



PRODUÇÃO DE URÂNIO^{IV} POR REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE SULFATO DE URÂNILA

ALMIR AUGUSTO LARANJA

Publicação I E A — N.º **47**

Maio — 1962



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

PRODUÇÃO DE URÂNIO^{IV} POR REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE SULFATO DE URANILA

Almir Augusto Laranja

Divisão de Radioquímica, Instituto de Energia Atômica

São Paulo - Brasil

Publicação IEA nº 47

CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS

Presidente: Almirante Octacílio Cunha

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: Prof. Antônio Barros de Ulhôa Cintra

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

Presidente: Prof. Marcello Damy de Souza Santos

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Diretor: Prof. Luiz Cintra do Prado

Conselho Técnico Científico:

Prof. Ivo Wolff
" Rui Ribeiro Franco } pelo C.N.Pq.

Prof. Francisco .H.Maffei
" J. Moura Gonçalves } pela U. S. P.

Divisões Científicas:

Física Nuclear - Chefe: Prof. M.D. de Souza Santos
Física de Reatores - Chefe: Prof. P. Saraiva de Toledo
Radioquímica - Chefe: Prof. Fausto W. Lima
Radiobiologia - Chefe: Prof. R. K. Pieroni
Engenharia Nuclear - Chefe: Prof. L. C. Prado
Metalurgia Nuclear - Chefe: Prof. T.D. de Souza Santos
Engenharia Química - Chefe: Prof. P. Krumholz.

PRODUÇÃO DE URÂNIO^{IV} POR REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE SULFATO DE URANILA

Almir Augusto Laranja

RESUMO

Estudam-se neste trabalho as condições que podem influenciar a redução eletrolítica de urânio (VI) a urânio (IV) em soluções de sulfato de uranila.

Com o objetivo de analisar o processo de eletrólise em catodo de mercúrio como meio de produção de urânio (IV) em alto grau de pureza, procurou-se estabelecer as características do eletrólito ideais à purificação adicional e paralela ao processo de redução.

É estudada a cinética do processo, estabelecendo-se a ordem da reação de redução.

São examinadas a influência do pH, concentração do eletrólito, voltagem de trabalho, densidade de corrente e geometria da célula eletrolítica.

Apresenta ainda um estudo sobre o fenômeno de reoxidação de solução de urânio (IV), sua influência sobre o rendimento da operação e as condições em que pode ser evitada.

Finalmente, faz-se uma análise do rendimento do processo quanto à eficiência da corrente e da energia consumida por unidade de massa de urânio (IV) produzida.

PRODUÇÃO DE U^{IV} POR REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE SULFATO DE URANILA.

I - Introdução

1. Considerações Gerais
2. Processos de Redução
3. Processo Eletrolítico
 - 3.1- Eliminação dos metais pela Eletrólise
 - 3.2- Níveis de acidez ótimos à eliminação dos metais.

II - Condições Operacionais

1. Voltagem de Operação
2. Densidade de Corrente
3. Características do Eletrólito
 - 3.1- Concentração
 - 3.2- Acidez
4. Geometria da Célula
 - 4.1- Influência sobre a resistência do sistema
 - 4.2- Influência sobre a velocidade de redução

III- Cinética do Processo

1. Ordem da Reação
2. Efeito do pH

IV - Fenômeno de Reoxidação

V - Análise do Rendimento

1. Eficiência da Corrente
2. Rendimento em termos de energia consumida por massa de U^{IV} produzida.

VI - Aparelhagem e Reagentes

VII- Conclusões

PRODUÇÃO DE U^{IV} POR REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE SULFATO DE URANILA

Almir Augusto Laranja

I. INTRODUÇÃO

1. Considerações Gerais

As linhas de processamento para produção de urânio metálico, no que respeita ao modo de obtenção de UF₄, têm se dividido em dois grupos. O primeiro constituído pelos métodos que, na fase de purificação, são baseados na técnica de extração com solventes, onde o produto nuclearmente puro se apresenta sob forma de nitrato de uranila. Tal circunstância tem implicado na obtenção de tetrafluoreto de urânio por ação direta do ácido fluorídrico sobre o UO₃, produto intermediário derivado da calcinação do nitrato de uranila.

Por outro lado, aqueles que adotam a técnica de resina iônica, na fase de purificação, operam a eluição final do material nuclearmente puro com ions sulfato ou clorídrico. Neste caso, a produção do fluoreto de urânio poderá ser feita por meio de redução do urânio de valência VI a urânio de valência IV e precipitação deste como fluoreto. O fato de se encontrar em andamento o processo de purificação em Usina Pilôto, estruturada com base na técnica de troca iônica, nos levou a dar continuidade a esta linha, fazendo a redução por via úmida seguida da precipitação do urânio com ion fluoreto.

A preocupação primeira que se nos apresentou foi a escolha do método de redução adequado ao nosso interesse, especialmente o de manter grau de pureza do produto. Com tais propósitos, e por razões adiante apontadas, decidimos pela redução eletrolítica, objeto de nosso trabalho, cuja conclusão terá por fim informar a

2.

respeito de condições de operação com vistas à instalação de uma planta piloto*.

2. Processos de Redução

A redução do sulfato de uranila a sulfato de urânio, fase intermediária da obtenção de UF_4 , pode ser levada a efeito por vários métodos:

a) Redução com ferro ou zinco:



b) Redução com cloreto estânico:



c) Redução com SO_2 :



d) Redução eletrolítica:



Tendo em vista o grau de purificação, a que se chega pelo tratamento em resina iônica levada a efeito na Usina Pilôto, torna-se inadequado qualquer processo que implique na introdução de outras substâncias, já que surgiria o problema da aplicação dessas

* O quadro da figura 1 indica as principais linhas de trabalhos e as variantes possíveis para obtenção de vários compostos de urânio de interesse em si mesmo ou como intermediários para a obtenção de urânio metálico.

substâncias em alto grau de purificação, e ainda, o da não existência dessas substâncias no país. Além do mais, tal processamento exigiria nova ciclagem em coluna iônica para fins de eliminação total do redutor utilizado.

A utilização de cloreto estano (8) além de poder prejudicar a qualidade do produto, aumentaria sobremaneira o custo da produção. A redução com SO_2 , não obstante seja de real interesse do ponto-de-vista econômico, carece ainda de um estudo mais apurado relativamente às condições de operação, eis que a seu respeito pouquíssimas informações nos pode fornecer a literatura científica. Deve-se notar ainda que é necessário o uso de cobre como catalisador e aquêle pode, eventualmente, vir a impurificar o produto final, isto é, o composto de urânio em valência (IV).

3. Processo Eletrolítico.

A redução eletrolítica, por seu turno, além de dispensar a adição de outras substâncias, aumenta a descontaminação do produto em relação a algumas impurezas que no eluído se apresentam em formas catiônicas e são capazes de se amalgamar no catodo. Em caso de utilização de células com membrana, as impurezas aniônicas são concentradas na repartição anódica promovendo assim maior descontaminação de silício e fósforo, por exemplo.

