

**ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE
COMPOSTOS DE URÂNIO POR TERMOGRAVIMETRIA
E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

José Maia Dantas e Alcídio Abrão

**PUBLICAÇÃO IPEN 21
IPEN - Pub - 21**

ABRIL/1981

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente

Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto da Costa

Dr. Ivano Humbert Marchesi

Dr. Waldyr Muniz Olive

REPRESENTANTES

Dr. Jacó Charcot Pereira Rios

Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE
COMPOSTOS DE URÂNIO POR TERMOGRAVIMETRIA
E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

José Maia Dantas e Alcídio Abrão

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE URÂNIO E TÓRIO**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

INIS Categories and Descriptors

B 11

URANIUM: Thermal gravimetric analysis

THERMAL GRAVIMETRIC ANALYSIS: Uranium

URANIUM: Calorimetry

PYROLYSIS: Decomposition

AMMONIUM URANATES: Stoichiometry

URANIUM OXIDES: Stoichiometry

AMMONIUM URANATES: Uranium

CEQ - AUT 81

Recebido em Dezembro de 1980.

Aprovado para publicação em Janeiro de 1981.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE COMPOSTOS DE URÂNIO POR TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL*

José Maia Dantas e Alcídio Abrão

RESUMO

Este trabalho é uma contribuição à caracterização de vários compostos de urânio produzidos experimentalmente nas unidades piloto do IPEN. Estudaram-se, especialmente, os diuranatos de amônio (DUA) e os óxidos de urânio. O objetivo primeiro deste estudo é conhecer a estequiometria dos diuranatos de amônio e os óxidos dele obtidos por transformação térmica.

Obtiveram-se, em escala piloto, diuranatos de amônio por precipitação em batelada, secagem estacionária em estufa e decomposição térmica em batelada, ou por precipitação contínua, filtração contínua, secagem contínua e decomposição térmica contínua num forno com gradiente de temperatura. Fez-se a precipitação dos diuranatos a partir de soluções de sulfato de urânio ou nitrato de urânio por introdução de NH_3 gasoso.

Para a caracterização estudou-se a decomposição térmica dos pós de DUA e trióxido de urânio na presença de ar por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Procurou-se a correlação entre os parâmetros de precipitação, secagem, calcinação e histórico de obtenção dos diferentes compostos de urânio e suas composições inicial e final.

Procurou-se conhecer, pelo presente estudo termoanalítico, a instabilidade térmica dos vários compostos analisados e a identificação de suas fases intermediárias. Fez-se a programação de aquecimento de tal modo a obter como último produto o óxido U_3O_8 .

Procurou-se identificar, para cada amostra, as temperaturas de eliminação de água de absorção, água de cristalização, evolução ou oxidação de NH_3 , decomposição do íon nitrato e perda de oxigênio, bem como indicar os processos exotérmicos e endotérmicos ocorridos em cada caso.

Deste estudo resultou um número considerável de informações as quais estão sendo coordenadas e interpretadas para uso e orientação nas operações das usinas piloto de obtenção de DUA, UO_3 e UF_4 .

1 - INTRODUÇÃO

O diuranato de amônio (DUA) é um produto muito importante na obtenção de outros compostos de urânio, sendo o ponto de partida para a produção seqüencial de dióxido de urânio (UO_2), tetrafluoreto de urânio (UF_4) e hexafluoreto de urânio (UF_6), essenciais ao ciclo do urânio como combustível nuclear. O diuranato de amônio pode ser preparado utilizando-se processo de precipitação, em batela ou contínuo, a partir de solução de nitrato de urânio ou de sulfato de urânio, tratada em geral, com hidróxido de amônio ou amônia gasosa. As fases subseqüentes à obtenção do diuranato de amônio, de certo modo, decorrem das condições de origem de sua formação, uma vez que se trata de um composto extremamente sensível ao método e a alguns parâmetros de preparação (reagente, pH, temperatura de operação, concentração de urânio e tipo de ácido)^(1,4,7,8).

(*) Trabalho apresentado no XXI Congresso Brasileiro de Química, realizado em Porto Alegre, de 26 a 31 de outubro de 1980.

Vários autores estudaram a composição e a reação de decomposição térmica de diuranatos de amônio^(1,2,3,5,6,7,8,9,10,11). Os resultados são contraditórios, porém, no geral, os autores reconhecem que:

- a) O DUA é um composto não estequiométrico, cuja composição depende das condições de preparação. Pode ser representado pela fórmula molecular $UO_2(OH)_{2-x}(ONH_4)_x \cdot zH_2O$, onde x varia continuamente no intervalo limitado por $x = 0$ e $x = 0,7$, ou pela fórmula $nUO_3 \cdot mNH_3 \cdot pH_2O$ ^(2,8,9,10,11).
- b) A amônia está presente na forma do íon NH_4^+ . Em ambiente úmido, seu teor varia por meio de um mecanismo de troca iônica, conferindo propriedades zeolíticas ao DUA, onde tanto NH_4^+ como a água podem ocupar "sítios" na cela básica unitária do óxido de urânio.
- c) A razão NH_4^+/U na fase sólida depende do pH final de precipitação.
- d) A precipitação do DUA a partir de nitrato de urânio acarreta a oclusão de íons NO_3^- em quantidades variáveis. A reação de auto-redução é afetada pela presença de nitrato⁽⁷⁾: maior razão NH_4NO_3/U leva a uma menor % de U(IV) no óxido.
- e) As etapas de lavagem e secagem dos precipitados têm grande influência sobre a estrutura e composição dos diuranatos. A lavagem do material provoca mudança na razão NH_4^+/U e no teor de nitrato. A secagem em temperaturas altas ($> 150^\circ C$) pode mudar a composição ou mesmo decompor a estrutura química do DUA.
- f) Por tratamento térmico, o diuranato de amônio decompõe-se formando óxidos de urânio, cuja composição depende da atmosfera e da temperatura de decomposição.

