

Transferir 10mL da lixívia para um copo de 600mL. Evaporar até a secura. Adicionar 3mL de  $H_2SO_4$  concentrado. Evaporar até a secura. Repetir a adição de ácido sulfúrico e evaporação por mais duas vezes para eliminar todo HF e transformar o urânio em sulfato de urânio.

Adicionar 5mL de  $HNO_3$  concentrado. Cobrir o copo com vidro de relógio por 10 minutos para digestão. Após esse tempo, retirar o vidro relógio e evaporar. Adicionar 3mL de  $H_2SO_4$  concentrado e em seguida evaporar até a secura. Deixar esfriar. Dissolver o  $UO_2SO_4$  em 10mL de água destilada. Adicionar 2mL de solução de cloreto férrico catalizador. Adicionar 20mL de HCl concentrado. Adicionar 5mL de  $H_3PO_4$  (1/1). Cobrir o copo com vidro de relógio e aquecer até próximo à fervura. Adicionar 5mL de cloreto estânico. Agitar a mistura e deixar em fervura lenta por 15 minutos, com o copo coberto com vidro de relógio. Posteriormente, deixar esfriar à temperatura ambiente. Prosseguir a titulação conforme procedimento em uso (2).

## II.3. Separação de urânio no filtrado por troca iônica

Para a determinação de ácido fluorídrico total no filtrado pipetar 10mL da lixívia e percolar em resina catiônica, forma  $H^+$ . Após a sorção dos íons  $UO_2^{++}$ , lavar a resina com água destilada até o efluente não indicar mais acidez, a qual é acompanhada por papel indicador de pH. Recolher as lavagens junto com o efluente para a determinação do HF total.

A recuperação da resina é realizada por percolação de HCl 6M. O urânio total na resina pode também ser determinado no efluente da regeneração da resina com HCl, por métodos instrumentais, como a polarografia convencional (3) e a voltametria com eletrodo de gota pendente (4).

#### II.4. Determinação do HF total no efluente

Determina-se o HF total no efluente como descrito antes, por titulação com NaOH 0,1M e fenolftaleína como indicador.

#### III. Influência da Hidrólise do UF<sub>4</sub>

O estudo foi realizado a partir de um UF<sub>4</sub> purificado, onde foi adicionada do solução padrão de HF.

Amostra (UF <sub>4</sub> (g))	Massa de HF adicionado (mg)	Massa de HF encontrado (mg)	Erro Relativo (%)
2,043	88,4	89,6	+ 1,36
2,039	176,0	178,0	+ 1,14
2,022	354,0	358,0	+ 1,13
2,095	442,0	446,0	+ 0,90

#### IV. Verificação do Método

Prepararam-se 10 soluções obtidas por lixiviação. Tomaram-se 2 alíquotas de 10mL de cada solução. Na primeira alíquota determinou-se o HF total. Na segunda adicionou-se solução de HF padrão e procedeu-se à determinação do HF total, conforme o método descrito.

Tabela I. Determinação de HF em tetrafluoreto de urânio.

Amostra UF <sub>4</sub> (g)	Massa de HF na amostra (mg)	Massa de HF adicionada (mg)	Massa de HF total (mg)	Massa de HF encontrado (mg)	Erro relativo (%)	HF na amostra (%)
2,049	49,6	50,7	100,3	100,0	-0,22	2,42
2,017	47,6	50,7	98,3	96,1	2,2	2,36
2,039	49,3	50,7	100,0	98,1	1,9	2,41
2,007	46,5	50,7	97,2	95,1	2,1	2,20
2,023	49,6	50,7	100,3	100,3	0	2,45
2,011	48,4	50,7	99,1	100,8	+ 1,7	2,40
2,012	49,6	50,7	100,3	100,0	- 0,3	2,46
2,013	49,6	50,7	100,2	100,0	- 0,2	2,46
2,000	49,4	43,7	93,1	92,3	- 0,9	2,46
2,004	50,4	43,7	94,1	92,3	1,9	2,51

## V. Conclusão

O método é muito simples, prático, rápido e de fácil execução, permitindo a determinação de HF livre no  $UF_4$ , a partir de 0,1% HF/ $UF_4$ . O efeito da hidrólise do próprio  $UF_4$  é minimizado fazendo-se a lixiviação com água fria.

O erro relativo de cada determinação é inferior a 3%. A determinação do HF por este método despreza a presença de fluoretos superiores e conseqüentemente as suas hidrólises na lixívia baseado em trabalhos anteriores que constataram no  $UF_4$  produzido no IPEN somente a presença de  $UO_2F_2$ ,  $UO_2$  e  $U_3O_8$ .

## BIBLIOGRAFIA

1. Federgrün, L. e Abrão, A. " Determinação de  $UO_3$ ,  $UO_2$ ,  $UO_2F_2$  e  $UF_4$  em tetrafluoreto de urânio " IEA-341(1974).
2. Main, A.R. " Determination of uranium by reduction with stannous chloride " Anal. Chem., Easton, Pa., 26 : 1507 - 1509, 1954.
3. Brill, K.; Brill, S.; Federgrün, L. Holzer, S.; Madjar, J.B.; Kéthly, B. ".; Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório". São Paulo, Orquima, 1959 (LPO-5).
4. Carvalho, F.M.S. " Uso da voltametria na determinação de urânio e elementos associados em compostos de interesse nuclear". Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo (1988).