

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

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE DIURANATO DE AMÔNIO E
TRIÓXIDO DE URÂNIO POR TERMOGRAVIMETRIA E
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

JOSÉ MAIA DANTAS

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

**São Paulo
1983**

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

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE DIURANATO DE AMÔNIO E
TRIÓXIDO DE URÂNIO POR TERMOGRAVIMETRIA E
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

José Maia Dantas

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
COPPE

À Beth
Ao José Guilherme
Aos meus pais e irmãos

AGRADECIMENTOS

O autor deseja expressar sua gratidão a todos aqueles que, diretamente ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho. Em especial, agradeço:

- Dr. Alcídio Abrão, orientador desta dissertação, pela orientação segura, pelos esclarecimentos, pelos ensinamentos, pelo apoio, pela dedicação e pela amizade demonstrada durante a execução deste trabalho;

- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e, em particular, ao Departamento de Engenharia Química, em cujos laboratórios me foi dada a oportunidade de realizar o trabalho experimental;

- Dra. Ludmila Federgrün e sua equipe do Laboratório Analítico, pela contribuição concedida;

- Dra. Laura Tognoli Atalla, responsável pelo Laboratório de Análises Instrumentais, pela colaboração e compreensão;

- Integrantes da Comissão de Pós-Graduação, da Divisão de Informação e Documentação Científica;

- Colegas do Departamento de Engenharia Química, pela cooperação e companheirismo.

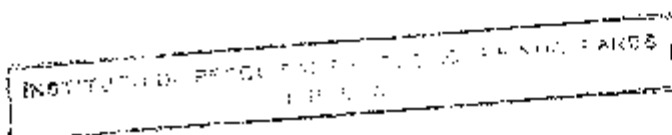
ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE DIURANATO DE AMÔNIO E TRIÓXIDO DE URÂNIO POR TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

JOSE MAIA DANTAS

R E S U M O

O comportamento térmico de diuranatos de amônio e trióxido de urânio, produzidos no Departamento de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, foi estudado por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados iniciais confirmaram os dados da literatura, constatando-se a influência da variação dos parâmetros de precipitação e secagem sobre o comportamento térmico destes compostos.

Em estudos posteriores verificou-se que o tempo de envelhecimento dos diuranatos de amônio é muito importante e foi considerado na avaliação da influência dos parâmetros de precipitação e secagem sobre o comportamento térmico destes compostos.



A caracterização dos compostos foi realizada por meio das razões molares entre seus constituintes e respectivos óxidos resultantes da termodecomposição.

A interpretação das curvas TG e DTG permitiu identificar, para cada amostra, as temperaturas de eliminação de água (livre e de cristalização), evolução e oxidação de amônia, decomposição do nitrato de amônio ocluído e perda de oxigênio, bem como as fases intermediárias e a estabilidade térmica, fatos estes confirmados pelas curvas DSC. Os processos endotérmico e exotérmico correspondentes foram assinalados nas curvas DSC.

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

STUDY AND CHARACTERIZATION OF AMMONIUM DIURANATE AND URANIUM
TRIOXIDE BY THERMOGRAVIMETRY AND DIFFERENTIAL SCANNING
CALORIMETRY.

JOSE MAIA DANTAS

A B S T R A C T

Thermogravimetry (TG), Differential Thermogravimetry (DTG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were used to characterize the thermal behavior of ammonium diuranate (ADU) and uranium trioxide (UO_3) produced at IPEN'S Chemical Engineering Department.

Preliminary studies showed that there is an influence of the precipitation and drying parameters on the thermal behavior of these compounds in agreement with the results available from the literature. Further studies showed that, for the ADU powder, the precipitation and drying parameters are strongly influenced by ageing time.

Compounds characterization was done using the molar ratios among the compounds and the oxides resulting from thermal decomposition.

The TG and DTG curves registered for each

sample were used for the determination of the following temperatures :

- temperature of water evolution (free and crystallized water);
- ammonia evolution and oxidation temperature;
- occluded ammonium nitrate decomposition temperature and
- oxygen release temperature.

The intermediate phases and their thermal stabilities were also identified by TG and DTG and confirmed by DSC curves, DSC curves showed also the exothermic and endothermic behavior of the processes involved.

Finally, the great amount of data collected in this study can be handed as a guide by the professionals responsible for the operation of ADU, UO_3 and UF_4 pilot plants.

S U M Á R I O

Pág.

RESUMO

ABSTRACT

I.*	INTRODUÇÃO	1
. I.2	- Objetivo	2
I.3	- Estudos realizados	3
* I.4	- Conceitos e considerações gerais sobre as técnicas termoanalíticas	4
• I.4.1	- Introdução	4
I.4.2	- Revisão bibliográfica	8
• I.4.3	- Características das curvas ter <u>m</u> moanalíticas	10
I.4.4	- Medida de temperatura em análi <u>s</u> se térmica	13
• I.4.4.1	- Termopares	14
I.4.5	- Fontes de erros em termogravi <u>m</u> metria e análise térmica dife <u>r</u> rencial	15
* I.4.6	- Comparação entre termogravime <u>m</u> tria e termogravimetria deriva <u>d</u> da	18
* I.4.7	- Comparação entre análise térmi <u>c</u> a diferencial e calorimetria exploratória diferencial	20

S U M Á R I O

Pág.

RESUMO

ABSTRACT

I.*	INTRODUÇÃO	1
. I.2	- Objetivo	2
I.3	- Estudos realizados	3
* I.4	- Conceitos e considerações gerais sobre as técnicas termoanalíticas	4
• I.4.1	- Introdução	4
I.4.2	- Revisão bibliográfica	8
• I.4.3	- Características das curvas ter- moanalíticas	10
I.4.4	- Medida de temperatura em análi- se térmica	13
• I.4.4.1	- Termopares	14
I.4.5	- Fontes de erros em termogravi- metria e análise térmica dife- rencial	15
* I.4.6	- Comparação entre termogravime- tria e termogravimetria deriva- da	18
* I.4.7	- Comparação entre análise térmi- ca diferencial e calorimetria exploratória diferencial	20

I.4.8 - Aplicação da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória dife- rencial	26
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
II.1 - Preparação, composição e estrutura de diuranato de amônio	29
II.2 - Preparação de UO_3	37
II.2.1 - Decomposição térmica de nítra- to de uranilo	38
II.2.2 - Decomposição térmica do peróxido de urânio	39
II.2.3 - Decomposição térmica do tricar- bonato de uranilo e amônio	39
II.2.4 - Decomposição térmica do diurana- to de amônio	40
II.3 - Decomposição de compostos de urânio por técnicas termoanalíticas	40
II.3.1 - Decomposição térmica de diurana- tos de amônio	41
II.3.1.1 - Decomposição térmica do DUA ao ar	44
II.3.1.2 - Decomposição térmica do DUA em atmosfera inerte	46
II.4 - Influência das propriedades do DUA e UO_3 sobre as características do UO_2	47

	Pág.
III. PARTE EXPERIMENTAL	50
III.1 - Equipamentos	50
III.1.1 - Especificações dos módulos de análise térmica	50
III.1.1.1 - Módulo central	50
III.1.1.2 - Célula base	53
III.1.1.3 - Célula de calorimetria explo- ratória diferencial	54
III.1.1.4 - Célula de análise térmica di- ferencial (500°C)	56
III.1.1.5 - Analisador termogravimétrico.	57
III.2 - Materiais	52
III.3 - Comportamento térmico	63
III.3.1 - Variação de cor dos diuranatos de amônio e trióxido de urânio durante o aquecimento	63
III.3.2 - Influência da etapa de secagem so- bre o comportamento térmico do diuranato de amônio	65
III.3.3 - Decomposição térmica de diurana- tos de amônio envelhecidos	66
III.4 - Caracterização dos diuranatos de amô- nio e trióxidos de urânio	67
III.4.1 - Curvas termogravimétricas e ter- mogravimétricas derivadas	67
III.4.2 - Curvas calorimétricas explorató- rias diferenciais	68

	Pág.
III.5 - Procedimentos analíticos	69
III.5.1 - Determinação de urânio	69
III.5.2 - Determinação do teor de amônia..	70
III.5.3 - Determinação de íons nitrato ...	70
III.5.4 - Determinação do teor de água ...	70
III.5.5 - Determinação das razões molares NH_4^+/U , NO_3^-/U e $\text{H}_2\text{O}/\text{U}$	71
III.5.6 - Determinação da razão O/U no re- síduo de calcinação dos compos- tos	71
III.5.7 - Determinação da densidade	72
III.5.8 - Determinação da superfície es- pecífica	72
IV - RESULTADOS	73
IV.1 - Experimentos preliminares	73
IV.1.1 - Quantidade de amostra	73
IV.1.2 - Tamanho do grão	74
IV.1.3 - Variação de cor durante o aqueci- mento dos diuranatos de amônio ao ar	74
IV.1.4 - Estudo comparativo do comportamen- to térmico de quatro tipos de diu- ranato de amônio envelhecidos...	76
IV.2 - Estudo da influência dos parâmetros de secagem sobre o comportamento térmico dos diuranatos de amônio	83

	Pág.
IV.2.1 - Secagem no módulo de termogravimetria e decomposição dos diuranatos maciços	83
IV.2.2 - Secagem em estufa e decomposição térmica dos compostos pulverizados	92
IV.3 - Estudo da influência do tempo de envelhecimento dos diuranatos de amônio sobre o comportamento térmico	102
IV.4 - Estudo da influência da atmosfera na decomposição dos diuranatos de amônio.	110
IV.5 - Influência do teor de nitrato de amônio sobre o comportamento térmico dos diuranatos	118
IV.6 - Caracterização dos diuranatos de amônio	126
IV.6.1 - Curvas termogravimétricas e termogravimétricas derivadas	126
IV.6.2 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial	127
IV.7 - Caracterização do trióxido de urânio..	140
IV.7.1 - Curvas termogravimétricas e termogravimétricas derivadas	140
IV.7.2 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial	140
IV.8 - Dados analíticos	147

V - Discussão e Conclusões	155
V.1 - Efeito da secagem sobre o comportamento têrmico e composição do diuranato de amô- nio	155
V.2 - Efeito da calcinação sobre o comportamen- to têrmico e composição do trióxido de urânio	158
V.3 - Efeito do tempo de envelhecimento sobre o comportamento têrmico do diuranato de amônio	160
V.4 - Efeito do nitrato na decomposição têrmi- ca do diuranato de amônio	160
V.5 - Mecanismo geral da decomposição têrmica dos diuranatos de amônio	163
V.6 - Conclusão geral	172
Apêndice 1 - Cálculo do teor de urânio em óxidos de urânio por termogravimetria	176
Apêndice 2 - Resultados da decomposição têrmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, seca- dos a 75°C e 150°C por 1440, 2880 e 4320 minutos	182
Apêndice 3 - Resultados da decomposição têrmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, seca- dos a 75°C por 2880 minutos e a 150°C por 4320 minutos (2-C) e 2880 minutos (3-C e 12-C)	197
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	204

I. INTRODUÇÃO

O interesse no estudo do diuranato de amônio (DUA) e trióxido de urânio (UO_3) se prende, principalmente, ao fato de estes compostos serem utilizados na produção sequencial 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.

A produção destes compostos, no Departamento de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, é controlada em termos do teor de água livre total, teor de urânio e óxidos totais, teor de impurezas metálicas, densidade, superfície específica e tamanho médio de partículas. O tempo consumido na execução e interpretação dos dados obtidos destes procedimentos analíticos, tendo em vista a avaliação das propriedades e características de cada composto, é grande e constitui-se num problema para o processamento do urânio, uma vez que, o bom andamento das fases subsequentes à obtenção do DUA refletem, de certo modo, as condições de origem de sua preparação (33).

Indiferente ao sistema de produção (contínuo ou descontínuo), do ponto de vista tecnológico, o interesse principal concentra-se na reprodutibilidade durante a produção do DUA, com o objetivo de obter-se UO_2 ou UF_4 com características inalteradas. Assim, é necessário caracterizá-lo

(DUA) por um método simples e rápido.

As técnicas termoanalíticas, além da simplicidade e rapidez de caracterização, apresentam a vantagem de indicar com exatidão as temperaturas de eliminação de água (livre e de cristalização), da decomposição do nitrato de amônio ocluído, de decomposição térmica, de transformação do UO_3 em U_3O_8 , de determinar o teor de óxidos de urânio no DUA, bem como mostrar os correspondentes processos endotérmicos e exotérmicos ocorridos. São úteis, também, para se determinar a temperatura ótima de secagem do DUA e conhecer a reação de oxído-redução da amônia retida pelo óxido intermediário. Desse modo, estas técnicas proporcionam um meio valioso para o estudo das reações, caracterização e estabelecimento do mecanismo e estequiometria da decomposição térmica do DUA e UO_3 , tendo em vista o uso destes compostos na produção do UO_2 e UF_4 .

1.2. OBJETIVO

O objetivo principal do presente trabalho consistiu em conhecer a natureza geral da decomposição térmica do diuranato de amônio e trióxido de urânio, produzidos nas unidades piloto do DEQ-IPEN, até a fase U_3O_8 , por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Paralelamente, estabelecer uma correlação entre os dados da termod decomposição com os valores dos parâmetros de precipitação e secagem do diuranato de amônio.

I.3. ESTUDOS REALIZADOS

Os estudos descritos neste trabalho se referem às características da decomposição térmica de pós de diuranato de amônio e trióxido de urânio, produzidos nas unidades piloto do DEQ-IPEN. Foi estudada a decomposição térmica desses compostos em atmosfera comum (ar) e nitrogênio seco.

Os resultados de experimentos iniciais, com compostos envelhecidos em ambiente de laboratório, são apresentados no Capítulo IV. Nestes experimentos verificou-se algumas dúvidas acerca da influência dos parâmetros de precipitação e secagem, sobre as características térmicas presentes nas curvas termoanalíticas desses diuranatos de amônio. Compostos novos foram então utilizados no estudo da influência dos parâmetros de preparação e do tempo de envelhecimento do DUA sobre o seu comportamento térmico. Em experimentos posteriores, apresentados também no Capítulo IV, foram feitas observações a respeito da variação da cor dos compostos em função do aquecimento.

De acordo com os objetivos, foram estudados preferencialmente, os compostos produzidos diretamente nas unidades piloto do DEQ-IPEN, nas condições usuais, descritas no Capítulo III. Na sua maioria, as amostras selecionadas foram precipitadas em pH acima de 7,0, portanto, produzidas em excesso de amônia.