3.1. Eliminação de Metais pela Eletrólise.

Entre as características positivas da redução eletrolítica, devemos dar maior ênfase ao fato de que, ao lado da transformação de UO_2^{++} em U^{+4} ela promove paralelamente boa descontaminação do produto em relação aos metais. Assim é que a eletrólise de soluções de sulfato de uranila, em catodo de mercúrio, tem sido usada, para fins de purificação do sistema, como tratamento prévio para

4.

a determinação volumétrica do urânio. Segundo este procedimento, Gurney (10) e Casto (6) realizaram estudos no sentido de promover a descontaminação das soluções de urânio (VI), por amalgamação de vários metais, operando respectivamente com correntes de 20 e 4 amperes. Tais experimentadores além de, por um lado, conseguirem a eliminação total de ferro, níquel, cromo, manganês, molibdênio, cobre e zinco, por outro demonstraram não haver perda de urânio da solução durante o processo eletrolítico. Com efeito, Gurney (10) analisou a influência da eletrólise de sulfato de uranila, com e sem metais estranhos, sobre a concentração de urânio determinada volumetricamente, e obteve boa reprodutibilidade de valores uma vez que os desvios observados estavam dentro do erro analítico, conforme o quadro abaixo:

<u>Sistema</u>	<u>Concentração de U em g/l(média)</u>
Não eletrolisado.	8,075
Eletrolisado durante 45 min em corrente de 20A.	8,076
Fe, Ni e Cu adicionados, seguindo-se eletrólise até total eliminação dos metais-45 min em corrente de 20A.	8,093

Com base nestas experiências tem-se elementos para se calcular os fatores de descontaminação para alguns metais, à luz dos valores da razão de deposição K observada.

TABELA I

Metal	K (mg/A.min)*
Cobre	5,00
Manganês	3,97
Ferro	3,57
Níquel	2,27
Cromo	1,93

* Valores referidos a um volume de 50 ml de mercúrio.

Estas considerações permitem afirmar que a redução eletrolítica deverá conduzir a bons resultados no que concerne à qualidade do produto.

3.2. Níveis de acidez ótimos à eliminação dos metais.

Ainda que a razão de deposição K varie sensivelmente com a natureza do metal, em todos os casos ela parece ser igualmente influenciada pela concentração do ácido sulfúrico, de tal sorte que o tempo de eliminação aumenta quando a acidez do meio cresce. Vários autores observaram este fenômeno, determinando o intervalo de acidez em que a influência se fazia mais acentuada e estabelecendo os valores de pH para os quais K era máximo. A Tabela II apresenta uma síntese das conclusões desses pesquisadores.

TABELA II

Valores ótimos de acidez para
eliminação dos metais.

Metal	Normalidade da solução de H_2SO_4
Ferro	1,0
Cromo	0,2
Cobre	0,1 - 6,0 (*)
Zinco	<3,0
Níquel	0,1
Manganês	<5,0
Molibdênio	<0,3
(*) Para o cobre a razão de deposição permanece praticamente constante neste intervalo.	

Tais observações realçam a importância da acidez do eletrólito em relação ao objetivo de se conseguir paralelamente redução e purificação de sulfato de uranila.

6.

Por estas razões o processo eletrolítico de redução se apresenta como de bastante conveniência para a obtenção de sulfato de urânio, sendo o único que por si só elimina várias impurezas quando da própria redução do urânio de valência VI a valência IV.

II. CONDIÇÕES OPERACIONAIS

1. Voltagem de Operação.

O problema da diferença de potencial a ser aplicada quando da eletrólise de soluções aquosas de sulfato de uranila, assume maior importância em virtude de o processo apresentar aspecto competitivo entre a redução do composto de urânio e a eletrólise da água. No anodo não há dificuldade pois em ambos os casos, forma-se oxigênio; no catodo, porém, a questão se complica, pois tanto será possível formar U(IV) como H₂. Partindo-se de voltagem nula, na medida em que se eleva a voltagem V aplicada, observa-se que para baixos valores de V, ocorre apenas a redução U(VI) → U(IV), enquanto que para valores mais altos, já se verifica desprendimento de H₂.

Por outro lado, o abaixamento da voltagem de operação só será conveniente, conforme veremos em capítulo posterior, até um valor de aproximadamente 4,2V, para um eletrólito de pH = 0,2. Para valores menores de V, há uma elevação brusca na resistência do sistema.

No empenho de se conseguir maior rendimento do processo em relação ao urânio, foi adotado o meio mais comum de repressão à formação do hidrogênio, qual seja, a utilização de catodo de mercúrio, em virtude do alto excesso de voltagem do hidrogênio em relação a este metal.

2. Densidade de Corrente.

A influência da densidade de corrente está relacionada à sua variação com o excesso de voltagem do hidrogênio, em relação ao catodo de mercúrio.

Seguindo o objetivo de reprimir a formação de H_2 , beneficiando, assim, o processo no sentido de redução do UO_2^{++} , seria conveniente ajustar uma densidade de corrente tal que correspondesse para uma variação de densidade de corrente no catodo (dc), maior aumento no excesso de voltagem do hidrogênio em relação ao mercúrio que no de oxigênio em relação à platina. Tendo em vista que a formação de U^{+4} implica necessariamente na formação de O_2 , o aumento da densidade ^{de} corrente só seria interessante na medida em que provocasse elevação do excesso de voltagem do H_2 em relação ao mercúrio, sem variar apreciavelmente o do O_2 em relação à platina.

Pelo gráfico da figura 2, que mostra as variações dos excessos de voltagem do hidrogênio em relação ao mercúrio e do oxigênio em relação à platina com a densidade de corrente (1), e levando em conta que, de acordo com as conclusões de Batuecas Rodrigues(12), o valor mais conveniente para a relação entre a densidade de corrente do anodo (da) e a densidade de corrente no catodo (dc), isto é, da/dc é da ordem de 4, podemos concluir que o aumento da densidade de corrente contribui mais para a elevação do excesso de voltagem do O_2 que para a o H_2 . Além do mais, na região mais conveniente para o trabalho.

$$1,0 \text{ A/dm}^2 \ll dc \ll 3,0 \text{ A/dm}^2 \quad 4,0 \text{ A/dm}^2 \ll da \ll 12,0 \text{ A/dm}^2$$

o coeficiente angular da curva (II) é bem maior que o da curva(I). Assim sendo, o aumento da densidade de corrente beneficiará mais o desprendimento de H_2 que de O_2 , e por conseguinte, será impró-

8.

prio à melhoria da eficiência do processo.

3. Características do Eletrólito.

3.1. Concentração.

Seria de maior interêsse o aproveitamento do eluído tal como é produzido na usina; entretanto, as condições de concentração (30-60 g/l U_3O_8) e de acidez (pH = 1,8) impedem êste procedimento. Com efeito, as soluções de concentração maior que 30 g/l em U_3O_8 apresentam grande resistividade e a elevação do pH desloca o sistema no sentido de reoxidação de U^{+4} , tal como se poderá verificar em considerações posteriores.

Levando em conta a variação da resistividade das soluções de sulfato de uranila com a concentração e com base nas conclusões de Batuecas (12), foi tomada solução de concentração 20 g/l em U_3O_8 .

3.2 Acidez.

A acidez do eletrólito se fez objeto de nossas observações, relativamente a sua influência sôbre a cinética da reação, fenômeno de reoxidação e resistividade do sistema. No presente item ocupar-nos-emos apenas do último aspecto, reservando, aos dois primeiros, capítulos separados quando então aquêles temas serão alvo de nossas considerações, nos capítulos III.- Cinética do Processo e IV Fenômenos de Reoxidação.

A fim de se obter maior rendimento no que se refere à razão w/m, energia consumida por massa de material reduzido, é conveniente que se trabalhe em condições tais que a relação V/i seja, tanto quanto possível, o mais próximo do valor mínimo.

Tendo em vista que a acidez influi na condutividade do sis-

tema e que a variação de V com i não é linear em toda faixa de valores de voltagem, foi analisada a variação de V/i com V em vários níveis de acidez. As 3 curvas da figura 3 mostram que em um determinado valor de V , V/i assume um valor mínimo, a partir do qual o ramo da curva se torna paralelo ao eixo dos X.

Na curva (I), por exemplo, podemos verificar que no intervalo $V > 7$ volts qualquer variação ΔV causa maior variação Δi do que na região $V < 7$ volts, ou seja, maiores variações de i são causadas por menores variações de V . Há portanto, para $V > 7$ volts, economia em termos de trabalho elétrico para o caso da curva (I).