Em ar, a $300^\circ C$, o DUA é transformado em UO_3 , que próximo a $600^\circ C$ decompõe-se formando o U_3O_8 . As técnicas termoanalíticas podem ser usadas na determinação do teor de óxidos de urânio e teor de urânio no DUA, temperaturas de eliminação de água de absorção e de cristalização, de decomposição de sua estrutura, de transformação do UO_3 em U_3O_8 , bem como mostrar os processos endotérmico e exotérmico ocorridos. São úteis também para se determinar a temperatura ótima de secagem dos DUA, conhecer a auto-redução durante a decomposição térmica, a oxidação do NH_3 retido pelo óxido e sua oxidação, como também a retenção de N_2 pelos óxidos formados, UO_3 e UO_2 . O uso da termogravimetria pode também ser de grande valia no estabelecimento da estequiometria do DUA e as várias mudanças químicas que ocorrem durante a decomposição térmica. Desse modo, essas técnicas proporcionam um meio valioso para o estudo das reações, caracterização e estabelecimento do mecanismo de decomposição térmica do DUA.

Neste trabalho, pelas técnicas termoanalíticas TG e DTG (Termogravimetria e Termogravimetria Derivada) e DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), procurou-se conhecer o comportamento térmico e a caracterização dos diversos tipos de diuranatos de amônio produzidos nas unidades piloto do IPEN.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Equipamento

Fizeram-se os experimentos no sistema modular de análise térmica da Du Pont Instruments. As curvas TG e DTG foram obtidas simultaneamente usando-se o módulo Du Pont Thermogravimetric Analyzer 951. As curvas DSC foram obtidas com o auxílio da Pressure DSC Cell e do módulo 990 Cell Base.

2.2 – Materiais

O material usado neste estudo provém de cargas diferentes de DUA, retiradas diretamente da linha de produção das unidades piloto do IPEN.

Parte deste material foi produzida por precipitação em batelada, em solução de nitrato de urânio ou de sulfato de urânio, com amônia gasosa e secagem estacionária em estufa a 115°C por 50 horas e 170° por 90 horas, secagem contínua a 170° por 2 horas. Outra parte do material foi obtida por precipitação contínua, em solução de urânio com amônia gasosa, filtração contínua e secagem em estufa a 75°C por 48 horas.

2.3 – Condições Experimentais

Registraram-se as curvas TG/DTG e DSC em presença de ar, com um fluxo de 100 ml/min, com velocidade de aquecimento de 5°C/min para todos os experimentos.

Para as medidas termogravimétricas as amostras colocadas em cadinho de platina, tinham massas em torno de 27 mg e a faixa de temperatura foi da ambiente até 750°C. Os experimentos realizados para determinar o ganho aparente de massa nas condições de operação mostraram que esse ganho não influiu nas determinações gráficas das variações de massa. Usou-se oxalato de cálcio monohidratado como composto padrão para verificar o desempenho do módulo de termogravimetria.

Registraram-se as curvas DSC na faixa de temperatura da ambiente até 600°C, com as amostras em suporte de alumínio e massa da ordem de 22 mg. Usou-se a medida da temperatura de fusão do Índio metálico (156,6°C) para calibração do módulo de DSC.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Curvas Termogravimétricas

A partir das curvas TG e DTG procurou-se explorar todas as informações que elas fossem capazes de fornecer, tais como: identificação das temperaturas de eliminação de água de absorção e água de cristalização, de eliminação simultânea de água e amônia durante a reação de decomposição do DUA, da reação de oxidação da amônia retida, de formação e decomposição dos compostos intermediários, perdas de massa e a quantificação de óxidos e de urânio existentes nos compostos em estudo.

As curvas TG das amostras de DUA mostraram transformações térmicas complexas e superpostas em certos intervalos de temperatura. A ausência de patamares definidos dificultou a medida das perdas de massa diretamente das curvas TG. Entretanto, a melhor resolução dos efeitos térmicos presentes nas curvas DTG permitiu o cálculo das perdas de massa e, posteriormente, da massa do composto formado após cada reação.

Determinou-se a massa do diuranato no início da operação, no próprio módulo de termogravimetria; a massa do resíduo foi obtida diretamente a partir do desnível observado entre o início e o fim da curva.

Os diuranatos de amônio quando aquecidos, em ar, a temperaturas superiores a 600°C, produzem óxidos de fórmula U_3O_8 ; conhecendo-se a massa da tomada de ensaio do composto em análise e a natureza do resíduo (óxido), pode-se calcular a porcentagem de perda ocorrida durante a decomposição térmica, bem como a porcentagem de óxido resultante do diuranato em estudo (Tabelas I, II e III).

Determinada a massa do resíduo e conhecida sua composição, pode-se calcular a massa do