O conhecimento do comportamento térmico de vá-

rios diuranatos produzidos sob condições determinadas possibilitou a obtenção de importantes informações acerca da composição e características térmicas desses compostos. Foi dada ênfase especial aos parâmetros de precipitação e secagem e a sua influência sobre os teores de amônia e nitrato ocultos nos sólidos, bem como sobre o comportamento térmico do trióxido de urânio.

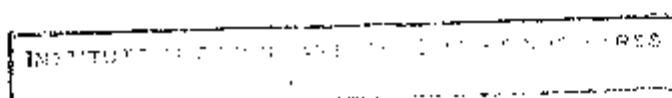
A caracterização dos compostos foi realizada pela associação dos resultados termoanalíticos com os dados analíticos, referentes aos teores de urânio, amônia e nitrato, obtidos por técnicas volumétricas e pela espectrofotometria de absorção molecular.

Faz parte desse trabalho uma revisão do grande número de publicações que tratam da química dos compostos de urânio, em especial, diuranato de amônio e trióxido de urânio, pelo uso das técnicas termoanalíticas.

I.4. CONCEITOS E CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

I.4.1. Introdução

Algumas considerações teóricas serão feitas ,



relativas somente às técnicas termoanalíticas que, no presente trabalho, foram posteriormente utilizadas na prática. Desse modo, as técnicas consideradas serão: a termogravimetria, a termogravimetria derivada, análise térmica diferencial e a calorimetria exploratória diferencial.

As informações descritas a seguir estão de acordo com a revisão da nomenclatura em análise térmica, condensada por IONASHIRO e GIOLITO ⁽³⁹⁾ em 1980.

* As técnicas termoanalíticas são aquelas que envolvem a medição de uma propriedade física de substâncias ou materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura. Em princípio têm um procedimento comum de operação que consiste em submeter a amostra a um aquecimento ou resfriamento segundo um programa pré-determinado, enquanto se registra alguma propriedade da amostra como uma função da temperatura. O registro obtido é a curva termoanalítica.

Entre as técnicas termoanalíticas destacam-se, atualmente, pelas numerosas aplicações nos mais variados campos científicos e tecnológicos, a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). A Tabela I.1 relaciona estas técnicas, o parâmetro registrado, a instrumentação usada e a curva termoanalítica típica.

A termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa de uma substância e/ou de seu(s) produto(s) de reação é medida em função da temperatura, enquanto a subs

tância é submetida a uma programação controlada de temperatura. A curva correspondente, de perda ou ganho de massa em função da temperatura, é denominada curva termogravimétrica ou simplesmente curva TG.

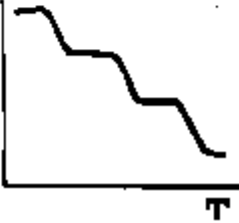
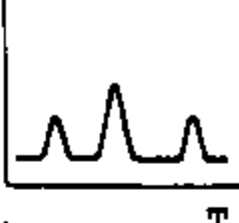
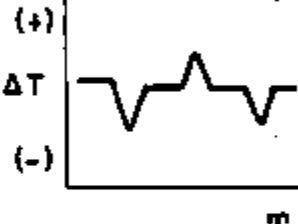

A análise térmica diferencial é uma técnica que consiste em registrar a diferença de temperatura entre uma substância e/ou de seu(s) produto(s) de reação e um material de referência em função da temperatura, enquanto as duas substâncias são submetidas a uma programação controlada de temperatura. O gráfico obtido é denominado curva térmica diferencial ou curva DTA.

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e/ou seu(s) produto(s) de reação e a um material de referência em função da temperatura, enquanto os dois materiais são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O registro é a curva calorimétrica exploratória diferencial ou curva DSC.

A caracterização térmica de uma substância, aquecida a temperaturas elevadas, por meio dessas técnicas pode fornecer informações a respeito da cinética e variações de entalpia de reação de decomposição, composição química de produtos intermediários e resíduos, estabilidade térmica, temperaturas de transições de fase e calores de reação.

As informações obtidas por estas técnicas,

TABELA I.1 - TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS USADAS NESTE TRABALHO E SUAS CARACTERÍSTICAS

TÉCNICA	PARÂMETRO MEDIDO	INSTRUMENTO	REGISTRO TÍPICO
TERMOGRAVIMETRIA (TG)	MASSA	TERMOBALANÇA	MASSA 
TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	dm/dt	TERMOBALANÇA	dm/dt 
ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	$\Delta T (T_a - T_r)$	SISTEMA DTA	ΔT 
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	FLUXO DE CALOR $\frac{dQ}{dt}$	CALORÍMETRO	dQ/dt 

T = TEMPERATURA

T_a = TEMPERATURA DA AMOSTRA

T_r = TEMPERATURA DO MATERIAL INERTE USADO COMO REFERÊNCIA

Q = CALOR

quando associadas com aquelas resultantes da difração de raios-X, análise óptica e química dos resíduos e gases produzidos, fornecem uma avaliação quantitativa das reações no estado sólido. \triangle

I.4.2. Revisão Bibliográfica

A representação gráfica da influência de variações de temperatura sobre as propriedades térmicas dos materiais tem sido estudada por vários métodos desde o século XIX (22). Entretanto, somente alguns desses métodos se desenvolveram e obtiveram ampla aplicação nos campos científicos e tecnológicos nos últimos trinta anos.

A análise térmica diferencial, DTA, é sem dúvida o método termoanalítico mais utilizado. Seu princípio foi estabelecido por Le CHATELIER⁽¹³⁾, no século passado, por meio de um trabalho sobre a caracterização de argilas e minerais.

A termogravimetria, TG, foi introduzida no início deste século, quando foi possível a obtenção do registro contínuo da variação de massa em função da temperatura com os trabalhos de NERNST e RIESENFELD^(22, 14) e com a construção da primeira termobalança por HONDA⁽²³⁾. Da mesma maneira como ocorreu com a análise térmica diferencial, por muito tempo ignorada pelos químicos, mas indispensável aos trabalhos dos mineralogistas e ceramistas na identificação

de minerais e argilas, houve um longo intervalo de tempo até que a termogravimetria fosse aplicada na resolução de problemas analíticos. Apesar dos esforços e trabalhos produzidos por pesquisadores, das escolas japonesa e francesa de termogravimetria⁽³⁶⁾, no estudo da decomposição térmica de compostos inorgânicos naturais e de inúmeros precipitados, somente em 1947, DUVAL⁽²³⁾ introduziu, de modo sistemático, suas aplicações no campo da análise gravimétrica inorgânica.

A termogravimetria derivada, DTG, teve seu início em 1934⁽⁵³⁾, por meio de medidas e registro manuais, posteriormente, aperfeiçoada por ERDEY⁽²⁷⁾ em 1954, apresentando curvas TG, muito semelhantes às curvas DTA, com picos sequenciais ou sobrepostos correspondentes à velocidade de variação de massa da amostra em função de tempo ou da temperatura.

Dos métodos termoanalíticos, a calorimetria exploratória diferencial, DSC, é o mais recente, desenvolvido pela Perkin Elmer Corporation e descrito pela primeira vez em 1964 por WATSON e colab.⁽⁸¹⁾.

Os métodos de análise térmica têm sido amplamente aceitos na química analítica, inorgânica, orgânica e outras áreas de pesquisa nos últimos 25 anos. Por meio de encontros e simpósios, as três Sociedades de interesse comum neste campo de trabalho, a North American Thermal Analysis Society (NATAS), a International Confederation of Thermal Analysis (ICTA) e a Society of Calorimetry Analysis, promovem a discussão e as aplicações das técnicas de análise térmica.

O progresso nessa área de pesquisa recebeu contribuição preponderante pela centralização de publicações em três periódicos especializados e reconhecidos, o Journal of Thermal Analysis (1969), Thermochimica Acta (1970) e Thermal Analysis Abstracts (1972).

I.4.3. Características das curvas termoanalíticas

As seguintes características podem ser identificadas na Figura I.1., que mostra uma curva termogravimétrica (a), uma curva termogravimétrica derivada (a) e uma curva de análise térmica diferencial (b) representativas de um processo que ocorre em uma única etapa, de acordo com COATS e REDFERN⁽¹⁴⁾, IONASHIRO e GIOLITO⁽³⁹⁾, NEWKIRK e SIMONS⁽⁵⁴⁾:

Figura I.1.a: O patamar AB é a parte da curva TG onde a massa é essencialmente constante. O segmento A'B', equivalente ao patamar AB da curva TG, é a parte da curva DTG onde a velocidade de variação de massa é igual a zero.

A temperatura inicial, T_i - B na curva TG, é a temperatura (nas escalas Celsius ou Kelvin) na qual as variações acumuladas de massa totalizam o valor que a balança é capaz de detectar.

B' na curva DTG, é a temperatura (nas esca-

las Celsius ou Kelvin) na qual a velocidade de variação de massa apresenta um valor diferente de zero, que a balança é capaz de detectar.

A temperatura final, $T_f - C$ na curva TG, é a temperatura (nas escalas Celsius ou Kelvin) na qual as variações acumuladas de massa atingem valor máximo.

C' na curva DTG, é a temperatura (nas escalas Celsius ou Kelvin) na qual a velocidade de variação de massa atinge valor zero.

A temperatura do pico, T_p na curva DTG, é a temperatura (nas escalas Celsius ou Kelvin) na qual a velocidade de variação de massa atinge valor máximo. Na curva TG, T_p pode ser caracterizada como sendo a temperatura de inclinação máxima da inflexão BC .

O intervalo de reação é a diferença de temperatura entre T_f (C ou C') e T_i (B ou B'), definidos acima.

Figura 1.1.b: A linha base, AB e DE , corresponde à porção ou porções da curva DTA, nas quais ΔT é aproximadamente zero.

Um pico, BCD , é a porção da curva DTA que se afasta da linha base, e, posteriormente, retorna à mesma.

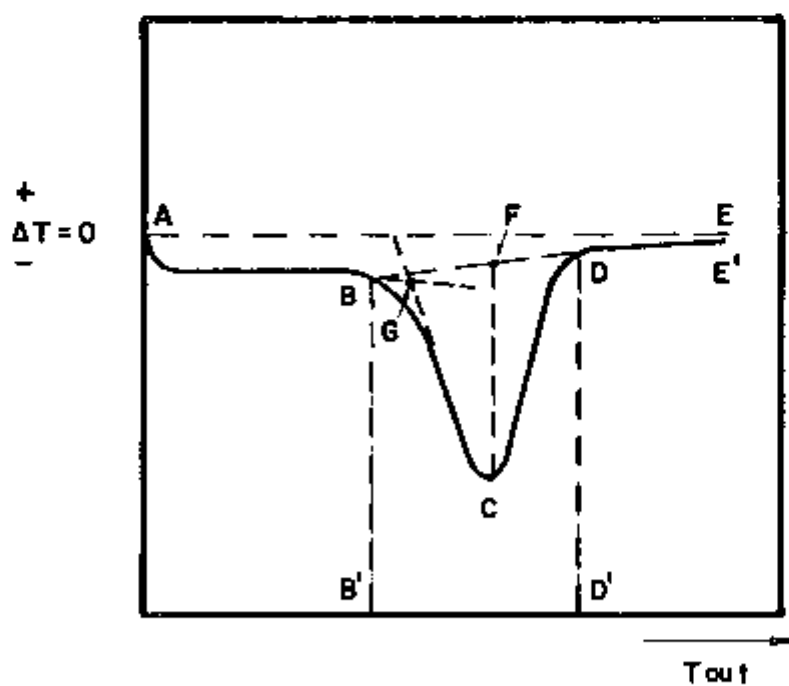
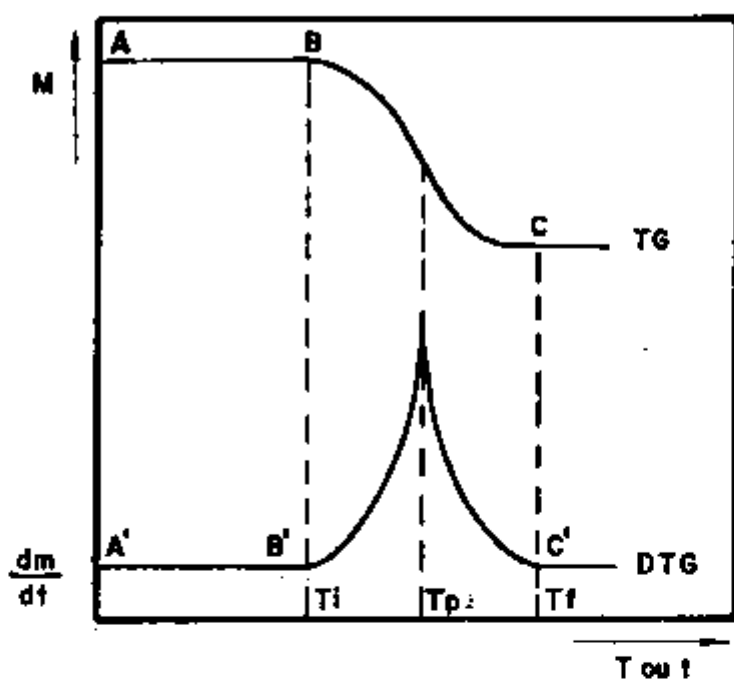


FIGURA I.1 CURVAS TG e DTG (a) e DTA (b)

Um pico endotérmico ou endoterma é um pico no qual a temperatura da amostra torna-se menor que a do material de referência, isto é, ΔT é negativo.

Um pico exotérmico ou exoterma é um pico no qual a temperatura da amostra torna-se maior que a do material de referência, isto é, ΔT é positivo.

Largura do pico, $B'D'$, é o intervalo de tempo ou de temperatura entre seus pontos de saída e de retorno à linha base.

Altura do pico, CF , é a distância, perpendicular em relação ao eixo dos tempos ou temperaturas, entre a linha base interpolada, e a extremidade do pico (C).

Área do pico, $BCDE$, é a área compreendida pelo pico e a linha base interpolada.

O início extrapolado, G , é o ponto de intersecção da tangente ao ponto de máxima inclinação, no lado principal do pico, BC , com a linha base extrapolada, BG . ★

1.4.4. Medida de temperatura em análise térmica

A caracterização térmica de um material por meio de técnicas termoanalíticas, de algum modo, envolve a medida de temperatura.

Em análise térmica, de modo geral, a medida de temperatura e de variação de temperatura é feita por meio de termopares.

1.4.4.1. Termopares

Os termopares são formados por fios de dois metais de natureza diferente soldados ou apenas mantidos em contacto entre si em dois pontos. Sempre que as duas extremidades estejam a temperaturas diferentes, o circuito originará uma força eletromotriz (fem). Este fenómeno é conhecido como efeito SEEBECK ou termoeleétrico⁽³⁶⁾.