Por outro lado, a análise comparativa das 3 curvas mostra que este valor de V , para o qual V/i se torna mínimo e constante, é função do pH do sistema, ou seja, o abaixamento de pH antecipa o limite inicial da validade da Lei de Ohm. Tal valor limite de V pode ser estabelecido, a partir do gráfico, com boa aproximação:

pH = 0,95	$V_0 = 7$ volts
pH = 0,26	$V_0 = 6$ volts
$(H_3O^+) = 1,08$	$V_0 = 4,5$ volts

correspondendo para resistências mínimas do sistema, nos níveis de acidez analisados, os valores 1,7, 1,4 e 0,6 ohms, respectivamente. Assim sendo, podemos dizer que o abaixamento do pH aumenta o rendimento do processo no que se refere à relação w/m .

4. Geometria da Célula.

4.1. Influência sobre a Resistência do Sistema.

A resistência do sistema é função de duas quantidades: uma específica do eletrólito -- resistividade -- e outra, de natureza

10.

geométrica que depende da forma da célula. Esta quantidade de natureza geométrica seria expressa não só pelas dimensões da célula como também pela distância entre os eletrodos. Outra variável que se fez incluir entre as de natureza geométrica, e que mereceu de nossa parte algumas considerações, foi a altura do nível do eletrolito na célula.

Objetivando-se estudar que volume de solução seria conveniente fôsse tomado em cada processamento, foi analisada a influência da altura do nível da solução sobre a resistência do sistema e sobre a velocidade de redução.

Primeiramente foram determinadas as correntes em diversos valores de h , isto é, em vários níveis de solução, para diferenças de potencial de 6 a 12 volts. Pelo gráfico da figura 4, onde se representa $h=f(i)$, nota-se que na medida em que se eleva o nível de solução diminui-se a influência sobre a intensidade da corrente que passa, ou seja, sobre a resistência do sistema, tal como se depreende da análise da variação de $\Delta h/\Delta i$. Conclui-se, ainda, que a altura chega a um valor limite, em que não mais tem influência sobre a resistência do sistema, e que corresponde na curva ao ponto em que o ramo torna-se paralelo ao eixo dos y .

4.2. Influência sobre a Velocidade de Redução.

Não obstante a corrente i varie com a altura do nível da solução h , tal como foi visto em 4.1, é sempre possível, em dois valores diferentes de h , estabelecer uma mesma amperagem através de um reajuste na diferença de potencial aplicada. Assim sendo, não foi difícil analisar a influência de h sobre a velocidade de redução V_r , medindo-se o número de miliequivalentes de U^{+4} após um mesmo tempo de eletrólise em corrente constante.

Com efeito, fazendo-se passar uma mesma corrente, em diferentes níveis de solução na célula, observa-se uma variação de V_r com h da forma:

$$V_r = \frac{1}{h}$$

A Tabela III mostra o número de miliequivalente de urânio reduzido após 30, 60, 90, 120 e 150 minutos de passagem da corrente para as alturas de 3,8 cm e 7 cm.

TABELA III

t min	h = 3,8 cm	h = 7,0 cm
30	0,080	0,051
60	0,150	0,098
90	0,192	0,140
120	0,228	0,182
150	0,263	0,218

Para o caso de $h = 7,0$ cm a expressão do número de miliequivalente reduzidos em função do tempo em minutos seria

$$n^{\circ} \quad m \text{ Eq} = 0,154 \times 10^{-2} T$$

enquanto que para $h = 3,8$ cm teríamos

$$n^{\circ} \quad m \text{ Eq} = (8,4 + 0,1165 T) \times 10^{-2}$$

Pela análise da influência da altura do nível da solução na célula sobre a velocidade de redução, podemos concluir que as dimensões mais convenientes são as representadas por menores valores na relação h/S onde S é a superfície do catodo.

Com base nas considerações de 4.1 e 4.2, o volume de solu--

12.

ção capaz de permitir a operação de eletrólise com rendimento máximo será o correspondente a um valor de h que seja mínimo, porém, situado na região em que $\frac{\Delta h}{\Delta i} \rightarrow \infty$.

III. CINÉTICA DO PROCESSO

1. Ordem da Reação.

A reação de eletrólise, levada a efeito em condições ideais, deve ser de velocidade constante, isto é, deve independe da concentração de substância a ser eletrolisada. Entretanto, as experiências em que se utilizam como eletrólito o próprio eluido vindo da usina, apresentaram uma variação na concentração de U^{+4} , em função do tempo de natureza não linear, em lugar de ser respeitada a relação $\frac{\Delta (U^{+4})}{\Delta t} = ct$. Com efeito, trabalhos realizados no sentido de analisar a cinética da reação, mostraram que, naquelas condições (pH = 1,8), o sistema se comportava como de 1ª ordem, ou seja, a velocidade era diretamente proporcional à concentração do ion uranila.

De fato, a representação de $\log a/(a-x)$ contra t , em que a é a concentração inicial de $U(VI)$; x a concentração de $U(IV)$ no fim do tempo t , evidenciou que a velocidade da reação caía com a concentração de uranila tal como atesta o gráfico da figura 5. Com base na representação gráfica estabeleceu-se, para aquelas condições, a expressão da velocidade da reação como função da concentração de $U(VI)$: $V = \frac{dx}{dt} = 0,176 (a-x)$

onde t é expresso em horas.

Experiências idênticas realizadas com sistemas de maior acidez (pH = 0,9), apresentaram uma velocidade de redução constante

conforme se verifica da representação da fração reduzida \underline{f} , isto é, x/a em função do tempo (figura 6).

2. Influência do pH.

De um estudo comparativo da cinética do processo em dois níveis de acidez diferentes, podemos afirmar ser indispensável o abaixamento do pH do eluído a fim de que se adapte às condições ideais para eletrólise. Com boa aproximação, podemos prever que o pH menor que 1,5 dará condições para que o rendimento da transformação seja melhorado, fazendo com que a velocidade da redução seja constante.

Batuecas Rodrigues, operando com sistemas da ordem de 0,3 a 1,5 N em ácido sulfúrico obteve sempre variações de \underline{f} com \underline{t} do tipo da figura 6.

IV. FENÔMENO DE REOXIDAÇÃO

Uma das causas possíveis para a diminuição do rendimento da eletrólise de UO_2^{++} , seria a reoxidação do U^{+4} pelo oxigênio. Conforme trabalhos realizados por J.H.Pannel (15), não só o pH influi profundamente sobre a transformação de U(IV) a U(VI) pela aeração, como também a natureza do ácido em presença.

Com efeito, foram traçadas curvas de reoxidação, representando-se número de milimols de U(IV) oxidado contra o tempo em horas (figs. 7 e 8), das quais se pôde concluir que a reoxidação é mais intensa nos valores mais altos de pH. Um estudo comparativo, de acordo com Pannel (15), entre as reoxidações em meios sulfúrico e clorídrico, evidenciou que em alta acidez (pH menor que 1,2) o ácido clorídrico reprime mais a reoxidação que o ácido sulfúrico, enquanto que em baixa acidez (pH maior que 1,4) este reprime mais do que aquele.

14.