Tabela I
Caracterização dos Diuranatos do Grupo I Pelas Curvas TG, DTG e DSC

AMOSTRA	Estádio da Decomposição	DSC			DTG		TG		Produto da Decomposição	
		Pico (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	Característica do Pico	Pico (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa Em cada Estádio (%)	Perda de Massa Total (%)	UO ₃ (%)	U ₃ O ₈ (%)
1	I	42	20 – 100	ENDO	40	20 – 100	0,60	0,60	84,10	82,50
	II	60		ENDO	135					
		152	100 – 250	ENDO	162	100 – 250	4,60	5,20		
	230	ENDO		221						
III	270 – 305 – 395	250 – 440	ENDO	275	250 – 440	11,10	16,30			
			EXO	317						
			EXO	355						
IV	570	440 – 600	ENDO	570	440 – 650	1,80	18,10			
		598		ENDO	608					
2	I	30	20 – 100	ENDO	–	20 – 100	0,10	0,10	86,30	84,74
	II	230	100 – 250	ENDO	217	100 – 230	3,90	4,00		
		270		ENDO	261	230 – 370	9,40	13,40		
	III	330	250 – 440	EXO	330					
IV	390	440 – 600	EXO	602	370 – 650	1,86	15,36			
		600		ENDO						

continua

continuação

AMOSTRA	Estádio da Decomposição	DSC			DTG		TG		Produto da Decomposição	
		Pico (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	Característica do Pico	Pico (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa Em cada Estádio (%)	Perda de Massa Total (%)	UO ₃ (%)	U ₃ O ₈ (%)
3	I	50	20 - 100	-	-	20 - 120	0,70	0,70	87,19	85,49
		170		ENDO	152					
	II	227	100 - 250	ENDO	227	120 - 240	5,20	5,90		
		261		ENDO	256					
	III	330	250 - 365	EXO	310	240 - 400	5,80	11,70		
		387		EXO	498					
		582		ENDO	594					
	598	ENDO								

Tabela II
Caracterização dos Diuranatos dos Grupos II e III pelas Curvas TG, DTG e DSC

AMOSTRA	Estádio da Decomposição	DSC			DTG		TG		Produto da Decomposição	
		Pico (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	Característica do Pico	Pico (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa Em cada Estádio (%)	Perda de Massa Total (%)	UO ₃ (%)	U ₂ O ₈ (%)
GRUPO-II	I	50	20 - 80	ENDO	35	20 - 80	1,35	1,35	88,80	87,03
	II	135	80 - 220	ENDO	125	80 - 220	4,97	6,32		
		202		ENDO	200					
	III	250	220 - 440	ENDO	260	220 - 440	5,95	12,27		
330		EXO		550 584	440 - 600				2,02	13,89
IV	583	ENDO								
GRUPO-III	I	50	20 - 80	ENDO	45	20 - 80	1,70	1,70	85,97	84,39
		140		ENDO	125					
	II	160	80 - 220	ENDO	148	80 - 220	5,53	7,23		
		205		ENDO	267					
	III	250	220 - 440	ENDO		375	220 - 440	8,03		
		335		EXO	390	440 - 600				
IV	588	ENDO	588							

Tabela III
Caracterização dos Diuranatos do Grupo IV pelas Curvas TG, DTG e DSC

AMOSTRA	Estádio da Decomposição	DSC			DTG		TG		Produto da Decomposição	
		Pico (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	Característica do Pico	Pico (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa Em cada Estádio (%)	Perda de Massa Total (%)	UO ₃ (%)	U ₃ O ₈ (%)
1	I	55	20 - 80	ENDO	45	20 - 80	2,80	2,80		
	II	147	80 - 200	ENDO	135	80 - 200	4,60	7,40		
	III	408	200 - 450	EXO	240 403	200 - 450	3,30	10,70	92,10	88,60
	IV	-	450 - 600	-	555 610	450 - 700	3,60	14,30		
2	I	65	20 - 80	ENDO	60	20 - 80	2,50	2,50		
	II	135	80 - 200	ENDO	128	80 - 200	3,80	6,30		
	III	390	200 - 400	EXO	282	200 - 400	5,00	11,30	91,20	87,40
	IV	-	400 - 600	-	555 640	400 - 700	3,60	15,10		
3	I	50	20 - 80	ENDO	40	20 - 80	2,50	2,50		
	II	135	80 - 200	ENDO	128	80 - 200	5,10	7,60		
	III	390	200 - 400	EXO	258	200 - 400	3,00	10,60	91,90	88,20
	IV	-	400 - 600	-	558 620	400 - 700	3,70	14,30		

urânio nesse resíduo, que é a mesma existente no diuranato, pois durante a decomposição térmica não há perdas de urânio.

3.2 – Decomposição Térmica de Diuranatos de Amônio

a) Classificação em Grupos:

A comparação dos perfis das curvas TG e DTG permitiu classificar os diuranatos de amônio estudados em quatro grupos, todos precipitados com NH_3 gasoso:

- 1) Diuranatos de amônio obtidos por precipitação em batelada, em solução de nitrato de urânio, que apresentam perda de massa rápida de 300 a 400°C, em uma ou duas etapas (Figura 1a, 1b e 2a).
- 2) Diuranatos de amônio precipitados em solução de nitrato de urânio, em batelada, que apresentam perda de massa de forma lenta e gradual entre 300 e 400°C, numa única etapa (Figura 2b).
- 3) Diuranatos de amônio obtidos por precipitação contínua em solução de nitrato de urânio, que apresentam perda de massa, em dois passos, entre 300 e 400°C, sendo a primeira lenta e a segunda rápida (Figura 3a e 3b).
- 4) Diuranatos de amônio precipitados em solução de sulfato de urânio, em batelada, que apresentam compostos intermediários com baixa estabilidade térmica (Figura 4a e 4b).

Esta classificação levou em consideração, também, as diferenças nos valores das temperaturas e perda de massa envolvidas nas transições térmicas.

b) Interpretação das Curvas TG e DTG:

A decomposição térmica desses diuranatos, de acordo com os resultados das curvas TG e DTG (Tabelas I, II e III), ocorreu em quatro estádios.

O primeiro estádio foi associado à liberação da água de absorção, que nos diuranatos do Grupo I se deu entre 20 e 100°C, enquanto nos dos Grupos II, III e IV, ocorreu de 20 a 80°C, com menor perda de massa para os compostos do Grupo I. A forma das curvas TG (Figuras 1a, 1b e 2a), nessa região de temperatura, retratou essa diferença no teor de água de absorção, pela presença de um patamar nas curvas dos compostos do Grupo I e pelo aparecimento de uma inflexão acentuada nas curvas dos compostos dos Grupos II, III e IV (Figuras 2b, 3a, 3b, 4a e 4b).