A fem de um par termoeleétrico resulta das alterações que a temperatura provoca na densidade de elétrons do metal no qual estejam mais fracamente ligados para o outro metal. A junção funciona, portanto, como um gerador de fem e, como por meio desse fenómeno, há passagem de corrente de um metal para o outro, há, também, libertação ou absorção de energia que se traduz por um escoamento térmico entre as junções e o ambiente⁽³⁶⁾.

Muitos termopares têm sido usados na medida de temperatura em análise térmica. Os mais utilizados na prática estão relacionados na Tabela I.4.1, juntamente com o intervalo de temperatura e temperaturas máximas de operação⁽³⁴⁾.

A escolha de termopares depende da temperatu

ra operacional máxima do instrumento, da resposta térmica esperada para o termopar e da reatividade química dos compostos em estudo. Em geral os termopares formados por metais nobres (Pt/Pt-Rh, Au/Pt-PtRh, W-Mo) operam em temperaturas altas e são mais resistentes ao ataque químico. Os termopares formados por metais comuns (Cu-Constantan, Ni-NiCr) apresentam uma fem muito maior, em resposta à excitação térmica do que aqueles com metais nobres, são mais baratos, porém, operam em temperaturas baixas⁽⁵⁰⁾.

TABELA I.2. Termopares comuns, intervalo de temperatura e temperatura máxima de operação⁽³⁴⁾.

Termopar	Intervalo de Temperatura (°C)	
	Prático	Máxima
Platina x Platina-10% Ródio	0 a 1450	1700
Chromel-Alumel	-190 a 1100	1350
Ferro-Constantan	-190 a 760	1000
Cobre-Constantan	-190 a 300	600
Chromel-Constantan	abaixo de 800	1000

I.4.5. Fontes de erros em termogravimetria e análise térmica diferencial

As principais fontes de erro em TG e DTA, em

geral, derivam de dois grupos de fatores que afetam as curvas termoanalíticas. Esses fatores, descritos e discutidos detalhadamente por COATS e REDFERN⁽¹⁴⁾, GARN⁽³⁴⁾, MURPHY^(51,52) e GIOLITO⁽³⁶⁾, foram classificados em dois grupos:

- Fatores instrumentais: Velocidade de aquecimento do forno; velocidade do registrador ou do papel; atmosfera do forno; geometria do suporte da amostra e do forno; profundidade e raio do orifício do suporte no qual a amostra é colocada (DTA); localização, natureza e dimensões dos termopares diferenciais (DTA).

- Fatores ligados às características da amostra: Quantidade da amostra; solubilidade dos gases libertados na própria amostra; tamanho das partículas; calor da reação; compactação da amostra; natureza da amostra e condutividade térmica da amostra; natureza da substância inerte, utilizada como referência.

A instrumentação moderna é fabricada de modo a tornar praticamente negligenciáveis certas causas de erros tais como: flutuações erráticas do sistema registrador e da balança, efeitos de indução provocados pelo forno, efeitos eletrostáticos sobre as peças que compõem a suspensão da balança, ajuste do papel no mecanismo registrador e reações da amostra com o cadinho⁽³⁶⁾. Entretanto, algumas causas de erro podem influenciar a precisão dos resultados e devem ser conhecidas pelo pesquisador:

a) Termogravimetria.

- O efeito da impulsão do ar sobre o cadinho e seu suporte

Provoca um aumento aparente crescente da massa do cadinho, à medida que a temperatura vai sendo elevada; pode ser determinado realizando-se a curva termogravimétrica do cadinho vazio.

- Correntes de convecção e turbulência no forno

A perda de massa aparente causada pelo fluxo ascendente de ar quente sob o cadinho e o ganho de massa devido à turbulência do ar dependem, diretamente, do tamanho e da forma do cadinho. O ganho de massa, numa atmosfera dinâmica, é proporcional ao fluxo do gás e a massa molecular.

- Medições de temperatura e calibração

A temperatura da amostra pode ser ligeiramente maior ou menor que a temperatura indicada pelo termopar, dependendo do tipo de reação de decomposição (endotérmica ou exotérmica), da geometria do cadinho e suporte, da velocidade de aquecimento e da condutividade térmica da amostra. Desse modo, é necessário observar os cuidados práticos relacionados com a calibração de termopares e as correções a serem aplicadas⁽³⁶⁾.

- Posicionamento dos termopares

Quando não estão colocados no centro da amostra ou referência, há um aumento gradual na diferença de temperatura entre os dois termopares, provocando um desvio da linha base e uma variação na forma do pico⁽⁵¹⁾.

- Compactação da amostra e da referência

A maior ou menor compactação da amostra e da referência pode afetar o aspecto da curva DTA, pois modifica não apenas a transferência de calor da parede dos recipientes para as junções dos termopares mas também, no caso de reações de decomposição, interfere sobre o fluxo de gases de dentro para fora da amostra e vice-versa. Em geral, prefere-se fazer uma compactação firme porque, de um lado diminui o gradiente térmico, pois aumenta a condutividade térmica, e, de outro, por ser mais reprodutível^(34,35).

- Tamanho das partículas da amostra

Amostras com partículas menores são melhor compactadas, gerando um aumento na condutividade térmica do material. Assim, as temperaturas nas quais a reação inicia e termina diminuem com a diminuição do tamanho das partículas⁽⁵¹⁾.

I.4.6. Comparação entre termogravimetria e termogravimetria derivada (14,26,36).

Na termogravimetria são obtidas curvas de massa da amostra, m , em função da temperatura (T) ou do tempo (t). Assim,

$$m = f (T \text{ ou } t)$$

Portanto, nestas curvas os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa (perda ou ganho) sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas (35).

Na termogravimetria derivada são obtidas curvas da derivada da massa em relação ao tempo, dm/dt , em função da temperatura ou do tempo. Desse modo,

$$\frac{dm}{dt} = f (T \text{ ou } t)$$

Logo, por esta técnica, as curvas obtidas correspondem à derivada primeira da curva termogravimétrica e nas quais as inflexões são substituídas por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra (36).

A curva termoanalítica derivada matematicamente ou registrada diretamente, não contém mais informação do que uma curva termoanalítica integral, obtida sob as mesmas condições experimentais; simplesmente é registrada de modo diferente (60). Picos sobrepostos sobre a curva DTG, geralmente, são melhores indicadores de reações sucessivas

sobrepostas do que inflexões na curva TG. Assim, podem ser atribuídas certas vantagens à termogravimetria derivada.⁽³⁶⁾

- As curvas DTC indicam, com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início, ao instante em que a velocidade é máxima e ao instante em que a reação chegou ao seu término;

- Os picos agudos das curvas DTG permitem distinguir, claramente, uma sucessão de reações que, pelo fato de apresentarem estágios coincidentes, não podem ser claramente distinguidas por meio das curvas termogravimétricas;

- As áreas dos picos correspondem, exatamente, à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas.

1.4.7. Comparação entre análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial (34,49,51,52,81,82)

Quando uma substância sob aquecimento sofre uma transição com liberação de calor (exotérmica) ou absorção de calor (endotérmica), a temperatura, no momento da transição, aumenta ou diminui. Essa variação de temperatura pode ser medida e registrada facilmente num instrumento de DTA, em relação a um material de referência, aquecido nas mesmas condições, em função da temperatura ou do tempo. Num instrumento de DTA registra-se, portanto, a diferença de

temperatura: $\Delta T = T_A - T_R$ (T_A = temperatura da amostra; T_R = temperatura da referência).

De modo geral, os sistemas de análise térmica diferencial podem ser classificados em três tipos⁽⁸²⁾:

- (1) DTA convencional ou clássica
- (2) DTA de "BOERSMA" e
- (3) DSC (Figura 1.2)

No caso da DTA clássica, as temperaturas são medidas por termopares colocados em contacto direto com a amostra e o material usado como referência (Figura 1.2.1).

A área do pico DTA não depende somente do calor da reação e da massa da amostra mas, também, do calor específico e da condutividade térmica da amostra, que podem variar durante a decomposição térmica da substância. Assim, do ponto de vista quantitativo, a obtenção de dados por DTA convencional ou clássica é dificultada, principalmente, pelo fato de o termopar está posicionado diretamente na amostra, que atua tanto como fonte de calor como consumidor de calor.

Na DTA de "BOERSMA", pelo fato de os termopares estarem posicionados juntos aos suportes da amostra e referência porém, sem contactar os materiais (Figura 1.2.2), a variação na condutividade térmica da amostra não exerce influência na medida da diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra e a referência. Portanto, nesse caso, o fluxo

de calor entre a amostra e a referência em função da temperatura ou do tempo é proporcional à diferença de temperatura (ΔT). Assim, pode-se dizer que a DTA de "BOERSMA" é uma técnica que se baseia na indicação indireta da diferença do fluxo de calor espontâneo entre a amostra e a substância usada como referência em função da temperatura ou do tempo.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que produz dados semelhantes à DTA, onde a área do pico DSC é diretamente proporcional à quantidade de energia total liberada ou absorvida pela amostra. A diferença principal entre os sistemas de DTA e DSC é que, enquanto na DTA tanto a amostra como a referência são aquecidos por uma única fonte de calor, na DSC os dois materiais (amostra e referência) possuem fontes individuais de aquecimento (Figura I.2.3).

De acordo com MACKENZIE⁽⁴⁹⁾ existem dois tipos de DSC:

- DSC com fluxo de calor (descrito em III.1.1.3);
- DSC com compensação de energia.

O sistema de DSC com compensação de energia representado esquematicamente na Figura I.2.3, do mesmo modo que a DTA, submete a amostra e a referência a um aumento ou diminuição de temperatura uniforme. Quando ocorre uma transição (endotérmica ou exotérmica), um sistema adicional de controle detecta a diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra (A) e a referência (R) e, fornece a energia neces

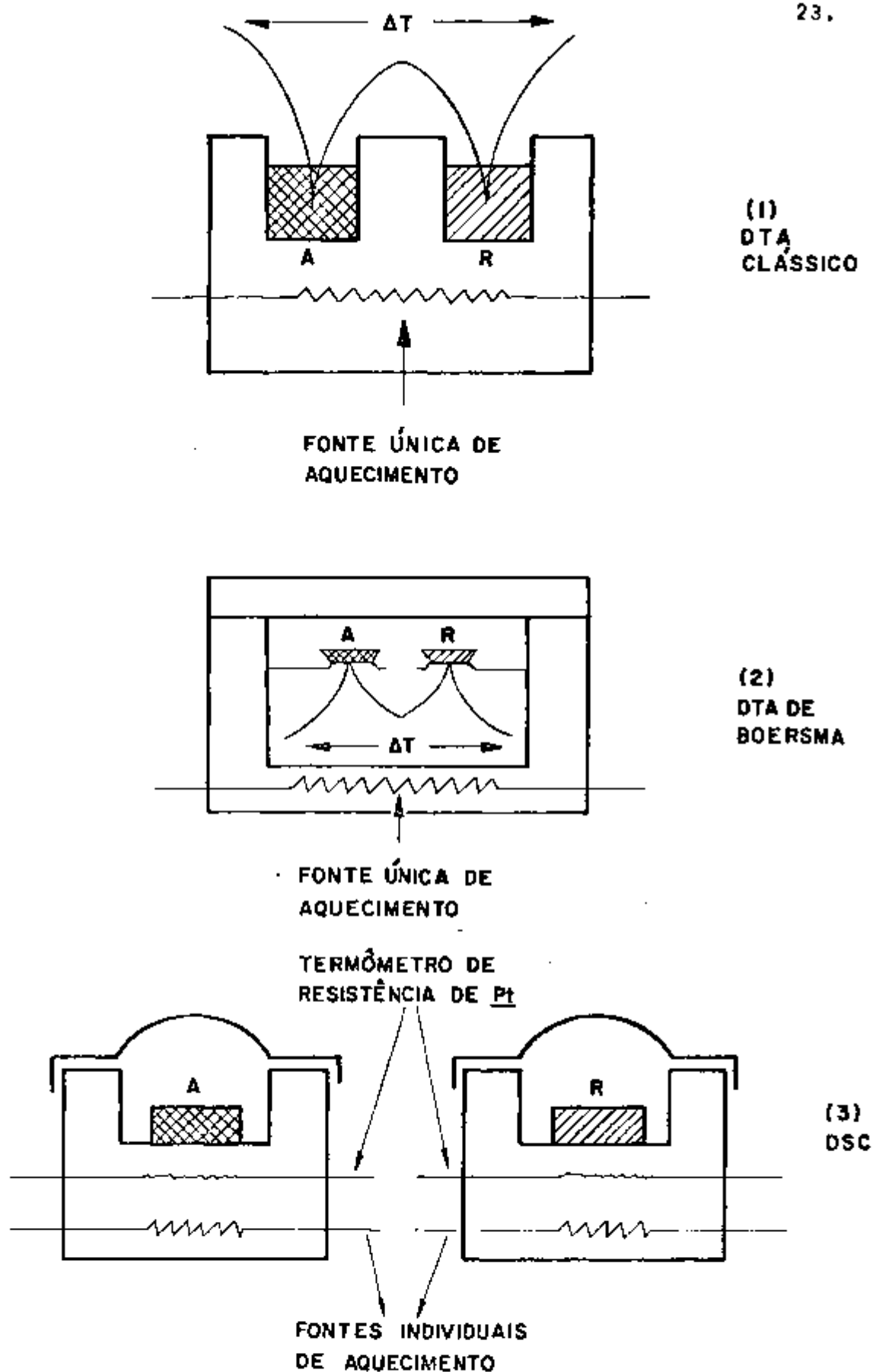


FIGURA I.2 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE
SISTEMAS DE DTA e DSC

sãria para manter as duas substâncias (A e R) sob a mesma temperatura (isto é, mantêm $\Delta T = 0$). Como a energia fornecida é diretamente proporcional à quantidade de energia envolvida na transição da amostra, um registro desta compensação de energia resulta numa medida calorimétrica direta da energia de transição.

A grande vantagem do instrumento de DSC sobre o de DTA convencional é a capacidade de medir diretamente a quantidade de energia envolvida numa transição, independente do calor específico da amostra e da razão de aquecimento, onde a amplitude do pico registrado é medida como uma razão da energia liberada ou absorvida em mcals./s e a área do pico é igual à energia total da transição em mcals. (81).

A figura I.3. mostra de forma esquemática as possibilidades para os sistemas de DTA e DSC comercialmente disponíveis, onde os equipamentos representados em I.3.1 e I.3.2 são produzidos por muitos fabricantes; os tipos I.3.3, I.3.4 e I.3.5 são produzidos, respectivamente, pela Du Pont, Mettler e Setaram e o tipo I.3.6 é produzido pela Perkin Elmer e Rigaku⁽⁴⁹⁾. Conforme a Figura I.3, existem dois sistemas típicos de DTA (I.3.1 e I.3.2), três sistemas característicos de DSC (I.3.4, I.3.5 e I.3.6) e um sistema classificado tanto de DTA (SOERSMA) como de DSC (com fluxo de calor) (I.3.3).