Sendo apreciável a transformação $U^{+4} + O_2 \rightleftharpoons UO_2^{++}$ por efeito da aeração, maiores razões teremos para atender como mais significativa aquela causada pelo próprio oxigênio que se desprende no anodo. Quando da eletrólise, visto não ser possível isolar-se o oxigênio produzido, teremos em jôgo duas transformações antagônicas: a primeira de redução eletrolítica e a segunda, de reoxidação pelo oxigênio. O rendimento total $|R|$ poderia ser expresso por $|R| = f(T) - f_1(T)$ sendo que $f(T)$ é de natureza elétrica e $f_1(T)$ depende do equilíbrio da reoxidação. No caso, como a quantidade de O_2 também depende da carga, podemos escrever:

$$|R| = f(i, T) - f_1(i, T).$$

O rendimento máximo $|R|^*$, alcançado com a anulação do fenômeno de reoxidação, será dado por

$$|R|^* = |R| \text{ quando } f_1(i, T) \longrightarrow 0$$

A fim de que se determinasse as condições ideais em que fôsse totalmente reprimida a reoxidação do U^{+4} , foi analisada a função $V_{Rox} = f(pH)$ (*) tomando os dados de Pannel relativos ao número de milimoles reoxidados depois de 1,5 horas de aeração em sistemas de

$$pH = 0,9; 1,1; 1,3 \text{ e } 1,5$$

Pelo gráfico da figura 9, obteve-se o valor de acidez para o qual a reoxidação fôsse nula, tomando-se o valor de pH quando $n^{\circ} \text{ mM} \longrightarrow 0$; dêsse modo, conclui-se que as condições ideais são definidas por pH menor que 0,3.

Por outro lado, a interdependência $V_{Rox} = pH$, estabelecida, também com base na representação gráfica da figura 9 pode ser expressa pela equação $pH = 0,31 + 0,147 n^{\circ} \text{ mM}$; levando em conta que

os valores se referem a hora e meia de aeração, teremos:

$$V_{\text{Rox}} = \frac{\text{pH} - 0,31}{0,147 \times 1,5} \rightarrow V_{\text{Rox}} = 4,54 \text{ pH} - 1,41$$

Válida para pH maiores que 0,3.

V. ANÁLISE DO RENDIMENTO

1. Eficiência da Corrente.

Conforme foi visto em II-2, o aumento da densidade de corrente não beneficia o rendimento da corrente por promover maior elevação no desprendimento do hidrogênio que na formação do ion U^{+4} . Desta forma, tentamos ajustar as condições do eletrólito no que se refere à acidez do meio, com vistas à elevação da eficiência da corrente.

De um modo geral, o abaixamento do pH aumenta a eficiência da corrente, uma vez que, como vimos, o aumento da acidez desloca o equilíbrio no sentido da redução, dando maior estabilidade ao U^{+4} . Entretanto, isto não é válido em toda faixa de variação de valores de i e de pH, visto que a cada amperagem corresponde um valor de pH em que sua eficiência é máxima, em virtude da alta concentração de H_3O^+ antecipar o desprendimento a hidrogênio.

Dai surgiu a necessidade de que fôsse estudada a variação do rendimento da corrente ρ com a própria corrente, levando em conta a interdependência ρ com o pH. Para tanto, foram determinados os valores dos rendimentos das várias correntes em eletrólise com pH = 0,95, 0,26 e acidez correspondente a $|\text{H}_3\text{O}^+| = 1,08$.

(*) V_{Rox} - velocidade de reoxidação em milimoles por hora.

Observando o gráfico da figura 10, onde representa i contra $1-f$, vemos que $i=k(1-f)$, existindo um valor de i para o qual o rendimento é ideal, isto é, aquêle para o qual a amperagem é tal que $(1-f) \longrightarrow 0$.

Estabelece-se, assim, a correspondência $f \longrightarrow 1$ $i \longrightarrow i_0$, onde i_0 é a corrente máxima que apresenta rendimento ideal, em determinado pH.

Para intensidades de corrente inferiores a i_0 , o rendimento será 100% tal como ocorreria, no caso da curva (I), para i menor que 1,3 A, que seria a faixa de variação de i a fim de manter rendimento ideal; i_0 seria então uma constante aplicável à expressão

$$i = i_0 + f(1-f)$$

A interseção da curva com o eixo dos y, tal como mostra o gráfico, é diretamente proporcional ao pH do sistema:

<u>pH</u>	<u>i_0</u>
-0,033	0,7A
0,26	1,0A
0,95	1,3A

Disto se conclui que o abaixamento do pH do eletrólito aumenta o rendimento em altas amperagens, mas reduz a faixa de valores de i , para os quais o rendimento é ideal.

2. Rendimento em Termos de Energia Consumida por Massa de Urânio IV Produzida.

Tendo em vista as variações do rendimento e da corrente i , bem como a resistência ôhmica V/i com o pH, o rendimento da redução em termos de energia consumida por massa de U^{+4} formado, está a depender de um balanço entre estas quantidades. Assim é que em

em baixas amperagens ocorre um valor de pH para o qual a eficiência da corrente é máxima. Por outro lado, convem observar que a precipitação do fluoreto, só é total quando o meio sulfúrico é de concentração inferior a 0,3N (12), eis porque não é satisfatória a acidez correspondente a $\text{pH} \approx 0,033$, não obstante nestas condições o sistema apresentar menor resistividade.

A Tabela IV mostra uma visão global da dependência do rendimento face às variações de V, i e pH focalizando a eficiência da redução para eletrólitos cujos valores do pH atribuem características marcantes, quanto às condições a que está sujeito o processo de produção de UF_4 . Tais características são apresentadas na tabela V.

TABELA IV

pH	V volts	i amperes	V_t (mg/min)	V_R (mg/min)	ρ	W/m
-0,033	3,54	1,0	74,2	71,6	0,962	2,99
	3,90	2,0	148,4	125,2	0,842	3,36
	4,40	3,0	222,6	150,0	0,674	5,28
0,26	3,6	1,0	74,2	74,2	1,00	2,92
	4,6	2,0	148,4	108,5	0,732	5,09
	5,3	3,0	222,6	145,5	0,654	6,54
0,95	4,3	1,5	111,3	95,2	0,854	4,07
	5,2	2,0	148,4	102,5	0,695	6,09
	5,7	2,5	185,5	111,8	0,607	7,64
	6,1	3,0	222,6	118,5	0,533	9,28

V_t = Velocidade de redução teórica.

V_R = Velocidade de redução prática.

Joule /mg de U^{+4} .

TABELA V

Características do meio					
Nº	$ H_3O^+ $	Resistividade	Reoxidação	Tipo de precipitação.	Eliminação de Metais
1	1,08	1*	não ocorre	incompleta	boa
2	0,55	1,8	não ocorre	completa	boa
3	0,101	2,4	ocorre	completa	boa**

* Os valores da resistividade estão referidos ao eletrólito de acidez 1,08 N tomado como valor unitário.

** A influência da acidez sobre a eliminação dos metais não se faz sentir profundamente no intervalo de $|H_3O^+|=0,101$ a $|H_3O^+|=1,08$.

Assim sendo, são ideais as condições apresentadas nesse item 2, já que são evitadas perdas por reoxidação, assegura-se precipitação máxima, além de se utilizar um eletrólito com resistividade não muito alta. Ressalta-se que estas considerações são válidas para soluções de 20g/l em U_3O_8 e 0,2 a 0,5 em sulfato de amônio.

VI. APARELHAGEM E REAGENTES.

Para fins do presente trabalho, foi construída uma célula eletrolítica de lucite, com capacidade de dois litros, contando com dispositivo para adaptação de membrana iônica.

Construiu-se, ainda, um sistema adicional para introdução contínua e controlada de eletrólito, com regulagem manométrica de escoamento.

Como catodo foi usado mercúrio PA, lavado com HNO_3 . Como anodo, placa de platina, eliminando-se dessa forma, qualquer possibilidade de corrosão. Anteriormente foram testados outros materiais, realizando-se, principalmente, experimentos com anodos de chumbo, que, entretanto, após algumas horas de operação se recobriam de uma camada de óxido, aumentando a resistência do sistema.