A perda de massa observada durante o segundo estádio foi atribuída à liberação de água de cristalização, entre 100 e 250°C, para os compostos do Grupo I e associada à liberação de água de cristalização e amônia em excesso, de 80 a 220°C, para os compostos dos Grupos II, III e IV. A forma e os valores das temperaturas dos picos nas curvas DTG mostrou que essa perda de massa pode ocorrer de modos diferentes, em um ou dois passos. Nos compostos do Grupo I observou-se essa perda de massa em uma etapa, pico em 220°C nas curvas DTG (Figuras 1a e 1b) e em duas etapas, picos em 152°C e 227°C na curva DTG (Figura 2a). Os picos em 125° e 200°C, respectivamente nas curvas DTG dos diuranatos do grupo II, mostram que essa perda de massa ocorreu em duas etapas (Figura 2b). Nos compostos do Grupo III verificaram-se dois comportamentos: uma amostra de DUA apresentou uma perda rápida em torno de 125°C e outra perda mais lenta entre 160 e 200°C (Figura 3a); uma outra amostra apresentou essa perda numa só etapa, com máximo de reação em torno de 145°C (Figura 3b). As curvas DTG dos diuranatos do Grupo IV mostram que essa perda de massa ocorreu numa só etapa, com pico em 128 ou 135°C (Figuras 4a e 4b).

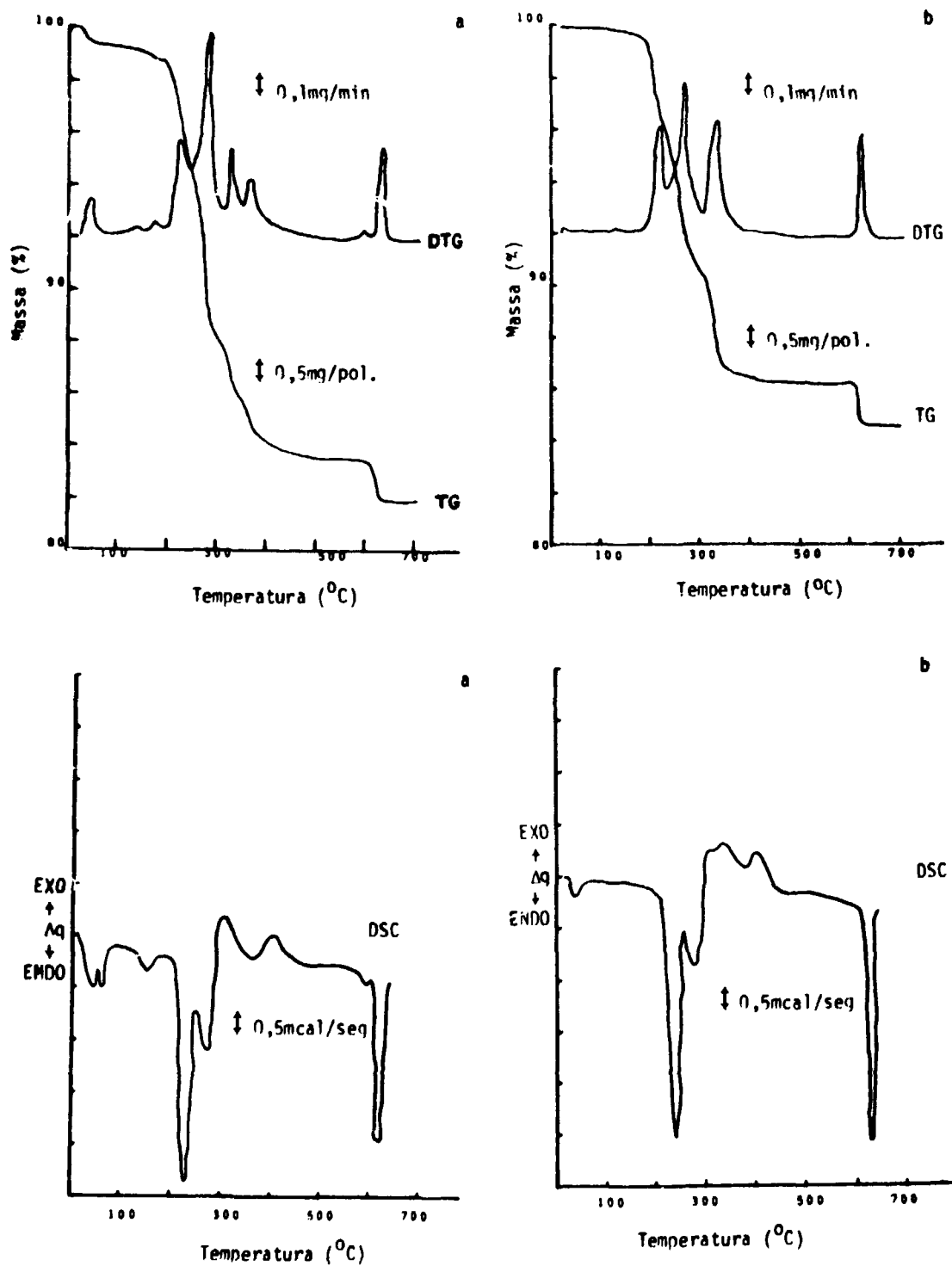


Figura 1 — Curvas TG, DTG e DSC de diuranatos de amônio aquecidos em ar a $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ (Grupo I).