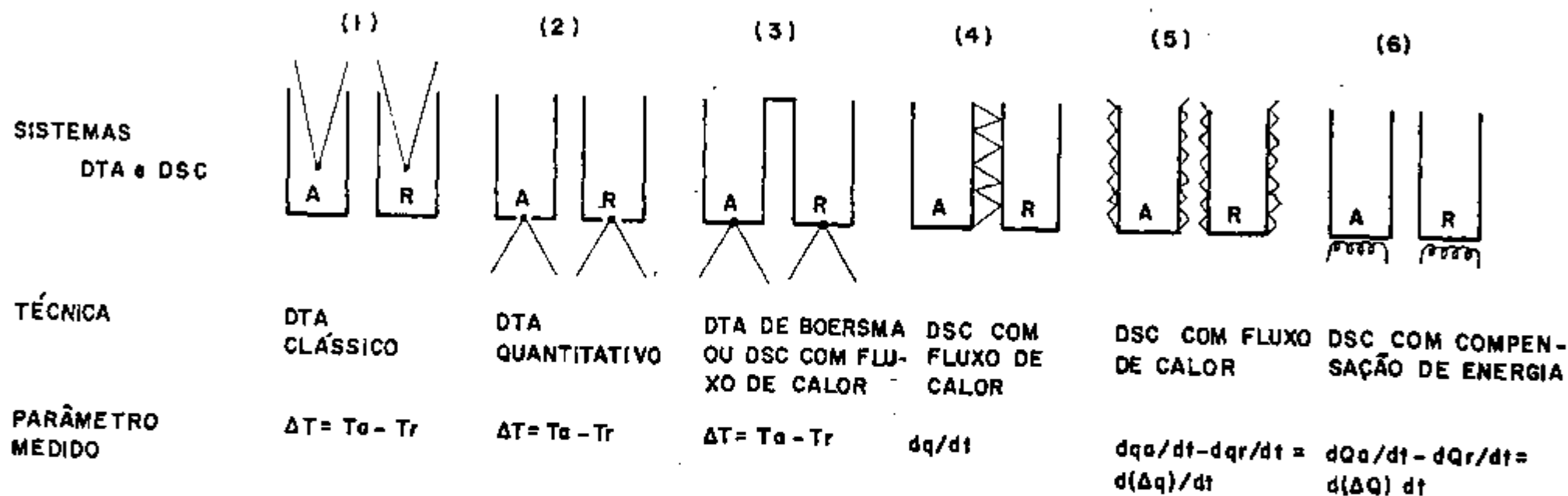


FIGURA 1.3

REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE SISTEMAS DE DTA E DSC; ΔT , DIFERENÇA DE TEMPERATURA, T_a e T_r , TEMPERATURAS DA AMOSTRA E REFERÊNCIA, RESPECTIVAMENTE; dq/dt , FLUXO TÉRMICO ESPONTÂNEO; dQ/dt , FLUXO TÉRMICO DE COMPENSAÇÃO; ∇ TERMOPAR; $\}$ PILHA TÉRMOELÉTRICA; m FONTE DE AQUECIMENTO ELÉTRICA.

I.4.8. Aplicação da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial (14,26,60)

O número de fenômenos que pode ser detectado por uma operação DTA ou DSC é muito maior do que numa operação TG pois, reações do tipo fusão, transição cristalina, transição vítrea, cristalização e reação sólido-sólido sem a liberação de produtos voláteis, não podem ser detectadas pela termogravimetria, uma vez que não ocorre variação de massa na amostra. Entretanto, o uso da termogravimetria permite estabelecer a estequiometria exata das reações químicas, enquanto por DTA ou DSC estas mudanças são indicadas apenas por um pico endotérmico ou exotérmico.

Na TG, quando há decomposição com reações sobrepostas, os componentes não podem ser identificados devido à baixa resolução da técnica e à baixa seletividade da determinação. Por outro lado, na DTG, DTA ou DSC, a situação é o inverso, com relação à resolução do método. As transformações são registradas sob a forma de picos de fácil observação, que ocorrem em temperaturas bem definidas. Assim, TG, DTG, DTA ou DSC são técnicas complementares onde a informação obtida pela aplicação de uma é, freqüentemente, completada pela aplicação da outra.

A aplicação dos métodos termoanalíticos, isolados ou simultâneos, na área da química inorgânica, analítica e orgânica é muito vasta. Por exemplo, no estudo da compo

sição, estrutura cristalina, temperatura de secagem ou de de
composição de precipitados, com formação de produtos interme
diários de composição estequiométrica e massa constante; na
cinética de decomposição térmica de complexos metálicos; na
detecção e determinação de constituintes minerais; na quími
ca e tecnologia de plásticos e polímeros: acompanhar proces
sos de condensação e polimerização, verificar a estabilidade
térmica e a eficiência de estabilizadores e ativadores, de
terminar a porcentagem de cristalinidade durante o aquecimen
to.

A Figura I.4 representa um diagrama que mos
tra como as técnicas termoanalíticas podem ser associadas a
outros métodos no estudo de compostos, segundo ASSIS e GIOLI
MO⁽⁸⁾.

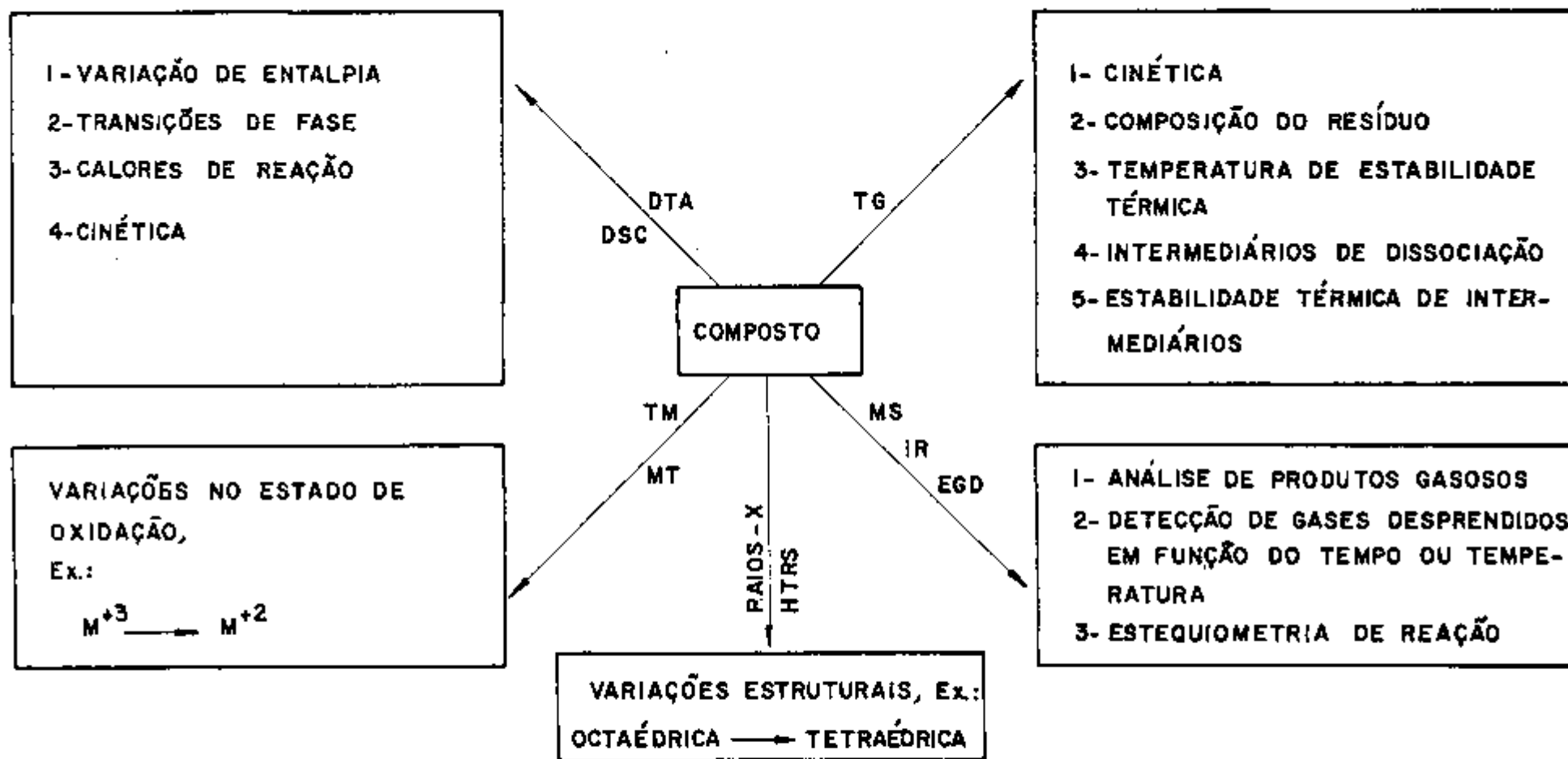


FIGURA I.4 - REPRESENTAÇÃO DIAGRAMÁTICA DE UM ESQUEMA ADEQUADO PARA ESTUDOS DE ESTABILIDADE TÉRMICA DE SAIS COMPLEXOS. (TM = TERMOMAGNETOMETRIA; MT = EFEITO MOSSBAUER; HTRS = ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA A ALTA TEMPERATURA; MS = ESPECTROSCOPIA DE MASSA E EGD = DETECÇÃO DE GASES DESPRENDIDOS).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O levantamento bibliográfico apresentado neste estudo faz referência à produção, composição e características estruturais de diuranato de amônio (DUA) e trióxido de urânio (UO_3), bem como uma análise breve da influência dos parâmetros de preparação desses compostos sobre as propriedades do dióxido de urânio (UO_2).

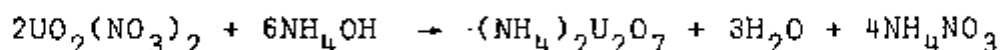
II.1. PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE DIURANATO DE AMÔNIO

A preparação de diuranato de amônio pode ser feita pelo processo de precipitação, em descontínuo ou contínuo, a partir de solução de nitrato ou sulfato de urânio, tratada em geral, com hidróxido de amônio ou amônia gasosa. É obtido sob a forma de um sal hidratado, de consistência pastosa e de composição estequiométrica mal definida^(33,65).

No estudo da produção de UO_2 , WATSON⁽⁸⁰⁾ em 1957, verificou que o processo de precipitação em batelada (descontínuo) produz um DUA mais sensível aos parâmetros de precipitação, do que pelo processo de precipitação contínuo e, independente do tipo de processo, o produto da precipitação com gás NH_3 é mais reprodutível.

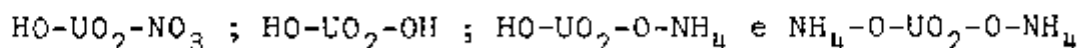
Nos pós de DUA, o tamanho da partícula e sua estrutura podem ser controladas, durante a precipitação, pela concentração de urânio, razão molar $\text{NH}_3:\text{U}$ e tempo de residência. Para baixa razão molar $\text{NH}_3:\text{U}$, por exemplo, pode-se encontrar três tipos diferentes de partículas: cristalitos elementares, agrupamento de cristalitos e agrupamento de aglomerados⁽⁵⁹⁾.

Alguns autores^(72,78) atribuíram a fórmula $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ (DUA) ao precipitado formado pela reação do nitrato ou sulfato de urânio com hidróxido de amônio ou amônia gasosa, cuja reação global poderia ser representada por:

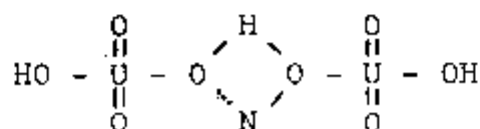


Verificaram também, que durante esta reação formava-se nitrato básico de urânio, hidróxido de urânio e monouranato de amônio.

NOTZ e col.⁽⁵⁷⁾, em 1960, observaram que o diuranato de amônio formado pela polimerização dos compostos

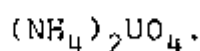
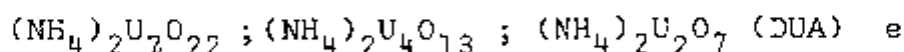
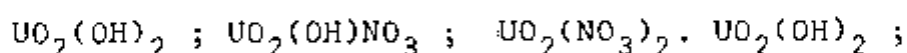


(DUA), com eliminação de H_2O , HNO_3 , NH_4OH ou NH_4NO_3 , é, provavelmente, uma mistura de poliuranatos, cuja estrutura média pode ser representada por



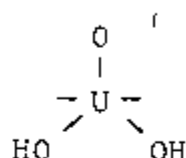
Em 1961, DEANE⁽¹⁸⁾ estudou várias amostras de DUA por espectroscopia no infra-vermelho e verificou que apresentavam um máximo de 0,60 mol e 1,30 mol, respectivamente, de NH_3 e H_2O por mol de urânio. Observou também, que uma estrutura do tipo $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ representa melhor esses compostos demonstrando que mesmo com grande excesso de amônia não podia ser obtido um composto com a fórmula $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ (DUA).

IPPOLITOVA e col.⁽⁴⁰⁾ em 1961, determinaram a composição dos uranatos de amônio formados durante a reação de nitrato de urânio e hidróxido de amônio, em diferentes valores de pH, por meio de métodos potenciométricos e condutométricos. No intervalo de pH de 3,70 a 9,30 (razão molar $\text{NH}_4\text{OH}:\text{U} = 1:1$ a $4:1$), encontraram os seguintes compostos:



O heptauranato $((\text{NH}_4)_2\text{U}_7\text{O}_{22})$ e tetrauranato $((\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13})$ foram indicados como os compostos mais importantes no estudo da formação dos uranatos de amônio. Desse modo mostraram que outros sais de urânio e amônio também se formam juntamente com o DUA, durante essa reação, onde a razão NH_4^+/U nesses compostos aumenta com o aumento de pH de precipitação.

A reação entre nitrato de urânio e hidróxido de amônio, estudada por DEPTULA⁽¹⁹⁾ em 1962, revelou que os uranatos de amônio são formados pela polimerização do íon UO_2^{2+} até o tipo $UO_2((OH)_2UO_2)_n^{2+}$, onde os grupos $UO_3 \cdot H_2O$ são combinados em cadeia por celas do tipo:



Verificou, também, que a estrutura do precipitado depende da forma de adição da amônia. Uma adição lenta resulta em uranato relativamente grosso e uma adição rápida resulta em precipitado amorfo facilmente hidrolizável. O precipitado obtido numa razão molar $NH_4^+/U = 1:2$ apresentou composição que foi expressa pela fórmula $((NH_4)_2O)_5 \cdot (UC_3 \cdot H_2O)_{20} \cdot 7H_2O$.