Como eletrólito foi utilizada solução de uranila obtida na Usina Pilôto da Divisão de Radioquímica do IEA, de concentração 20-30g/l em U_3O_8 e 0,2 a 0,5 M em sulfato de amônio.

As titulações do ion uranoso foram feitas volumetricamente com permanganato de potássio 0,01 N.

VII. CONCLUSÕES.

1. O processo eletrolítico se apresenta como conveniente para a

X

20.

redução de urânio VI a urânio IV, nos casos em que se trate com material de partida de alto grau de pureza, tanto por dispensar a adição de outras substâncias, como por promover descontaminação do produto em relação a elementos capazes de se amalgamarem no catodo.

2. Operando-se com eletrólito de 20 a 25g/l de U_3O_8 e 0,2 a 0,5 M em sulfato de amônio e ajustando-se o pH ao redor de 0,25 consegue-se uma eficiência de corrente de 90% para densidade de corrente de 1,2 A/dm² em relação ao catodo.
3. Sistemas com pH menor que 0,3 permitem velocidade de redução constante, qualquer que seja a concentração de U^{+4} do eletrólito, e reprimem totalmente a reoxidação do urânio IV por efeito do oxigênio gasoso.
4. Nestas condições, obtém-se solução de sulfato de urânio e pode precipitar, a frio UNH_4F_5 anidro, com boas características de filtrabilidade, por adição de ácido fluorídrico.

BIBLIOGRAFIA

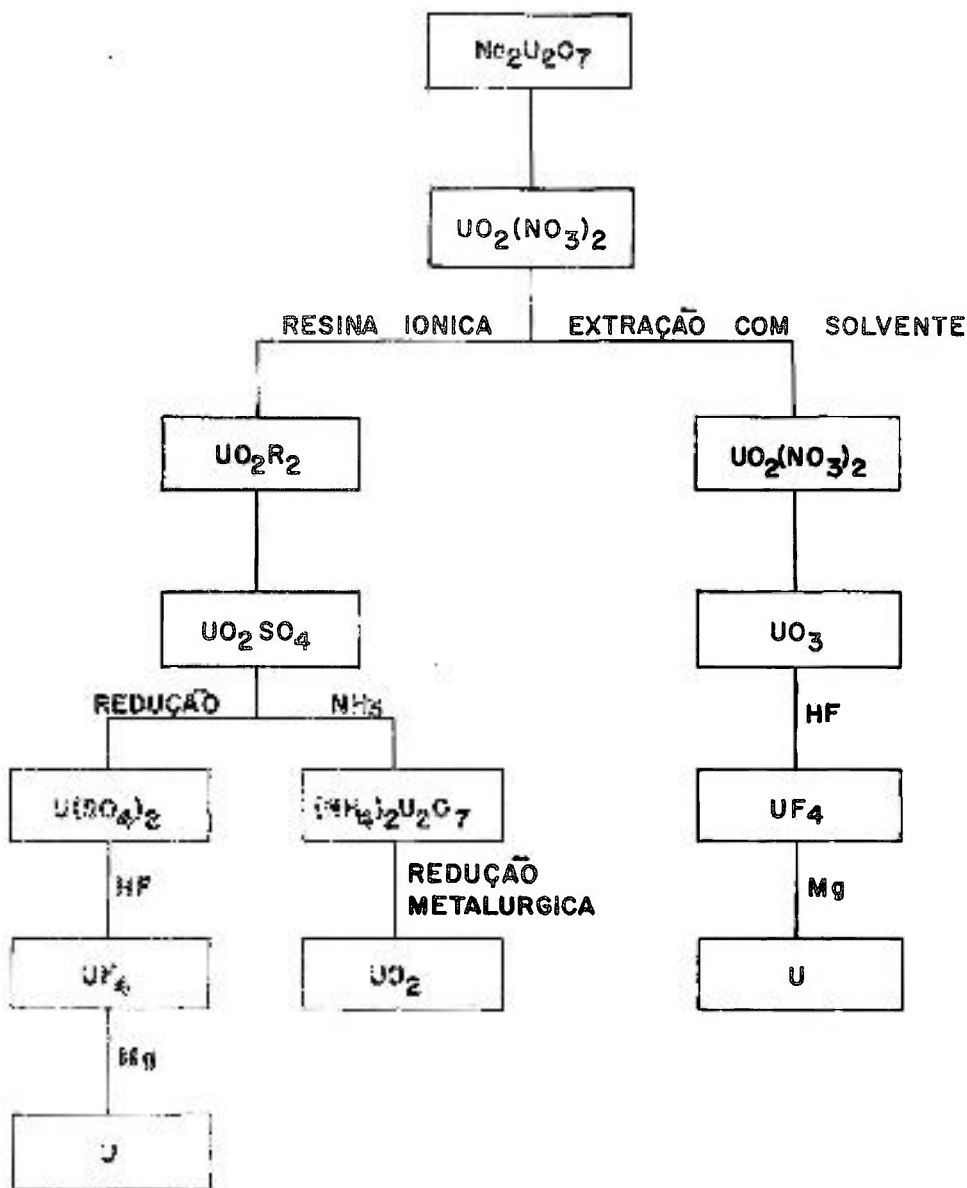
1. H.J.Creighton - "Electrochemistry", cap.XI, 4ª ed., (1948).
2. B.E.Conway, J.O' M.Bockis e B.Bocvreek - "Effects of Alkaloids on the Rate of Hydrogen Evaluation at Mercury and Other Cathods", Inter.Conn. of Electr.Thermod.and Kinetic(1955).
3. C.F.Purtton e S.H.Maron - "Fundamental Principles of Physical Chemistry", 4ª ed., (1955).
4. I.M.Kolthoff e E.B.Sandell "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 3ª ed., (1955).
5. W.W.Scott "Standard Methods of Chemical Analysis", 5ªed.(1955).
6. C.C.Casto "Electrolytic Separation Methods", Analytical Chemistry of the Manhattan Project, pág.511, (1950).

7. Y.Ymai "Recent Technical Developments in the Uranium Refining in Japan" (1960).
8. J.J.Katz e E.Rabinowitch. "The Chemistry of Uranium", pág. 355-357.
9. A.Cacciari e R. de Leone, C.Fizzotti e M.Cabaglio. "Preparation of Pure Uranium Metal at CNRN", Genebra (1958).
10. J.Gurney, T.W.Bartlett, E.D.Marshall e R.H.Lafferty, Jr."The Use of the High Current Mercury Cathod in Uranium Determination" USAEC (1954).
11. I.R.Higgins, J.T.Roberts e C.W.Hancher, Ind.Eng.Chem., Parte I - março (1958).
12. T.B.Rodriguez, M.L.Scena, F.de la Cruz e R.F.Cellini. Second Unit.Nat.Int.Conf.Genebra, vol.4, pág.73 (1958).
13. I.R.Higgins, W.J.Neill e L.E.McNeese. Second Unit.Nat.Int.Conf. Genebra, vol.4, pág. 113 (1958).
14. W.W.Schulz, E.W.Neavar, J.L.Carroll e R.E.B , Second Unit.Nat. Int.Conf.Genebra, vol.4, pág.107.
15. J.H.Pannel. "Oxidation of Uranous Solutions" (1950).

AGRADECIMENTOS.

O autor agradece ao prof. Fausto W.Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica do IEA, pela orientação e pelas várias discussões relativas a este trabalho.