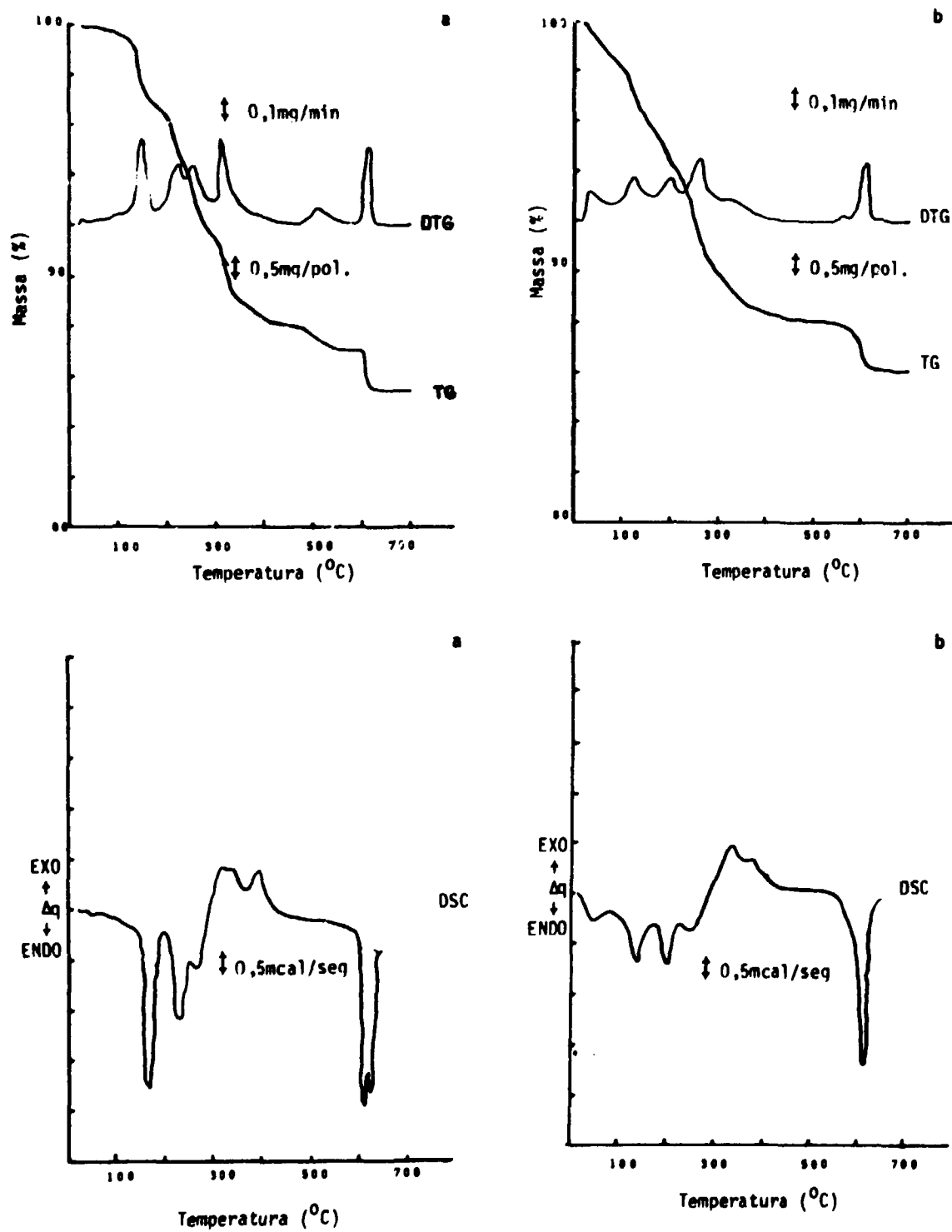


Figura 2 - Curvas TG, DTG e DSC de diuranatos de amônio aquecidos em ar a 5°C/min . (2a - Grupo I e 2b - Grupo II).