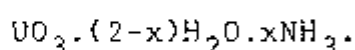
CORDFUNKE⁽¹⁵⁾, em 1962, identificou quatro fases sólidas para o sistema ternário $NH_3-UO_3-H_2O$, em soluções aquosas:

- I. $UO_3 \cdot 2H_2O$ (pH = 3,5) ; II. $3UO_3 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O$ (pH = 4,0) ;
 III. $2UO_3 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ (pH > 7,0) ; IV. $3UO_3 \cdot 2NH_3 \cdot 4H_2O$ (pH > 7,0) ,

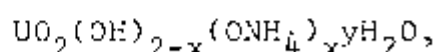
com composições intermediárias do tipo I+II, II+III, etc. O composto II ao ser preparado apresentou excesso de água, que foi liberado em contato com o ar, diminuindo a razão molar H_2O/UO_3 , porém, mantendo constante a razão molar NH_3/UO_3 . Foi identificado como o mais estável dos três uranatos. Ao contrário, os compostos III e IV são higroscópicos e instáveis

ao ar úmido, pois apresentaram diminuição gradual da razão molar NH_3/UO_3 com o tempo. Este fenômeno foi atribuído à substituição de parte da NH_3 , do retículo cristalino, pela água do ar, por um mecanismo de troca iônica.

Em 1966, FODOR e col.⁽³¹⁾, estudaram a formação de uranatos de amônio e encontraram uma estrutura do tipo trimérica no produto inicial ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), onde a amônia é incorporada (máximo de 0,66 mol de NH_3 por mol de U) não por uma simples troca com a água mas, envolvendo a quebra de pontes de hidrogênio formadas por grupos OH e moléculas de água. Assim, observaram que o aumento no teor de amônia leva a uma diminuição no teor de água, provocando transformações estruturais no sistema que pode ser representado, aproximadamente, por

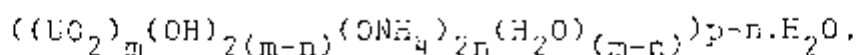


Os trabalhos realizados por STUART e WHATELEY⁽⁷¹⁾ em 1969, por sua vez, não revelaram quatro compostos diferentes para representar os uranatos de amônio. Verificaram que estes precipitados constituem-se numa fase simples na qual a razão NH_4^+/U pode variar de modo contínuo. Encontraram a seguinte fórmula para representar o sistema de uranatos de amônio:



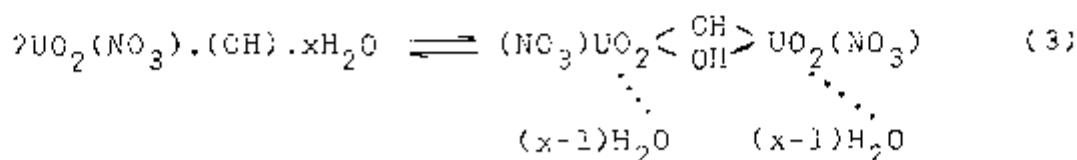
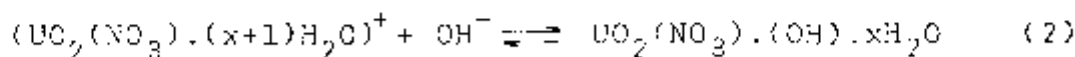
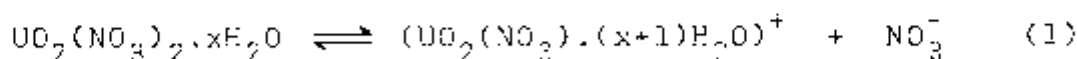
onde x varia continuamente nos limites de $x = 0$ a $x = 0,7$.

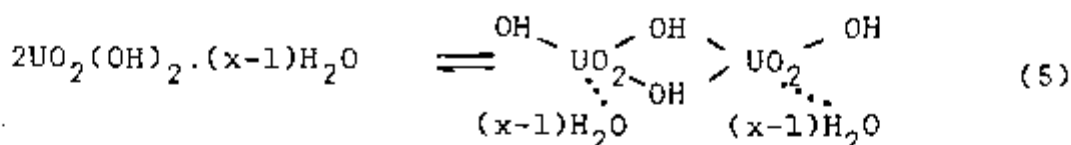
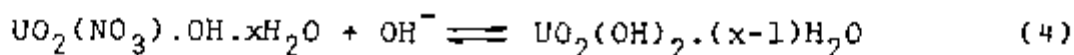
O mesmo comportamento foi observado por SAPA CU e CISMARU⁽⁶⁶⁾ em 1972, quando atribuíram a fórmula seguinte, como sendo a mais provável para representar o sistema de uranatos de amônio:



STUART e MILLER⁽⁶⁹⁾ em 1973, estudaram os produtos da reação de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e UO_3 anidro com NH_4OH ou NH_3 gasoso. Os uranatos de amônio formados apresentaram características de um sistema contínuo, não estequiométrico, com propriedades zeolíticas. Estas propriedades foram associadas ao tamanho da partícula. Os compostos formados por partículas grandes tinham uma hidratação lenta, absorvendo preferencialmente NH_4^+ , enquanto a competição entre os processos de hidratação e amoniação levava a uma razão $\text{NH}_3:\text{U}$ menor para os compostos formados por partículas menores.

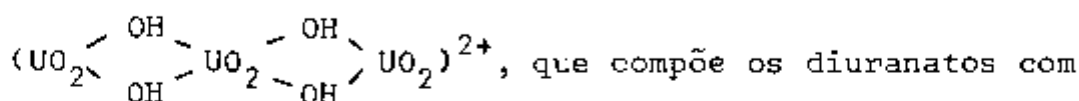
Um mecanismo para explicar a formação do DUA durante a precipitação foi proposto por TURCANU e DEJU⁽⁷³⁾ em 1978:



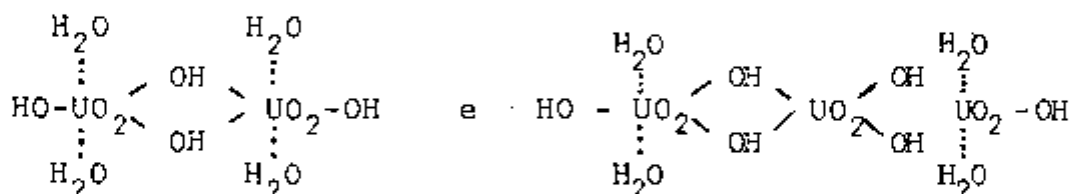


Onde a cela $(\text{UO}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ / \\ \text{UO}_2 \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array})^{2+}$ pode tomar a forma trimêri-

ca abaixo:



estruturas mais estáveis, respectivamente;



De acordo com estas fórmulas somente duas moléculas, do tipo NH_4^+ , podem ser adicionadas em substituição aos hidrogênios ionizáveis nas extremidades da cadeia. Apesar do mecanismo acima, uma fórmula real para representar o DUA não pode ser estabelecida pois, durante as etapas de levagem e secagem, há degradação do precipitado. Entretanto, uma fórmula geral do tipo $n\text{UO}_3 \cdot m\text{NH}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ pode ser aceita.

Os resultados apresentados acima são diferentes, em alguns aspectos contraditórios, porém, no geral, os trabalhos encontrados na literatura apresentam evidências de que:

- a) É importante representar o DUA por um sistema em equilíbrio multifásico e pode-se aceitar as duas hipóteses abaixo, como as mais prováveis (12,14,15,19,40,44,50,59,71,73,76,85):
- a₁) O DUA é um sistema homogêneo monofásico no qual as razões molares $\text{NH}_3:\text{U}$ e $\text{H}_2\text{O}:\text{U}$ podem variar dentro de limites amplos;
- a₂) O DUA é um sistema de composição variável, onde a forma física e propriedades químicas dependem das condições de precipitação.
- b) A fórmula $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ é inadequada para representar o DUA obtido em soluções aquosas mesmo em grande excesso de amônia, pois se trata de um composto de natureza complexa (7,13,20,35,43,57,63).
- c) O DUA por ser um composto não estequiométrico, cuja composição depende das condições de preparação não pode ser representado por uma fórmula definida; porém, pode ser aceita uma fórmula geral do tipo $n\text{UC}_3 \cdot m\text{NH}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ou do tipo $\text{UO}_2(\text{OH})_{2-x}(\text{ONH}_4)^+ \cdot z\text{H}_2\text{O}$, onde x varia de modo contínuo no intervalo limitado por $x = 0$ e $x = 0,7$ (35,63,70,73).
- d) 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 o íon NH_4^+ como a água podem ocupar "sítios" na cela unitária básica do óxido de urânio (15,71,74,78).

- e) A precipitação de DUA em solução de nitrato ou sulfato de urânio acarreta a oclusão de íons NO_3^- ou SO_4^{2-} em quantidades variáveis⁽⁰²⁾. A absorção de íons nitrato é maior em altos valores de pH e em velocidades de precipitação rápidas. A absorção de íons sulfatos é favorecida em valores de pH baixos (2,6,14,43,70,73,74,84,85,86).
- f) A razão NH_4^+/U na fase sólida depende do pH final de precipitação (15,29,40,43,71,84,85).
- g) As etapas de lavagem e secagem dos precipitados têm grande influência sobre a estrutura e composição dos diurânatos. A lavagem do material provoca mudança na razão NH_4^+/U e no teor de nitrato. A secagem em altas temperaturas (maior que 150°C) pode mudar a composição ou mesmo alterar a estrutura química do DUA (29,43,44,57,63,73,74).
- h) O aumento do pH favorece o aumento da área superficial do pó, mas provoca a diminuição do tamanho dos cristallitos e aglomerados do DUA (43,58,85,86).

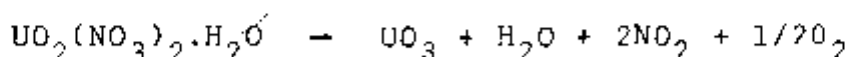
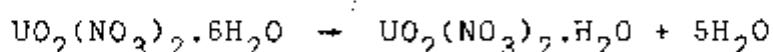
II.2. PREPARAÇÃO DE UO_3

A preparação de trióxido de urânio é feita, normalmente, pela decomposição térmica dos seguintes compostos de urânio (16, 65):

- Nitrato de urânio
- Peróxido de urânio
- Tricarbonato de urânio e amônio
- Diuranato de amônio

II.2.1. Decomposição térmica de nitrato de urânio

Dependendo das condições experimentais, a decomposição térmica do nitrato de urânio e seus hidratos apresenta diferentes fases cristalográficas para o UO_3 (38, 41, 48, 58). Em geral, o produto da decomposição térmica do nitrato de urânio hexahidratado é o gama- UO_3 . Entretanto, os possíveis produtos para sua decomposição térmica são indicados a seguir: UO_3 amorfo, $UO_{2,9}$, alfa- UO_3 , beta- UO_3 , eta- UO_3 , gama- UO_3 , teta- UO_3 e zeta- UO_3 . O mecanismo de desnitração ocorre em dois estádios, por um processo endotérmico, segundo as equações:



O nitrato de urânio anidro, sob vácuo, no intervalo de temperatura de 250°C a 450°C, apresenta UO_3 amorfo como produto da reação de decomposição, enquanto, a 500°C, forma-se a mistura UO_3 amorfo + U_3O_8 . Os produtos da decomposição do nitrato de urânio dihidratado ao ar ou sob vácuo são (58)

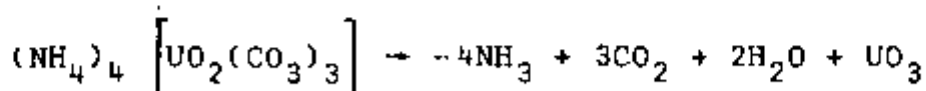
UO ₃ amorfo + alfa-UO ₃	-	vácuo	(250°C)
UO ₃ amorfo	-	vácuo	(300 - 400°C)
gama-UO ₃	-	ar	(250 - 450°C)
gama-UO ₃ + beta-UO ₃	-	ar	(500°C)
beta-UO ₃	-	ar	(550°C)

II.2.2. Decomposição térmica do peróxido de urânio

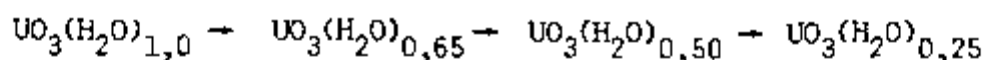
O processo de decomposição do peróxido de urânio, acima de 400°C, ocorre com perda de oxigênio e água, produzindo trióxido de urânio, cuja estrutura depende das condições de preparação (16,46,67,77). Em geral, obtém-se UO₃ amorfo e alfa-UO₃.

II.2.3. Decomposição térmica do tricarbonato de urânio e amônio

Este sal decompõe-se facilmente quando aquecido, de acordo com a reação (37, 55):



Em atmosfera inerte, ar ou hidrogênio, a 380°C, o mesmo composto, UO₃(H₂O)_{0,25}, é obtido, cuja formação se dá por meio das seguintes etapas (37):



II.2.4. Decomposição térmica do diuranato de amônio

A reação de decomposição térmica do diuranato de amônio será analisada com mais detalhes em II.3.1. O trióxido de urânio obtido nesta reação, a 500°C, depende, entre outros fatores, da velocidade de aquecimento. Em velocidade de aquecimento muito baixa (1°C/min) produz-se UO₃ amorfo puro. Em velocidade de aquecimento rápida (10°C/min) obtêm-se misturas de beta-UO₃ + UO₃ amorfo em quantidades não reprodutíveis⁽⁴⁶⁾.

II.3. DECOMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS DE URÂNIO POR TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

O estudo da caracterização térmica de compostos de urânio pelo uso dos métodos termoanalíticos é um assunto que vem sendo explorado há mais de vinte anos, iniciado com o comportamento termogravimétrico de vários precipitados de urânio e documentado no livro de DUVAL⁽²³⁾. DUVAL caracteriza esses precipitados e alguns de seus óxidos e discute, num estudo comparativo, a estabilidade térmica destes compostos e de seus intermediários.

A aplicação, de modo complementar ou simul-

tâneo, dos métodos termoanalíticos (TG, DTG, DTA e DSC) ao estudo de compostos de urânio já é bastante extensa e constituída por trabalhos publicados nos últimos vinte anos.