FIGURA I



ESQUEMA DAS PRINCIPAIS LINHAS DE TRABALHO PARA
OBTENÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS DE URANIO

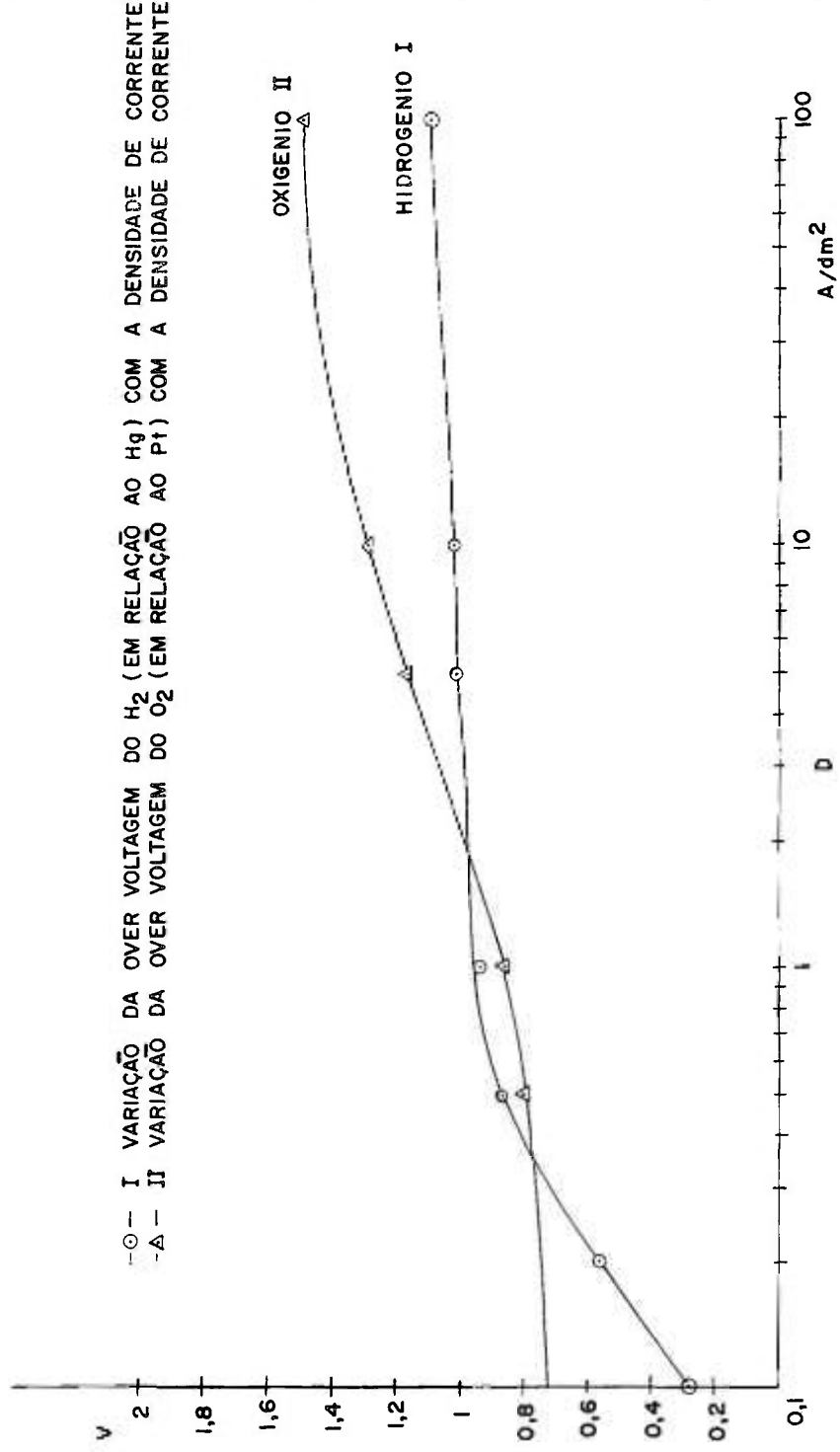


FIG. 2

CURVAS DE VARIACÃO DO EXCESSO DE VOLTAGEM DO H₂/Hg E O₂/Pt COM A DENSIDADE DE CORRENTE

ANALISE DA VARIAÇÃO DE V/I COM V EM DIVERSOS

"ELETROLITO 20 g/l EM U_3O_8 "