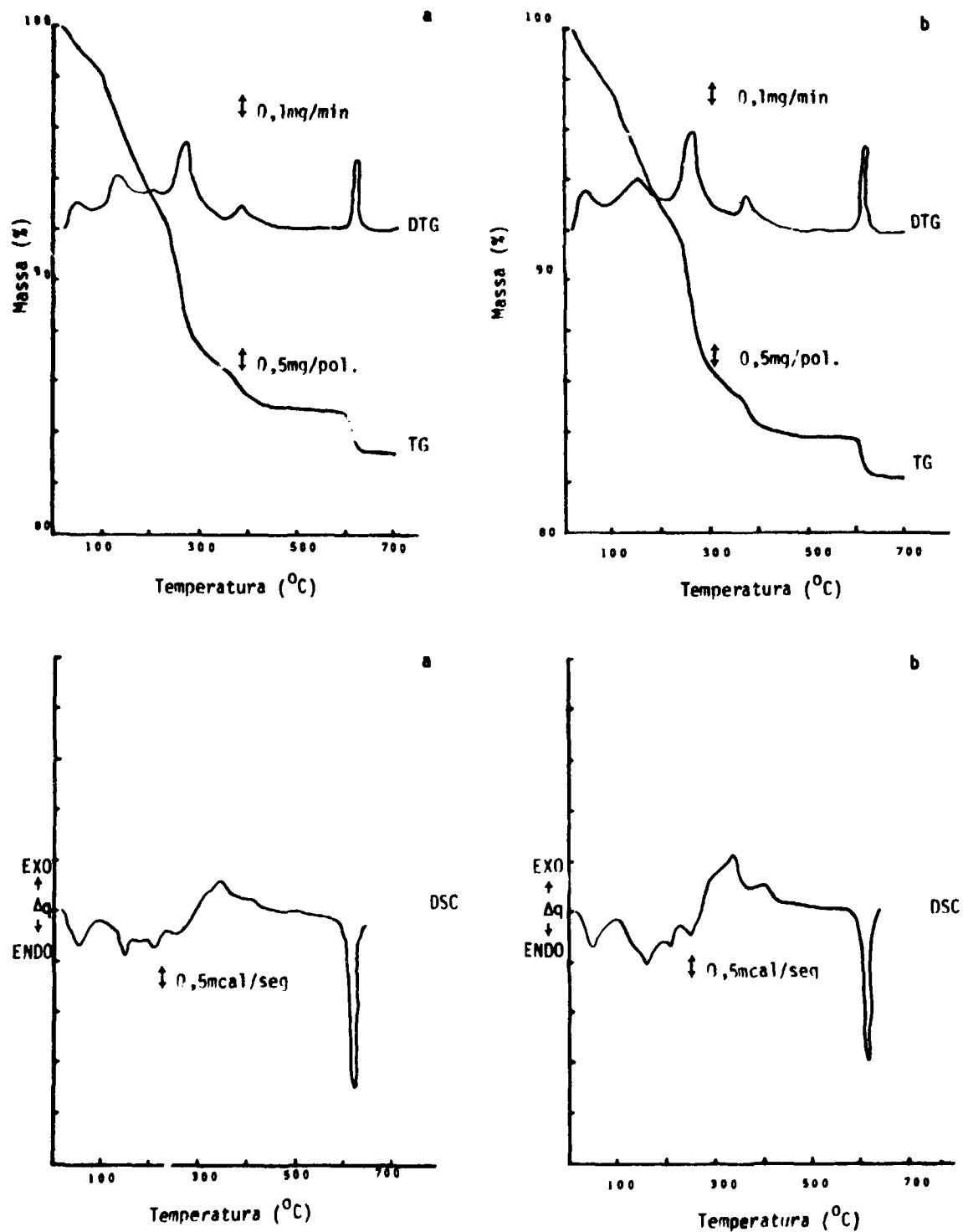


Figura 3 – Curvas TG, DTG e DSC de diuranatos de amônio aquecidos em ar a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (Grupo III).

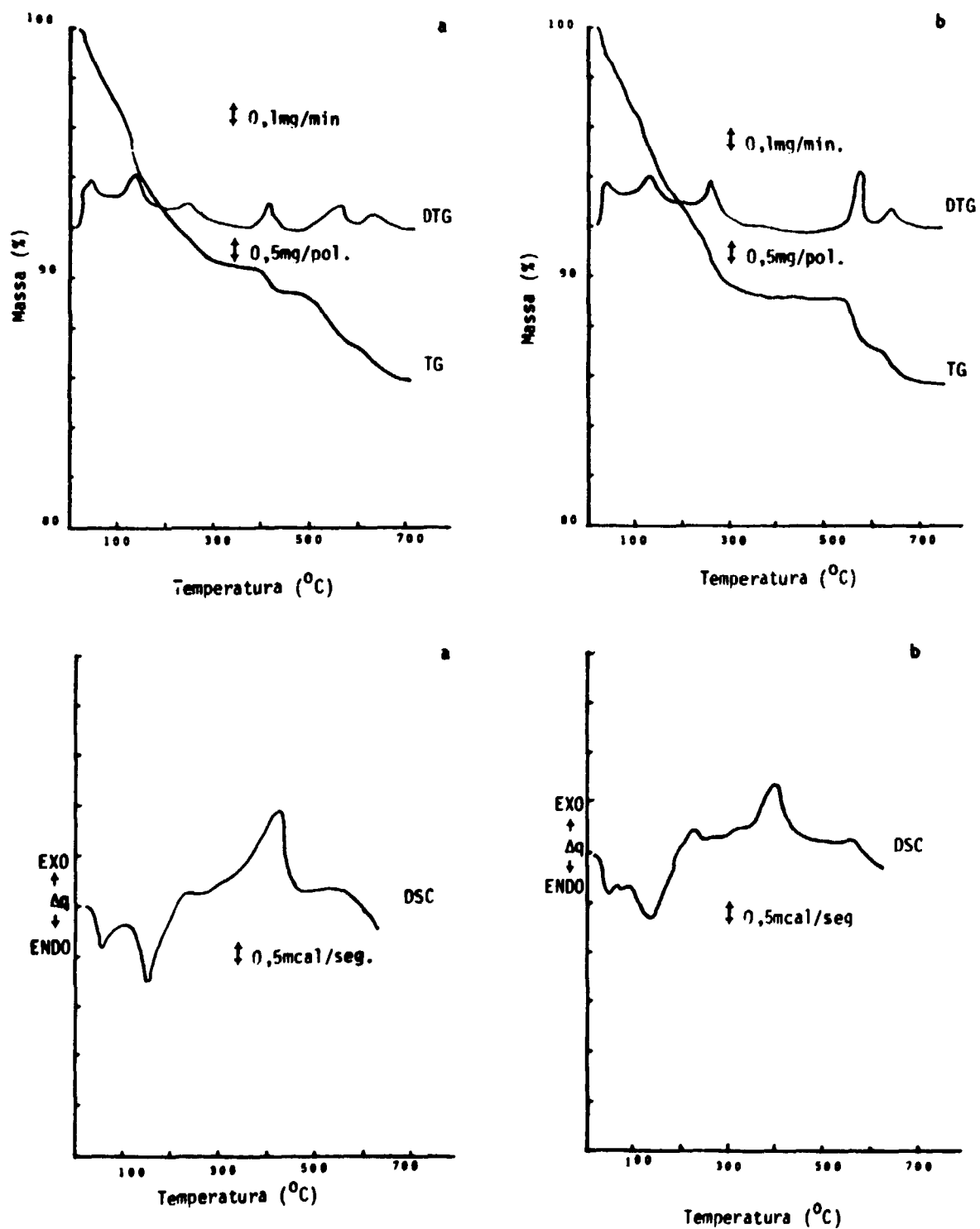


Figura 4 – Curvas TG, DTG e DSC de diuronatos de amônio aquecidos em ar a 5°C/min. (Grupo IV).