No geral, os trabalhos encontrados na literatura usam os métodos termoanalíticos associados às técnicas complementares, tais como a espectroscopia no infravermelho, a difração de raios-X e a análise de gases por espectrometria de massa e cromatografia gasosa, nos quais os autores procuram não somente conhecer a composição, estrutura e estabilidade térmica, processos endotérmicos e exotérmicos, como também correlacionar os dados termoanalíticos com outras propriedades dos compostos.

II.3.1 - Decomposição térmica de diuranatos de amônio

O diuranato de amônio por ser um composto não estequiométrico apresenta um comportamento térmico variável. O mecanismo do processo da decomposição térmica do DUA tem sido estudado, principalmente, pelos métodos analíticos. Os resultados são contraditórios quanto à composição e estrutura, porém, em sua maioria, são de inteira concordância.

cia em relação às etapas envolvidas durante sua decomposição (21,24,57,68,70,83).

As curvas TG e DTA mostram quatro efeitos térmicos em temperaturas correspondentes, indicando que a decomposição térmica do DUA se processa em quatro estádios (21,57,66,70,83):

a) Estádio I (20 a 120°C) e Estádio II (120 a 200°C)

Foram eles caracterizados por um processo endotérmico de desidratação do DUA (21, 24, 40, 45, 57, 68, 70, 73, 74, 75,83). A curva TG mostra perdas de massa relacionadas com a liberação de água livre (absorvida fisicamente), moléculas de água coordenadas (cristalização) e alguma desidroxilação (composição). Dois picos endotérmicos correspondentes, com mínimos em torno de 60°C ou 80°C e 135°C ou 160°C ou 193°C, respectivamente, aparecem na curva DTA (24, 45, 68, 70). Em alguns casos foi observada a liberação de um excesso de amônia nos intervalos de temperatura 115 a 145°C (45), 130 a 135°C (73) ou em torno de 150°C (74). A área superficial varia nesses dois estádios (63): até 100°C (secagem) ela diminui e acima de 100°C, após secagem, ela aumenta (57).

b) Estádio III: 200 a 350°C

Nesse intervalo de temperatura ocorre a decomposição térmica da estrutura do DUA e do nitrato de amônio ocluído, com perda simultânea de H₂O, NH₃ e óxidos de nitrogênio, e formação de trióxido de urânio amorfo e beta-UO₃. No

final desse estágio, a curva TG mostra um excesso de aproximadamente 2 % de massa em relação à esperada para o UO_3 . Esse excesso de massa foi atribuído à amônia retida na estrutura do UO_3 , sob a forma de amoniato ($UO_3 \cdot xNH_3$). A liberação máxima de amônia ocorre em $330^\circ C$ e a ruptura completa do retículo cristalino do DUA se dá em $350^\circ C$. Um pico exotérmico na curva DTA foi associado à decomposição do nitrato de amônio. Para DUA precipitado de solução de sulfato de urânio, a curva DTA mostra um pico exotérmico somente em torno de $415^\circ C$. Nesse estágio o aumento da superfície específica foi associada à decomposição do nitrato ocluído (10,24,40,44,57,68,70,73,74,83,84,86).

c) Estádio IV: $350^\circ C$ a $450^\circ C$

Esse estágio foi relacionado com a reação de oxidação ou redução da amônia retida no UO_3 , de acordo com a atmosfera de decomposição. Nesse intervalo de temperatura observa-se um aumento significativo na superfície específica do material, acompanhado de mudanças no tamanho do cristalito. Esse aumento na superfície específica foi associado à reação de auto-redução do óxido de urânio pelo craqueio da amônia e foi maior para compostos com mais alto teor de NH_3 , independente do teor de nitrato ocluído (24,44,57,83,84,86).

Acima de $450^\circ C$ observa-se a ocorrência do UO_3 anidro e sua decomposição térmica para formação de U_3O_8 , que varia segundo a atmosfera de decomposição. Observa-se uma

diminuição rápida na superfície específica, associada ao crescimento do cristalito. (10,24,40,44,57,68,70,73,74,83,84)

O estudo da decomposição térmica do DUA, descrito em vários trabalhos, mostra que as reações envolvidas são sensíveis às mudanças das condições externas, onde o fator dominante, que determina os produtos finais das reações, é o tipo de atmosfera, de acordo com o diagrama apresentado na Figura II.1 (11,21,40,42,44,57,63,66,68,70,73,74,75,83,84).

II.3.1.1. Decomposição térmica do DUA ao ar

Quando a decomposição térmica é feita na presença de ar, um efeito térmico bem característico (pico exotérmico) aparece na curva DTA, em torno de 390°C , resultante da reação da amônia retida com o oxigênio da atmosfera (24, 40, 57, 63, 68, 70, 83). Esse efeito estará presente, nessa temperatura, em menor ou maior extensão de acordo com a velocidade de aquecimento. Em baixas velocidades de aquecimento, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por exemplo, essa reação consome toda a amônia retida antes que a reação de auto-redução possa ocorrer. O produto não contém U-IV e apresenta a cor alaranjada característica do UO_3 (63, 70).

Os óxidos intermediários formados nesta atmosfera são o UO_3 amorfo, que se decompõe entre 430 e 450°C , o beta- UO_3 , que se decompõe entre 525 e 550°C , e o $\text{UO}_{2,9}$,

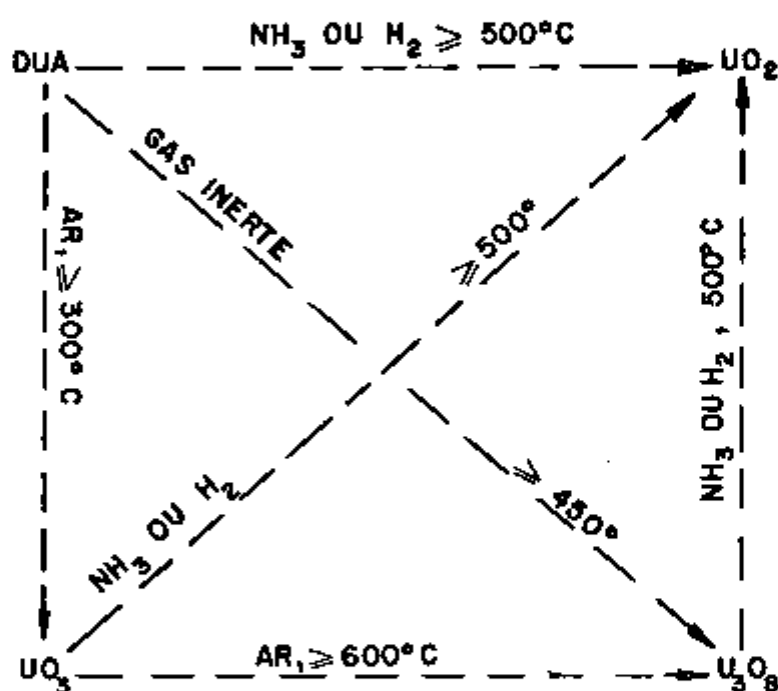


FIGURA 11.1 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO DUA EM DIFERENTES ATMOSFERAS.

que se decompõe em 550°C (40, 44, 55, 84).

Os resultados das curvas DTA e TG indicam que o U_3O_8 é a fase predominante em torno de 600°C , embora a difração de raios-X mostre que ele também se forma em torno de 500°C (11, 21, 24, 40, 57, 73, 74, 75, 84).

II.3.1.2. Decomposição térmica do DUA em atmosfera inerte

As curvas termoanalíticas obtidas em atmosfera inerte apresentam características semelhantes às aquelas resultantes da decomposição sob vácuo. Em sua maioria, os trabalhos apresentam concordância de resultados em relação às temperaturas e aos produtos da decomposição térmica do DUA em atmosfera inerte.

Nessa atmosfera, a mistura $\text{UO}_3\text{-U}_3\text{O}_8$ tem sido detectada, em torno de 400°C , por espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X. A presença de U_3O_8 nesta temperatura foi explicada como função da reação de auto-redução que se processa no interior do sólido. O beta- UO_3 e o UO_2 que se formaram mantêm-se estáveis em temperaturas mais altas, devido à ausência de agente redutor na atmosfera de reação (57, 61, 63, 68, 83, 84, 86).

Quando a decomposição do DUA é feita em presença de hidrogênio, uma perda de massa na curva TG e uma exoterma, correspondente, na curva DTA, em 400°C , foram associadas à formação de U_3O_8 . No intervalo de temperatura de

450°C a 510°C foi observada a formação de UO_2 (70, 83, 84).

Ao lado da grande influência do tipo de atmosfera empregada sobre os dados das curvas termoanalíticas durante o processo de decomposição, outros fatores também podem ter efeito, como por exemplo, a velocidade de aquecimento, o volume da amostra, o material e a forma do cadinho. A decomposição térmica do DUA depende ainda de sua composição, especialmente do teor de amônia e de nitrato ou sulfato de amônio ocluídos durante a precipitação (15, 40, 57, 63, 70, 86). A reação de auto-redução, por exemplo, é afetada pela presença de nitrato: maior razão $NH_4NO_3:U$ leva a uma menor porcentagem de U(IV) no óxido (63, 70).

II.4. INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DO DUA E UO_3 SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DO UO_2

As propriedades físicas que caracterizam o UO_2 , como densidade, superfície específica, porosidade, tamanho e distribuição de cristais, são determinantes na reatividade química do óxido para produção de UF_4 ou nas características de compactabilidade e de sintetização exigidas na produção de óxidos cerâmicos. Em sua maioria, os trabalhos na área de fabricação do combustível nuclear concordam que as propriedades do UO_2 dependem das propriedades do pó original (DUA, ATCU, nitrato de urânio, UO_3 ou U_3O_8) (1, 59, 64, 86).

O processo de produção, o tipo de reagente e alguns parâmetros, como por exemplo, ordem de adição e concentração dos reagentes, agitação, velocidade, pH e temperatura de precipitação, podem ter influência sobre as propriedades do DUA (composição e morfologia), bem como, sobre as propriedades das fases subseqüentes à sua preparação (UO_3 , U_3O_8 , UO_2 e UF_4) (6, 12, 19, 25, 28, 33, 40, 59, 64, 79, 80, 86, 87).

O dióxido de urânio obtido a partir de poliuranatos de amônio tem densidade e reatividade mais alta do que o UO_2 preparado a partir de outros sais (32, 59). Se o DUA de partida foi precipitado em pH acima de 6,5, o dióxido de urânio apresenta alta sinterabilidade (6, 12, 79). Como consequência, o UF_4 produzido a partir de UO_3 -DUA sinteriza mais facilmente em temperaturas mais baixas, isto é, ele é indicado para fluoridretações em baixas temperaturas (450-500°C) (65).

Durante a decomposição térmica do DUA ocorrem mudanças no tamanho da partícula e na superfície específica, até a formação de UO_3 ou U_3O_8 . Na redução posterior desses óxidos, para formação de UO_2 , não há variação no tamanho da partícula. Portanto, é a preparação do UO_3 ou U_3O_8 , mais do que as propriedades do DUA, que, normalmente, determina as propriedades do UO_2 (11, 86).

A superfície específica aumenta durante a decomposição térmica do DUA, apresentando um valor máximo, na fase UO_3 , em torno de 450°C, e uma queda brusca acima de

550°C, para a fase U_3O_8 . Embora RIBAS (65) (1973) não tenha encontrado relação alguma entre as superfícies específicas do DUA de partida e do UO_2 produzido, em 1978, WOOLFREY (86) verificou que, para produzir dióxido de urânio com superfície específica alta deve-se usar DUA com superfície específica alta, ter alto teor de amônia na estrutura e baixo teor de nitrato ocluído.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. EQUIPAMENTOS

- Sistema Modular de Análise Térmica, Du Pont: Analisador Térmico, modelo 990; Analisador Termogravimétrico, modelo 951; Célula Base; Célula de Calorimetria Exploratória Diferencial e Célula de Análise Térmica Diferencial (500°C).
- Espectrofotômetro de feixe duplo com registrador, Perkin Elmer, modelo 356.
- Estufa Fanen, até 200°C.
- Mufla Heraus, até 1000°C.
- Balança Analítica, modelo H 16, Mettler.

III.1.1. Especificações dos módulos de análise térmica

III.1.1.1. Módulo Central

O módulo central, modelo 990, tem duas uni-

dades funcionais distintas, comuns a todas as técnicas termoanalíticas, que são completamente independentes uma da outra:

- a) Programador-Controlador de Temperatura
- b) Registrador.

Independente da técnica de análise térmica empregada, a temperatura do ambiente da amostra, sob aquecimento, é controlada pelo Programador (a), enquanto a variação na propriedade a ser estudada (isto é, absorção ou liberação de energia, mudança de massa, etc.) é registrada nos eixos Y e Y' em função da temperatura da amostra sobre o eixo X do Registrador (b). As Figuras III.1 e III.2 mostram, respectivamente, em diagrama de bloco, a termobalança e a célula DTA conectadas ao módulo central (990).

Características e especificações do módulo central (990):

- Razão de aquecimento e resfriamento linear em todo intervalo de temperatura, para todos os módulos.

- Seletor de razão de aquecimento, escala fixa (0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50 e 100°C/min.) e escalas variáveis C (0 a 10°C/min.) A e B (0 a 100°C).

- Exatidão da razão de aquecimento: $\pm 2\%$ ou 0,02°C/min.

- Precisão da razão de aquecimento: 1% ou

0,05°C/min.

- Linearidade da razão de aquecimento (termopares Platine1 II e Pt/Pt/Rh 13 %): $\pm 1\%$ ou 0,01°C/min.

- Exatidão da temperatura em operação isotérmica: $\pm 1\%$ ($\pm 1^\circ\text{C}$).

- Exatidão da temperatura final: $\pm 2\%$ ($\pm 1^\circ\text{C}$).

- Corrente máxima do sistema de aquecimento :
8 ampères.

- Intervalo de temperatura programavel: -190
a 1600°C.

Características e especificações do regis-
trador:

- Marca Honeywell, Modelo Y543D2, X-Y-Y'.

- Escalas do eixo X: 5; 10; 23; 50; 100°C/polegada (0,2; 0,4; 0,8; 2; 4 mV/polegada).

- Escalas dos eixos Y e Y': 0,05; 0,1; 0,2;
0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50/polegada (TG - mg/pol.; DTG=
(mg/min)/pol; DTA = °C/pol. e DSC = (mcal./seg)/pol.) (1;
2; 4; 10; 20; 40; 100; 200; 400; 1000 mV/pol.).

- Exatidão de registro: 0,25 % de toda escala, para todos os eixos.

- Precisão de registro: 0,20 % de toda escala, para todos os eixos.

- Linearidade de registro: 0,10 % de toda escala, para todos os eixos.

- Escalas da base de tempo: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 e 10 min./pol.