pH

$(H_3O^+) = 1,08$

pH = 0,95

pH = 0,26

I

III

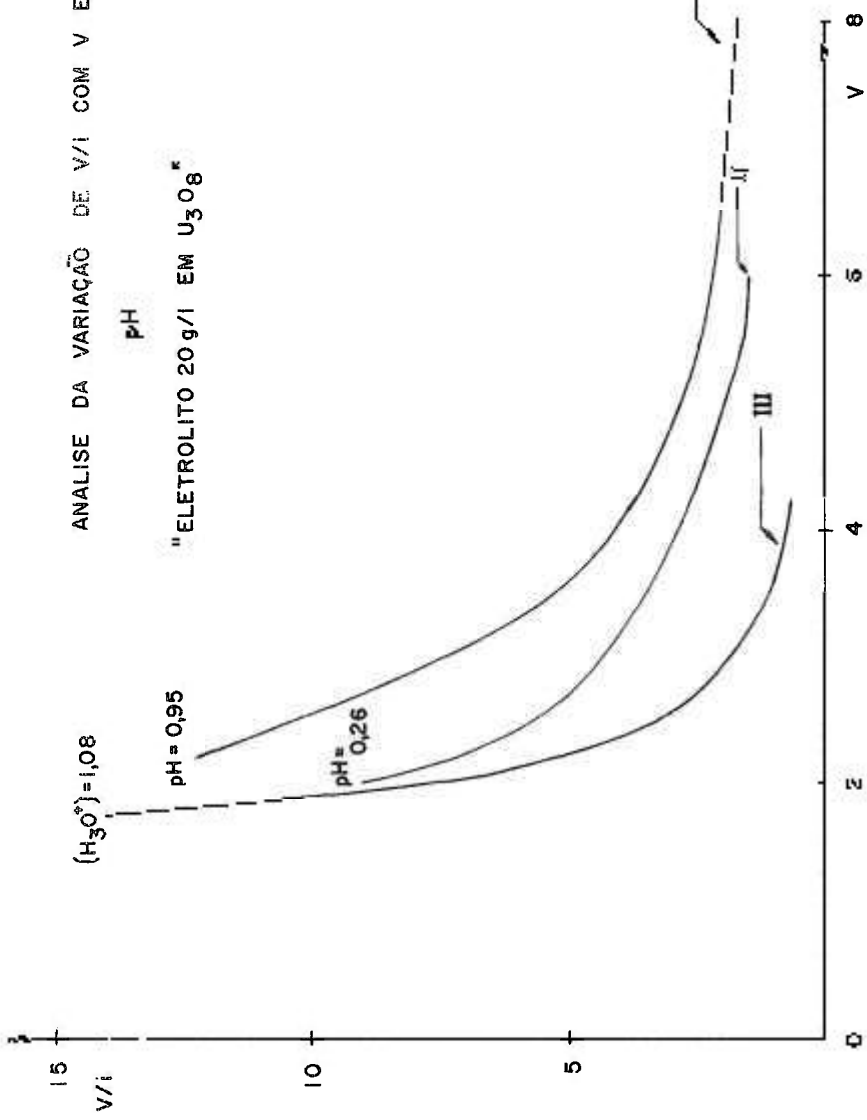


FIG. 3

VARIAÇÃO DE V/I EM FUNÇÃO DE V

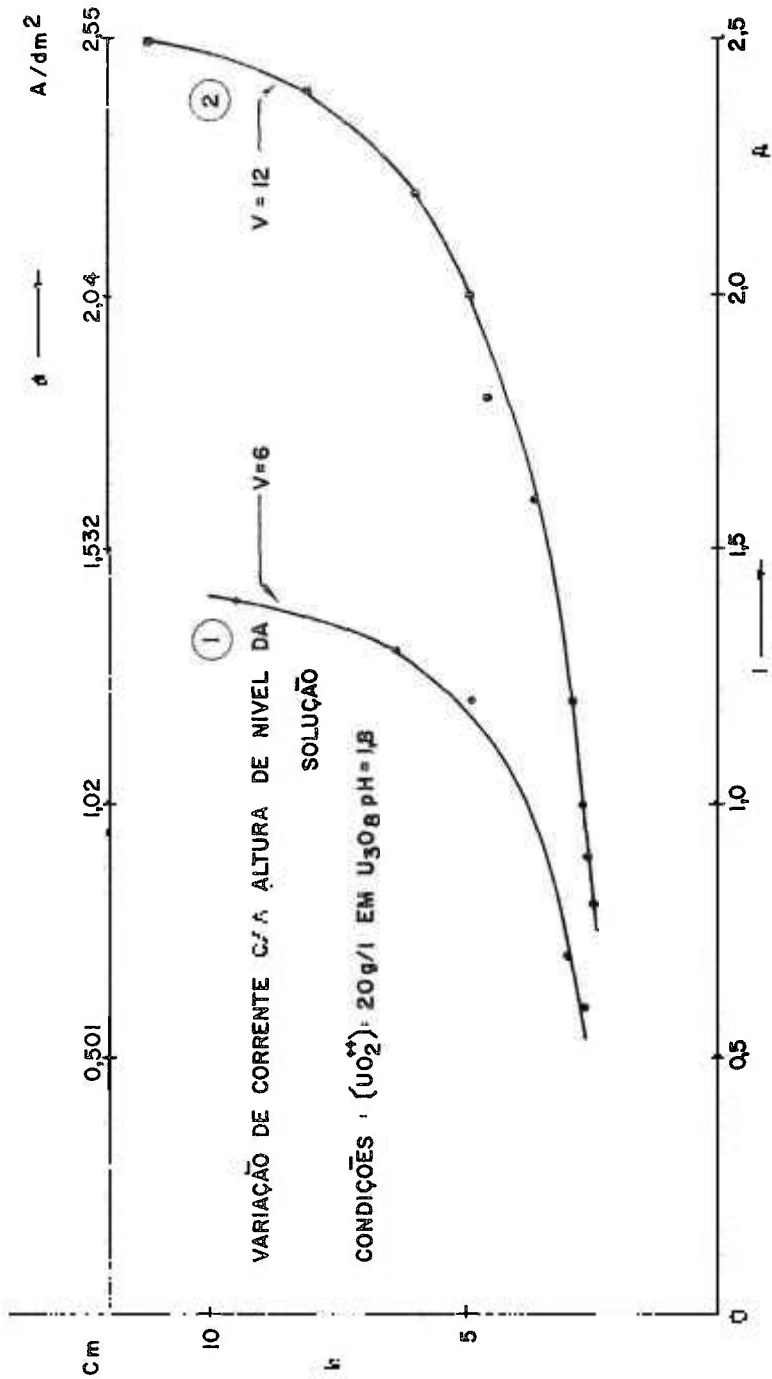


FIG. 4

VARIAÇÃO DA CORRENTE ELETRICA COM A ALTURA DE NIVEL DA SOLUÇÃO

1
9
8
7
6
5
4
3
2
1

CONDIÇÕES -- $S_c/S_a = 3,9$ $i = 2,2 A$ $d = 2,25 A/dm^2$ $pH = 2$

$$\log \frac{a}{a-x} = kt$$

$h = 3,7 \text{ cm}$

$$\frac{a}{a-x}$$

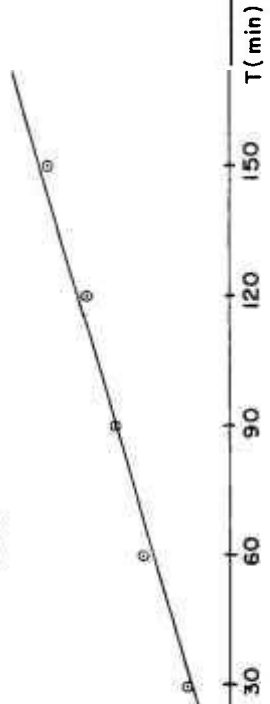


FIG. 5

CINETICA

VARIAÇÃO $\log \frac{a}{a-x}$ EM FUNÇÃO DO TEMPO