Os dois primeiros estádios foram, desse modo, associados a um processo de desidratação e as variações de perdas de massa e dos valores das temperaturas dos picos das curvas DTG foram atribuídas às condições da etapa de secagem (temperatura e tempo), após a precipitação dos diuranatos.

Essas observações foram igualmente feitas por alguns pesquisadores^(8,9,11) a partir das curvas termogravimétricas dos diuranatos de amônio por eles preparados, que mostram o processo de desidratação ocorrendo entre 20 e 200°C, em duas etapas, sem liberação de amônia, enquanto outros^(5,10) verificaram que esse processo pode ocorrer em duas etapas, porém com liberação simultânea de amônia absorvida, que se dá em torno de 135°C.

Na região de 220°C a 440°C observou-se o terceiro estádio, cuja primeira reação, até 300°C, foi relacionada à decomposição térmica do DUA, com desprendimento simultâneo de amônia e água, seguida pela reação de decomposição do nitrato de amônio ocluído, de 300°C a 360°C, e possivelmente, da reação de oxidação de alguma amônia retida na estrutura do composto intermediário formado em torno de 375°C. Nesse intervalo de temperatura, os efeitos térmicos das curvas TG e DTG, bem como os dados das Tabelas I, II e III, mostram que os diuranatos precipitados em solução de nitrato de urânio apresentaram maior perda de massa do que os compostos do Grupo IV, precipitados em solução de sulfato de urânio. Para os diuranatos dos Grupos II e III, precipitados em solução de nitrato de urânio, verificou-se maior intensidade nas inflexões das curvas TG e nos picos das curvas DTG, em torno de 260, 330 e 370°C, respectivamente (Figuras 1, 2a e 3), que indica maior teor de amônia e de nitrato de amônio ocluído do que nos compostos do Grupo II. Nestes, a curva DTG apresentou apenas um pico (260°C) e a curva TG mostrou perda lenta e gradual no intervalo 300-400°C.

O quarto estádio, para todos os Grupos de DUA, entre 400 e 650°C, foi relacionado à formação do composto intermediário $UO_3 \cdot xH_2O$ e sua decomposição a U_3O_8 . Para os Grupos I, II e III, os compostos intermediários resultantes da decomposição dos diuranatos apresentavam cor alaranjada, no intervalo de 400 a 570°C, enquanto aqueles do Grupo IV apresentavam cor verde oliva clara. Não se identificou, por enquanto, este composto.

A perda de massa nas curvas TG, acima de 560°C, para os diuranatos dos Grupos I, II e III, foi associada à liberação de oxigênio durante a transformação do trióxido de urânio (UO_3) em U_3O_8 , que é a fase predominante em torno de 600°C. Nos compostos do Grupo IV, a decomposição do composto intermediário iniciou-se em temperaturas menores, apresentando maior instabilidade térmica e ocorreu em duas etapas, de acordo com as curvas TG e DTG (Figura 4) em 555 e 620°C, respectivamente. Além dessas diferenças no comportamento térmico durante a formação do U_3O_8 , para os compostos do Grupo IV, também verificou-se que as curvas TG (Figura 4) ainda mostram perda de massa de forma lenta e contínua acima de 650°C. Isso pode ser atribuído ao efeito da presença de íons sulfato como impureza no retículo cristalino do UO_3 .

Esses resultados estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, confirmando-se pelas Tabelas I, II e III que a perda de massa durante o aquecimento de DUA, em presença de ar, entre 20 e 750°C, se dá basicamente em quatro estádios^(7,8,11).

c) Interpretação das Curvas DSC:

As curvas obtidas de temperatura ambiente até 600°C foram agrupadas de modo semelhante ao das respectivas curvas TG e DTG.

As curvas DSC (Figuras 1, 2, 3 e 4) mostram que as transformações térmicas nos diuranatos dos Grupos I, II e III, entre 20°C e 280°C, ocorreram por meio de processo endotérmico.

Verificou-se comportamento térmico semelhante para os diuranatos do Grupo IV, porém, no intervalo de 20 a 220°C, com picos intermediários bem definidos em 55°C, 135°C ou 147°C.

Nos diuranatos dos Grupos I, II e III observou-se um processo exotérmico, em duas etapas, para

as reações na faixa de 280 a 430°C, o mesmo acontecendo nos compostos do Grupo IV: entre 220°C e 440°C, porém numa única etapa.

A decomposição do composto intermediário, que ocorreu acima de 670°C, para os diuranatos dos Grupos I, II e III, e acima de 530°C, para os compostos do Grupo IV, se faz por processo endotérmico, comum a todos os DUA analisados.

As curvas DSC dos Grupos I, II e III (Figuras 1, 2 e 3), apresentam cinco picos endotérmicos perfeitamente relacionados com as perdas de massa observadas nas respectivas curvas TG, bem como, com os picos registrados nas curvas DTG. O primeiro pico ocorre entre 20 e 80°C e corresponde à liberação da água de absorção; o segundo, terceiro e quarto, registrados entre 100 e 280°C, equivalem à perda da água de cristalização; o quinto, entre 560°C e 620°C está associado à transformação do composto intermediário ao óxido correspondente.