- Exatidão da base de tempo: ± 1 % da razão indicada, para todas as escalas.

- Linearidade da base de tempo: ± 1 % de toda escala, para todas as razões.

III.1.1.2. Célula Base

O Módulo Célula Base opera conectado ao Módulo Central (990) e é usado para suporte das Células de DTA (Padrão-500°C, 1200°C e 1600°C) e Célula DSC. Durante a operação possui as funções básicas seguintes:

a) Amplificador ΔT . O ganho do amplificador ΔT é ajustado automaticamente para cada célula, permitindo re

gistrar diretamente nas unidades de medida dos eixos Y e Y'.

- b) Circuitos da junção de referência eletrônica para amostra e termopares de controle (compensação eletrônica que substitui o banho de gelo externo).
- c) Controle da linha de base. Permite minimizar o desvio da linha de base para cada Célula.
- d) Sistema para controle de atmosfera e gases para resfriamento.

III.1.1.3. Célula de Calorimetria Exploratória Diferencial

A Célula de DSC emprega um disco de Constantan como fonte principal de fluxo de calor para amostra e referência, o qual atua também, como um dos elementos de um termopar. Dois termopares diferenciais (Chromel-Constantan) é fornecido pela solda de dois fios - termoeletricamente complementares ao material do disco - às bases dos locais que suportam os recipientes de amostra e de referência. Desde que a resistência térmica da amostra e referência seja mantida constante, as temperaturas diferenciais são diretamente proporcionais aos fluxos diferenciais de calor. Um par termoelétrico

(Chromel-Alumel) adicional é fixado no local da amostra, a fim de medir a temperatura da amostra. As variáveis registradas a partir desse sistema são ΔQ (mcal) no eixo Y e temperatura da amostra ou tempo no eixo X. A Figura III.3 mostra detalhes da Célula DSC⁽⁴⁷⁾.

Características e especificações da Célula de DSC:

- Intervalo de temperatura: da ambiente até 700°C (atmosfera inerte ou redutora) ou até 600°C (atmosfera oxidante).

- Quantidade de amostra: 0,5 a 100 mg.

- Volume de amostra: 0,05 mL.

- Precisão da temperatura: $\pm 1^\circ\text{C}$.

- Sensibilidade calorimétrica:

0,01 (mcal)seg.)/pol.

- Precisão calorimétrica: $\pm 1\%$

- Sensibilidade da derivada:

0,01 ((mcal/seg.)min.)/pol.

- Termopar diferencial: Chromel-Constantan

- Termopar da amostra: Chromel-Alumel

- Termopar de controle: Platinel II
- Volume da Célula: 2 mL.

III.1.1.4. Célula de Análise Térmica Diferencial
(500°C)

Características e especificações da Célula
DTA:

- Bloco de prata para aquecimento, com quatro cavidades: cavidade central (aquecedor), cavidades frontais (recipientes e termopares de amostra e referência) e cavidade posterior (termopar de controle).
- Intervalo de temperatura: da ambiente até 500°C.
- Sensibilidade: 0,05°C/pol.
- Sensibilidade da derivada: (0,05°C/min)/pol.
- Termopar de controle: Platinel II
- Termopar de amostra: Chromel-Alumel
- Termopar de referência: Chromel-Alumel

A Figura III.2 mostra, em diagrama de bloco, a Célula DTA conectada ao Módulo Central.

III.3.1.5. Analizador Termogravimétrico (951)

O funcionamento desse módulo tem como princípio básico o balanço nulo. Opera de modo contínuo em equilíbrio, pois os eventuais deslocamentos do braço de amostra são detectados por um feixe luminoso - anteparo-fotocélula e o equilíbrio é restabelecido por meio da força de um motor de torque magnético. O transdutor, neste caso, é um detector fotossensível nulo, colocado numa das extremidades da balança. Consiste de uma lâmpada, uma placa com uma ranhura conectada ao braço da balança e um par de diodos fotossensíveis. A placa na posição normal é tal que a ranhura permite passar igual radiação luminosa para cada fotocélula, produzindo um sinal de saída zero, que corresponde ao equilíbrio estabelecido no início da operação. Quaisquer mudanças na massa da amostra, resultantes de transições térmicas, provocam um desvio desse equilíbrio. Tal desvio faz com que a placa se mova, de modo que a luz incida desigualmente sobre as fotocélulas. A força eletromotriz resultante é amplificada e volta alimentada como uma corrente para o motor de torque restabelecer o equilíbrio da balança. Esta corrente é proporcional à variação de massa e é registrada no eixo Y ou Y' (47).

Características e especificações do Analisador Termogravimétrico (951):

- Capacidade: 1g
- Intervalo de temperatura: da ambiente até 1200°C.
- Supressão de massa: até 110 mg.
- Exatidão da supressão de massa: $\pm 0,04$ %
- Sensibilidade da medida de massa: 0,2 % de toda escala.
- Precisão da medida de massa: 0,4 % de toda escala.
- Exatidão da medida de massa: $\pm 1,0$ % de toda escala.
- Pressão: da atmosférica até 1 Torr.
- Fluxo de gás: até 1 L/min.
- Sensibilidade da derivada: 0,35 até 50 (mg/min.)/pol.
- Termopar da amostra: Chromel-Alumel

INSTITUTO OSWALDO CRUZ
LABORATÓRIO DE FÍSICA
RUA SÉRGIO NEVES

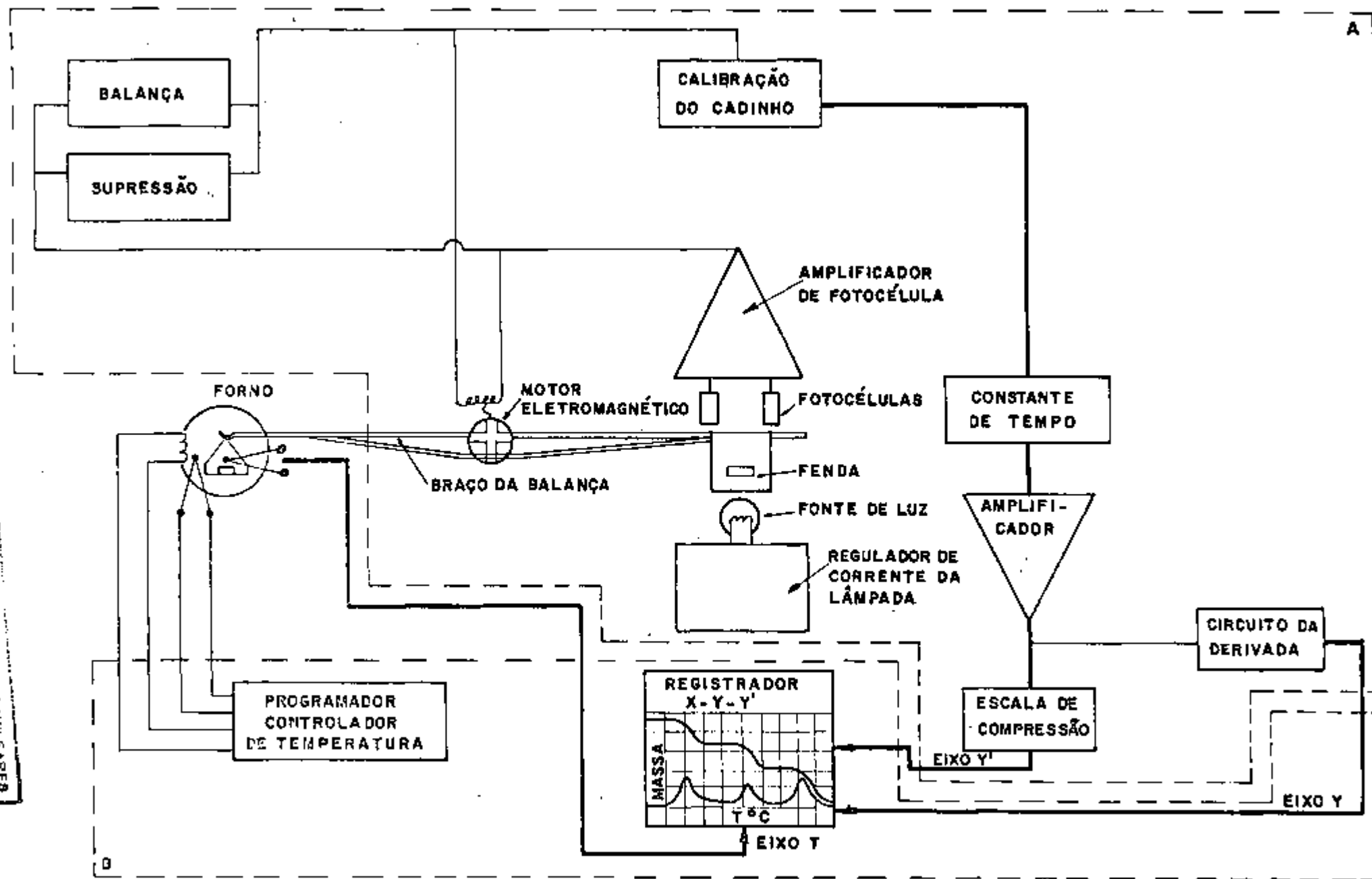


FIGURA III.1 REPRESENTAÇÃO EM DIAGRAMA DE BLOCO DO ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO 951 (A) ACOPLADO AO MÓDULO CENTRAL 990 (B).

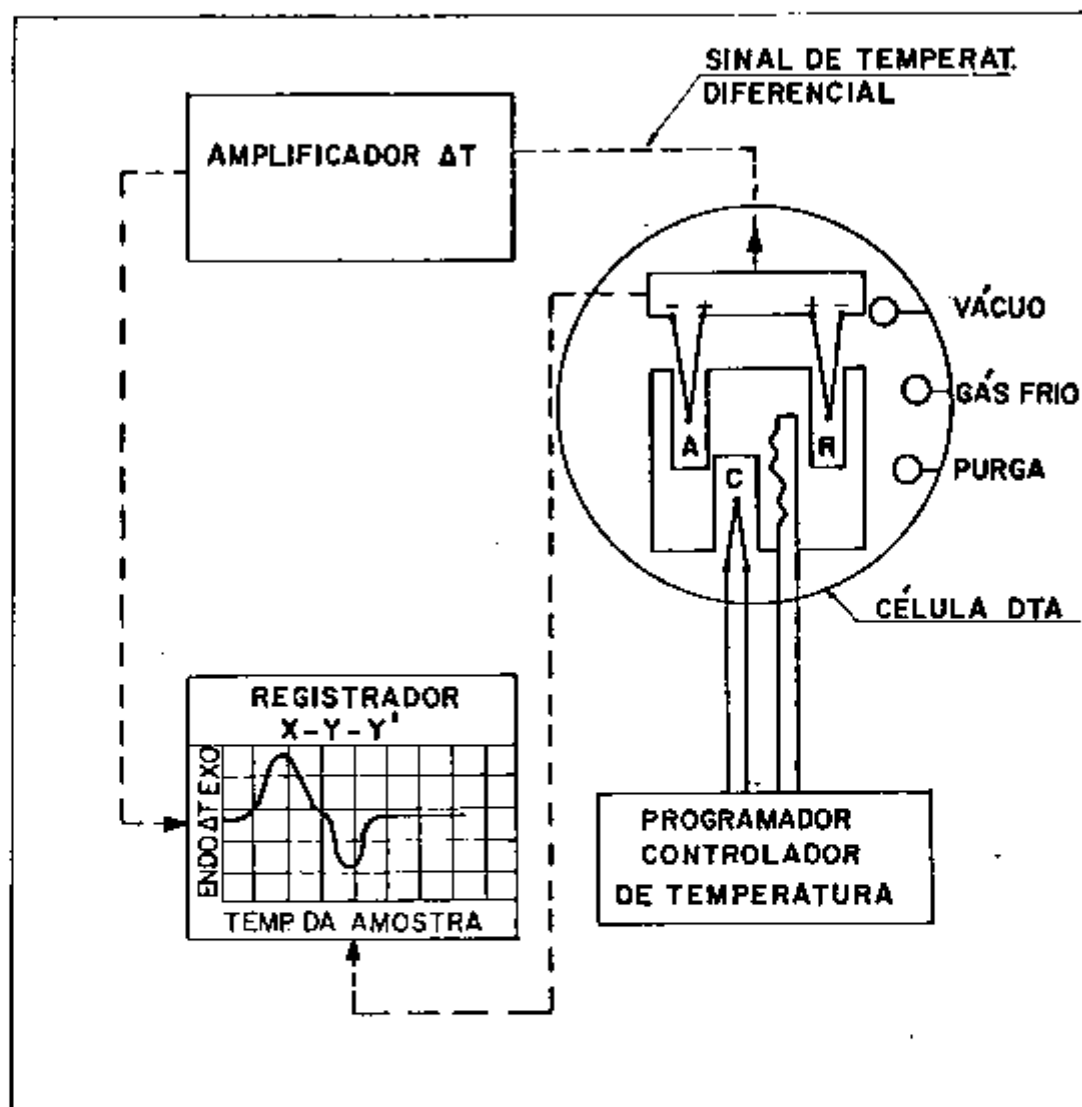


FIGURA III.2 REPRESENTAÇÃO EM DIAGRAMA DE BLOCO DA CÉLULA DTA (500°C) ACOPLADA AO MÓDULO CENTRAL 990.