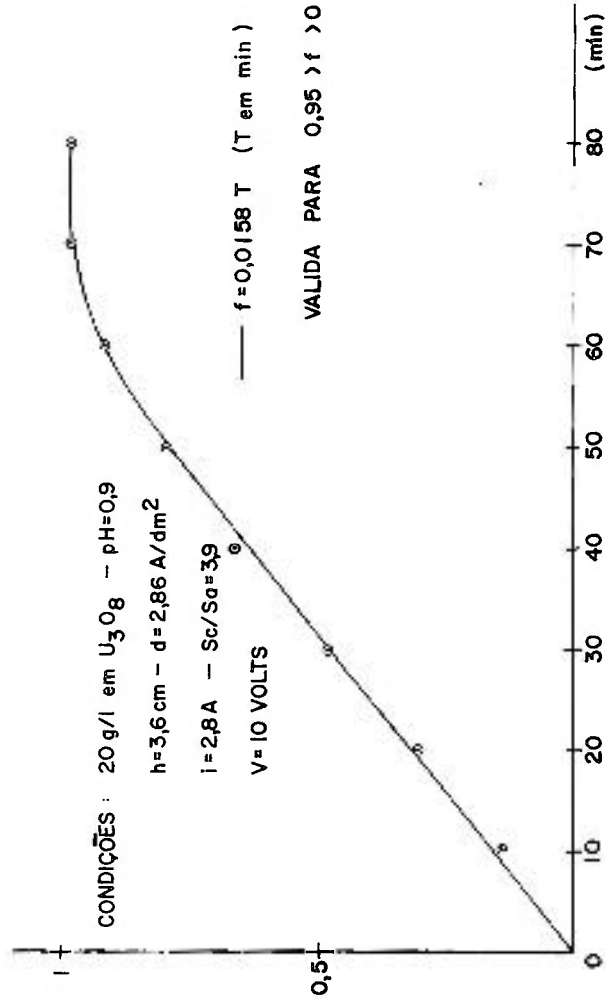


FIG. 6

VARIAÇÃO DE FRAÇÃO REDUZIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO

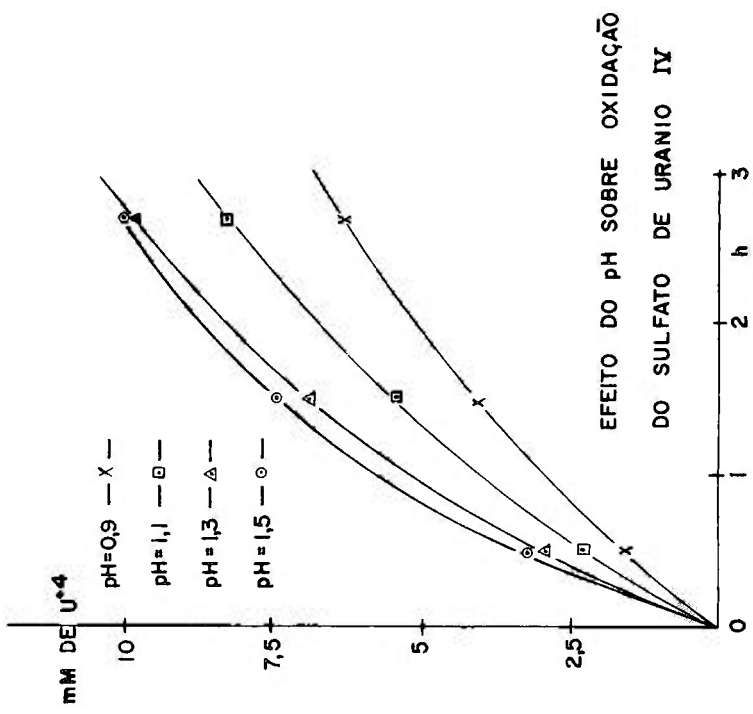


FIG. 7

EFEITO DA AERAÇÃO EM MEIO SULFURICO

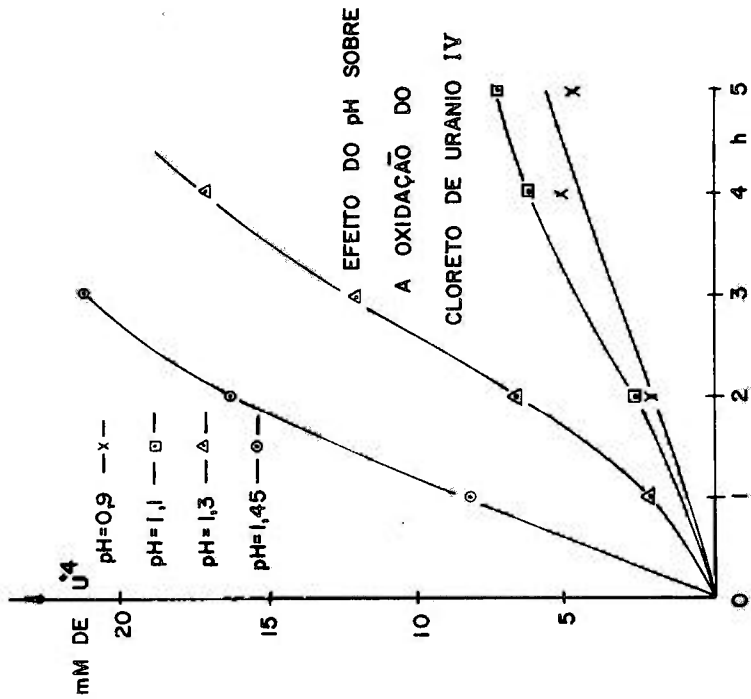


FIG. 8

EFEITO DA AERAÇÃO EM MEIO CLORIDRICO

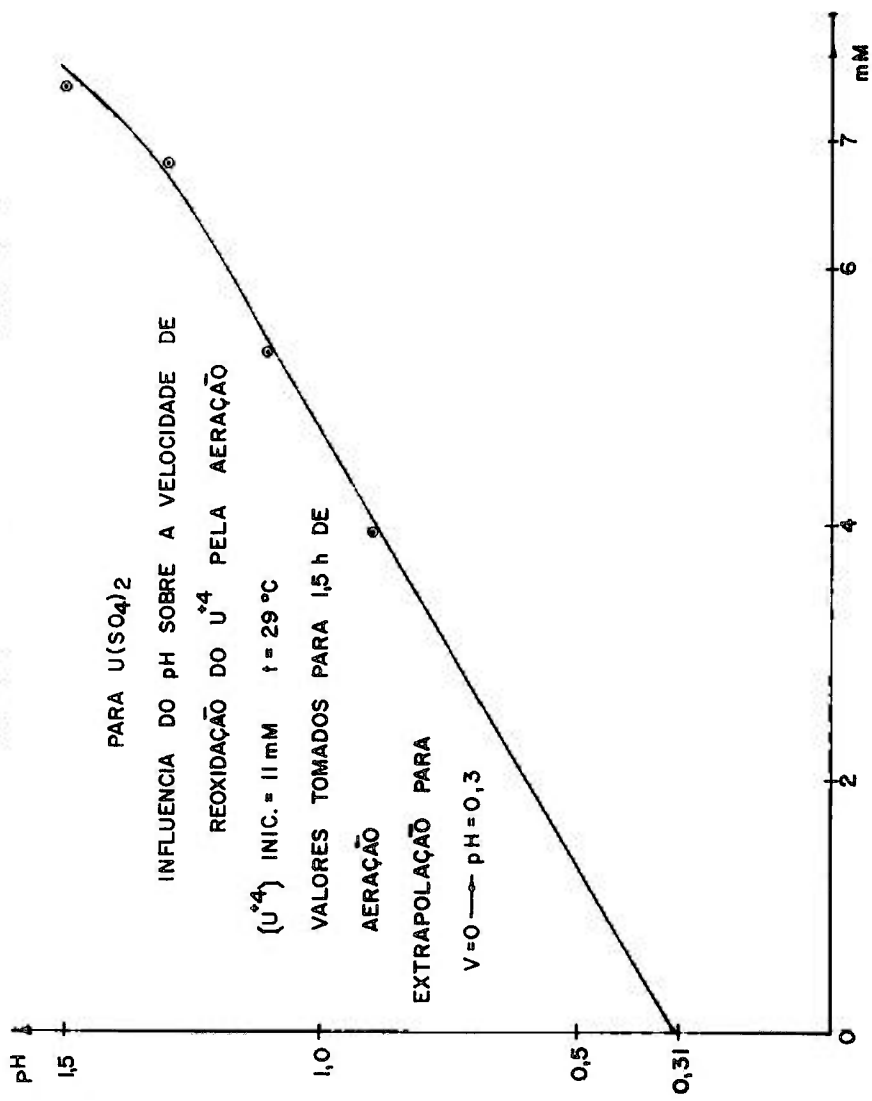


FIG. 9

EXTRAPOLAÇÃO DE pH EM $V_{ROX}=0$

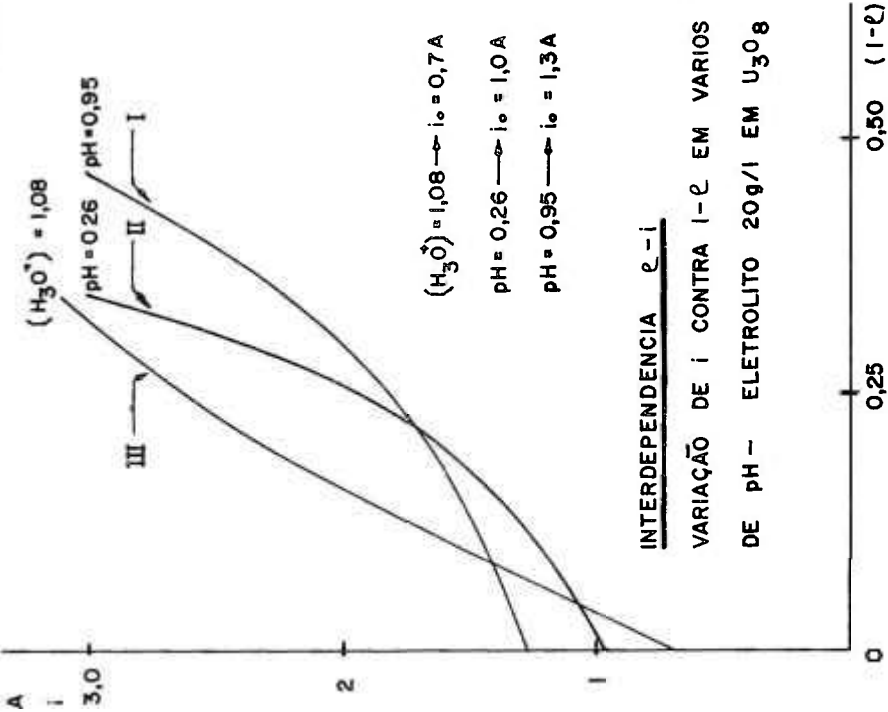


FIG. 10

VARIACÃO DO RENDIMENTO DE CORRENTE EM VARIOS pH