O pico exotérmico e o esboço de pico exotérmico que aparecem nessas curvas DSC em torno de 330°C e entre 350 e 410°C, respectivamente, estão em total correspondência com os efeitos térmicos nas respectivas curvas TG e DTG. Assim, pode-se supor que esses efeitos estão associados a transições exotérmicas que envolvem o nitrato de amônio em excesso e a amônia residual no composto intermediário. Vários autores^(7,8,9,11), ao interpretarem o processo exotérmico na curva DTA de DUA obtido por precipitação em solução de nitrato de urânio, também observaram dois picos, um em torno de 330°C, relacionado com a decomposição de nitrato ocluído e outro, próximo a 380°C, atribuído à reação de oxidação da amônia retida no UO₃ na forma de amoniato.

As curvas DSC dos diuranatos do Grupo IV (Figura 4), apresentam apenas dois picos endotérmicos também em perfeita associação com as transições térmicas observadas nas respectivas curvas TG e DTG. O primeiro pico, que aparece entre 25 e 80°C, equivale à liberação da água de cristalização. Acima de 540°C verifica-se esboço de um pico endotérmico que pode ser atribuído à reação de decomposição do composto intermediário. Essas curvas mostram apenas um pico exotérmico, em torno de 385°C ou de 405°C, que também foi associado à reação de oxidação da amônia retida no composto intermediário.

4 – CONCLUSÕES

Os passos mais importantes encontrados no processo de decomposição térmica dos diuranatos, de origens diferentes, produzidos no IPEN e analisados neste trabalho são:

- os teores de água de absorção e de cristalização, bem como de amônia de absorção, variam em função das condições de secagem (temperatura e tempo);
- os teores de nitrato de amônio ocluído variam, principalmente, em função da etapa de lavagem (maior teor para os compostos do Grupo I, solução de lavagem: NH₄NO₃ 2,6%);
- os teores de amônia variam em função do pH e da solução original, apresentando maior teor de amônia os diuranatos precipitados em solução de nitrato de urânio em pH mais alto (~ 9,0);
- a instabilidade térmica do composto intermediário varia em função do tipo de íon ocluído, NO₃⁻ ou SO₄²⁻: as curvas TG dos compostos do Grupo IV mostram início de decomposição térmica do composto intermediário em torno de 500°C (Figura 4), enquanto os outros diuranatos apresentam o início dessa decomposição acima de 550°C.

As curvas termoanalíticas mostram que os diuranatos obtidos por precipitação contínua têm composição química mais reprodutível do que os diuranatos obtidos por precipitação em batelada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear a oportunidade de um deles (J. Maia Dantas) apresentar o trabalho ao XXI Congresso Brasileiro de Química.

ABSTRACT

This paper is a contribution to the characterization of several uranium compounds obtained at the IPEN Uranium Pilot Plant. Particularly, samples of ammonium diuranate (ADU) and uranium oxides were studied. The main objective was to know the stoichiometry of the ADU and the oxides resulted from its thermal transformation.

ADU samples were prepared by batchwise precipitation, stationary dewatering into stove and batchwise thermal decomposition, or, alternatively, continuous precipitation, continuous filtration, continuous drying and continuous thermal decomposition inside a temperature gradient electrical furnace. All ADU were precipitated using NH_3 gas from uranyl sulfate or uranyl nitrate solutions.

The thermal decomposition of ADU and uranium oxides were studied in an air atmosphere by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Any correlation between the parameters of precipitation, drying, calcination and the history of the obtaintion of the several uranium compounds and their initial and final composition was looked for. Heating program was established to have the U_3O_8 oxide as the final product. Intermediary phases were tentatively identified. Temperatures at which occurred the absorption water elimination, crystallization water elimination, evolution or oxidation of NH_3 , decomposition of NO_3^- ion and oxygen evolution and the exo- and endothermic process for each sample were identified.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ABRÃO, A. *Thermogravimetric behavior of some uranium compounds: application to O:U ratio determination*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1965. (Publicação IEA-105).
2. CORDFUNKE, E. H. P. On the uranates of ammonium - I. The ternary system $\text{NH}_3 - \text{UO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24:303-307, 1962.
3. FARAH, M. Y. & EL-FECEY, S. A. Thermal and chemical analysis of ammonium uranates and intermediate oxides. *Arab. J. Nucl. Sci. Appl.* 10(1):1-10, 1977.
4. FRANÇA, Jr., J. M. *Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação do Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (Publicação IEA-277).
5. KRTIL, J.; VACHUSKA, J.; SPEVACKOVA, V.; KUVIK, V.; LUKAVSKY, J. The determination of uranium content in the real samples of ammonium diuranate. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 30(1):7-12, 1977.
6. NOTZ, K. J.; MENDEL, M. G.; HUNTINGTON, C. W.; COLLOPY, T. J. *On the structure and thermal decomposition of ammonium diuranate*. Oak Ridge, Tenn., USAEC Technical Information Center, s.d. (TID - 6228)
7. PRICE, G. H. Self reduction in ammonium uranates. *J. Inorg. Chem.*, 33:4085-4092, 1971.
8. PRICE, G. H. & STUART, W. I. *Thermal decomposition of ammonium uranates*. Lucas Heights, Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, Apr. 1973. (AAEC/E-276)

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 de Associação Brasileira de Normas Técnicas.

9. STUART, W. I. & WHATELEY, T. L. Composition and structure of ammonium uranates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31:1639-1647, 1969.
10. TURCANU, C. N. & DEJU, R. Thermal analysis of ammonium diuranate. *Nucl. Technol.*, 45:188-192, 1979.
11. WOOLFREY, J. L. *Surface area changes during the calcination of ammonium uranate*. Lucas Heights, Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, Sep 1974. (AAEC/E - 329).

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES:
Caixa Postal, 11 049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR
Telex – (011) 23592 - IPEN - BR