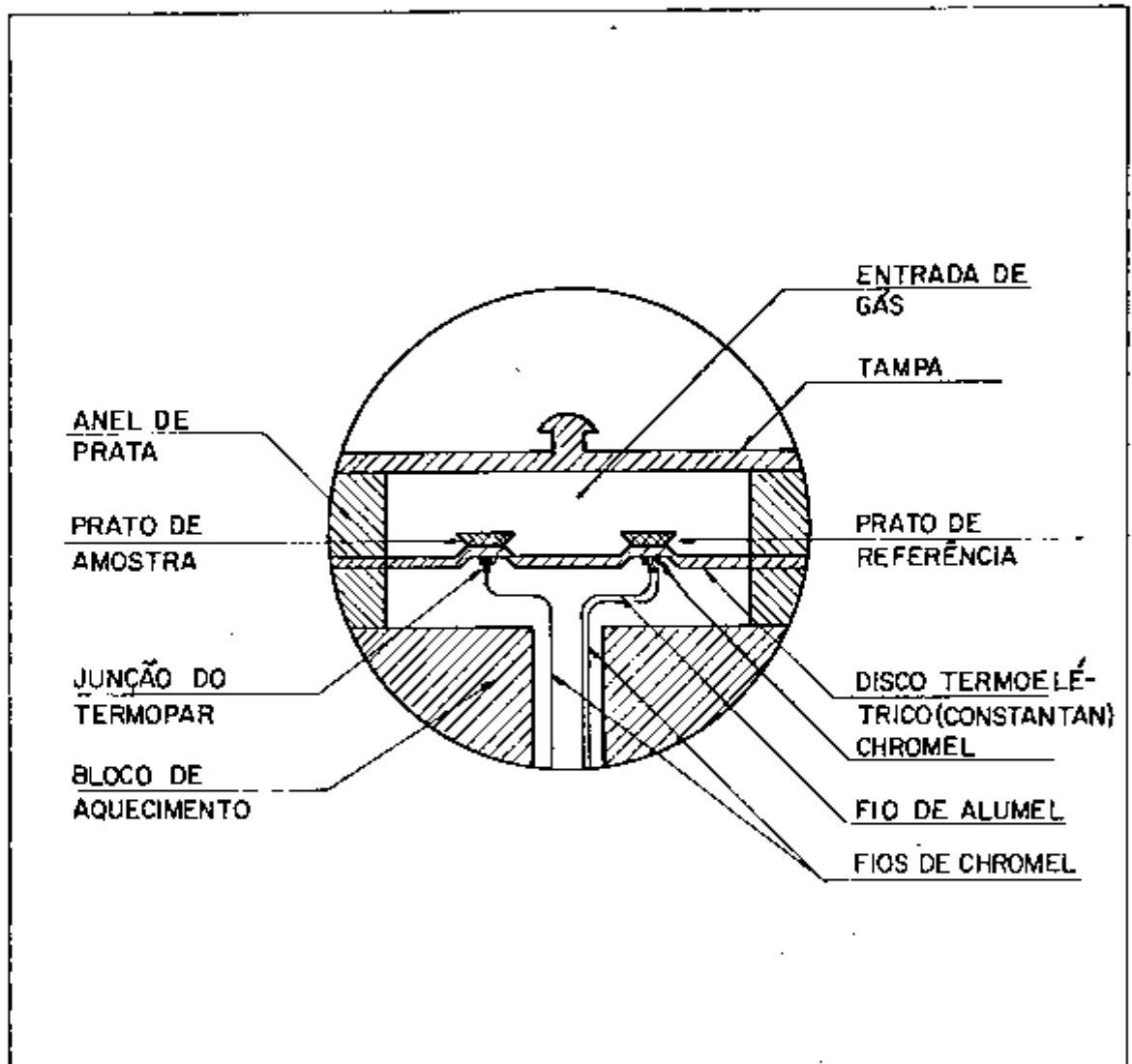


FIGURA III.3 REPRESENTAÇÃO EM DETALHES DA CÉLULA DE DSC.

- Termopar de controle: Platínel II.

A Figura III.1 mostra, em diagrama de bloco, a termobalança conectada ao Módulo Central (990).

III.2. MATERIAIS

O diuranato de amônio usado nos experimentos provém de lotes diferentes, retirado diretamente da linha de produção, úmido ou seco, das unidades piloto do Departamento de Engenharia Química (MQ) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Um tipo de diuranato identificado por DUAN-B e outro tipo identificado por DUAN-C, foram produzidos, respectivamente, por precipitação em batelada e contínua, em solução de nitrato de urânio com amônia gasosa, filtração contínua e secagem estacionária em estufa ou secagem contínua em forno elétrico do tipo túnel (9, 33), com cinta rolante de aço.

A amostragem dos compostos foi feita levando em conta não só o tipo de precipitação (batelada ou contínua) mas também, os valores dos parâmetros de precipitação (pH e temperatura) e de secagem (temperatura e tempo). Na Tabela III.1 estão relacionados vários tipos de diuranato de amônio, utilizações neste trabalho,

com os respectivos valores dos parâmetros de precipitação e secagem.

O trióxido de urânio (UO_3) utilizado neste trabalho, como no caso do DUA, foi retirado diretamente da linha de produção. Foi obtido a partir de DUAN-C, por aquecimento em forno do tipo túnel, cujas zonas de aquecimento estavam, respectivamente, a $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$ (9). A amostragem do material foi feita de acordo com as condições de preparação do diuranato de amônio (composto de partida) e com a cor do produto obtido (UO_3 - fração amarela, alaranjada e verde oliva).

Após homogeneização, em almofariz de ágata, os compostos secos foram transferidos para pequenos frascos claros com tampa e guardados.

III.3. COMPORTEAMENTO TÉRMICO

III.3.1. Variação de cor dos diuranatos de amônio e trióxido de urânio durante o aquecimento

Quantidades pequenas de amostras, colocadas em suportes de porcelana, foram submetidas ao aquecimento no intervalo de temperatura de $100^{\circ}C$ a $650^{\circ}C$, em mufla comum de laboratório. No decorrer dessa operação observou-se o comportamento dos materiais em rela -

TABELA III.1. Dados da produção dos diuranatos de amônio obtidos pelos processos de precipitação em batelada (B) e contínuo (C) utilizados neste trabalho.

DUA	PRECIPITAÇÃO			LAVAGEM	SECASEM		
	pH	T (°C)	t (min.)	NH ₄ NO ₃ 2,5%	T (°C)	t (min.)	
1-B	9,0	85	35	não	90	2160	100%
2-C	9,2	60	120	não	*	*	
3-C	9,2	20	120	não	*	*	
4-B	9,1	85	35	não	115	5760	90%
5-B	9,0	70	50	sim	90	2160	
6-B	8,7	75	40	não	180	240	100%
7-B	8,7	90	30	não	280	720	
8-B	8,3	60	35	sim	115	5760	
9-B	8,2	70	40	sim	90	2160	
10-B	7,6	65	35	sim	90	2160	
11-B	7,6	70	40	sim	130	4320	100%
12-C	7,6	60	120	não	*	*	
13-B	7,5	60	40	sim	115	5760	
14-B	7,3	65	40	não	180	240	
15-B	6,3	60	25	não	180	240	
16-B	6,0	70	35	não	90	2160	
17-B	6,0	65	35	não	130	4320	
18-B	6,0	65	35	sim	220	1440	100%
19-B	5,8	70	30	sim	130	4320	
20-C	4,0	65	180	não	280	720	
21-B	3,9	65	35	não	130	4320	

* Secadas a 30°C por 120 minutos e a 75°C e 150°C, respectivamente, por 120, 1440, 2880 e 4320 minutos.

ção às mudanças de cor, em intervalos de 50°C, após 20 minutos em cada temperatura.

III.3.2. Influência da etapa de secagem sobre o comportamento térmico do diuranato de amônio

Algumas amostras de diuranatos, do tipo DUAN-C, foram retiradas da linha de produção, ainda úmidas, com a finalidade de se verificar a influência dos parâmetros de secagem (T e t) sobre o comportamento termoanalítico destes compostos. Segundo os valores de pH e temperatura de precipitação, estes compostos foram separados em 3 tipos diferentes (Tabela III.1) : 2-C, 3-C e 12-C.

A secagem desses materiais foi realizada de dois modos, em estufa comum de laboratório e no módulo de termogravimetria.

Placas úmidas de DUAN-C foram colocadas em vidro de relógio e submetidas ao aquecimento em estufa, a 75°C e 150°C, respectivamente, por 120, 1440 e 2880 minutos. Em alguns casos, o processo foi realizado por tempos maiores (4320 minutos), a fim de simular melhor as condições operacionais de secagem utilizadas nas unidades piloto.

Do mesmo modo, por termogravimetria, es

ses compostos foram secados a 50°C, 75°C e 150°C, respectivamente por 120 minutos, com purga de ar comprimido num fluxo de 100 mL/minuto.

As amostras secadas em estufa foram trituradas em almofariz de ágata e conservadas em dessecador. Nesta operação, foi possível classificar estes diuranatos segundo um grau de dureza relativo, onde a variação nos valores dos parâmetros de secagem não apresentou influência:

DUA tipo 2-C: material mole;

DUA tipo 3-C: material duro;

DUA tipo 12-C: material muito duro.

Uma alíquota de cada composto foi usada para o tratamento térmico (TG, DTG e DSC) e outra parte foi estocada em condições de laboratório, para estudos posteriores sobre o tempo de envelhecimento dos diuranatos.

Os compostos secados no módulo de termogravimetria foram utilizados imediatamente no estudo da decomposição térmica.

III.3.3. Decomposição térmica de diuranatos de amônio envelhecidos

Compostos envelhecidos, selecionados segundo os parâmetros de precipitação (ph e T) e secagem (T e t), foram caracterizados por TG e DTG como descrito em III.4.1.

III.4. CARACTERIZAÇÃO DOS DIURANATOS DE AMÔNIO E TRIÓXI DOS DE URÂNIO

III.4.1. Curvas termogravimétricas e termogravimétricas derivadas

As curvas TG e DTG foram obtidas ao ar e em atmosfera de N_2 , com um fluxo de 100 mL por minuto, por meio do módulo Analisador Termogravimétrico 951, com capacidade de operação da temperatura ambiente até 1200°C. O controle e a medição de temperatura foram realizados por meio de termopares de Platina II e Chromel-Alumel.

A massa das amostras, colocadas em cadinho de platina, oscilou em torno de 27 mg para a maioria dos diuranatos e óxidos (UO_3). Em alguns casos, usaram-se amostras com cerca de 18 mg.

O fundo de escala de 10 polegadas do sistema balança-registrador foi ajustado de modo que um deslocamento de uma polegada no traço do registrador

(eixo Y) correspondesse a uma perda de massa de 0,5 mg.

O sistema de registro para o eixo das ordenadas (temperatura) foi fixado numa ordem de uma polegada por 100°C e a razão de aquecimento foi da ordem de 5°C por minuto.

O intervalo de temperatura estudado foi de 25°C a 650°C ou, em alguns casos, até 800°C.

O oxalato de cálcio monohidratado foi usado como composto padrão para verificar o desempenho do módulo de termogravimetria.

III.4.2. Curvas calorimétricas exploratórias diferenciais

As curvas DSC foram obtidas também em atmosfera de nitrogênio e ar, num fluxo de 100 mL por minuto, com a Célula de DSC acoplada aos módulos Célula Base e Central (990), descritos em III.1.

A massa das amostras, colocadas em cadinho de alumínio, sem diluição foi da ordem de 22 mg. Um cadinho de alumínio vazio foi usado como material de referência. Com intuito de melhorar a reprobabilidade durante o enchimento do cadinho, foi usada sempre a mesma técnica para compactar as amostras.

O registro das curvas foi feito numa

sensibilidade de 1,0 mcal/seg. por polegada, razão de aquecimento de 5°C por minuto e variação de uma polegada por 100°C no eixo das ordenadas.

O intervalo de temperatura estudado foi de 25 a 600°C para todas as amostras.

A medida das temperaturas de fusão do índio metálico e do zinco metálico foram usadas para a libração do módulo de DSC.

Neste trabalho, o uso da Célula de DSC envolveu apenas o aspecto qualitativo da caracterização dos materiais (DUA e UO_3), em substituição à Célula de DTA que tem sua operação limitada à temperatura de 500°C (III.1.4).

III.5. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

III.5.1. Determinação de urânio

A análise quantitativa de urânio nesses compostos foi feita por dois métodos: o método termogravimétrico, que consiste no aquecimento do material em termobalança, até 650°C ou 900°C, obtendo-se U_3O_8 , descrito no Apêndice 1; e, o método volumétrico, que consiste na titulação com dicromato de potássio, u-

sando difenilamina como indicador, conforme técnica descrita por FEDERGRÜN e ABRÃO (30). O segundo método foi usado apenas para verificação de alguns resultados obtidos pelo método termogravimétrico.

III.5.2. Determinação do teor de amônia

A determinação de amônia nos diuranatos foi feita em células de microdifusão, do tipo CONWAY, usando o método de titulação por retorno (back-titration) (3). A verificação dos resultados foi feita pela determinação da amônia por meio do método espectrofotométrico, usando o reagente de Nessler (5).

III.5.3. Determinação de íons nitrato

Os íons nitrato, ocultos nesses compostos, foram determinados por espectrofotometria de absorção molecular, após separação do urânio por troca iônica. O reagente colorimétrico usado para sensibilizar a presença de nitrato foi o ácido 1-2-4 fenoldissulfônico (62), fazendo-se a leitura em 405 nm.

III.5.4. Determinação do teor de água

Foi feita pelo método termogravimétrico, a partir de cálculos de perda de massa (curvas TG e

DTG), no intervalo de temperatura de 20°C a 200°C (215°C ou 225°C, dependendo do tipo de material; água livre e água de cristalização), pelo uso das temperaturas inicial e final dos picos DTG, como indicadores do início e término da perda de água. A água de composição foi calculada do mesmo modo, no intervalo de temperatura de 200°C a 450°C, por diferença de massa após conhecer as porcentagens de NH_3 , NO_3^- e $\text{UO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ combinada quimicamente = $100 - (\% \text{UO}_3 + \% \text{NH}_3 + \% \text{NO}_3^- + \% \text{H}_2\text{O de cristalização})$.

III.5.5. Determinação das razões molares $\frac{\text{NH}_4^+}{\text{U}}$,
 $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{U}}$ e $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{U}}$

Foram calculadas a partir da relação entre os dados obtidos nos itens III.5.2, III.5.3 e III.5.4 com os dados do item III.5.1.

III.5.6. Determinação da razão O/U no resíduo de calcinação dos compostos

A composição da fase U_3O_{8-x} foi calculada a partir da perda de massa do material acima de 570°C, considerando-se que a fase UO_3 é estequiométrica (método termogravimétrico). A verificação dos resultados foi feita pelo método volumétrico citado em III.5.1.

III.5.7. Determinação da densidade

A densidade média ou aparente, chamada comumente "densidade solta", foi obtida de acordo com o método padrão ⁽⁶⁵⁾ que consiste em encher, sob condições determinadas, um recipiente de dimensões específicas ($25 \pm 0,05 \text{ cm}^3$) com o pó e pesar essa quantidade, calculando-se em seguida a relação massa/volume.

A densidade batida foi determinada de acordo com o método clássico, que consiste em colocar uma quantidade conhecida de pó numa proveta graduada, deixando-a cair livremente 20 vezes de uma altura de 15 cm sobre uma base de borracha semi-dura, calculando-se a seguir a densidade do pó a partir da massa da amostra e do volume que esta ocupa na proveta ⁽⁶⁵⁾.

III.5.8. Determinação da superfície específica

Foi determinada pela adsorção de nitrogênio, usando o princípio B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). ⁽⁴⁾.

IV. RESULTADOS

IV.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Algumas operações iniciais foram realizadas, por TG e DTG, a fim de avaliar a melhor quantidade de amostra e a influência do tamanho do grão na decomposição térmica dos diuranatos de amônio.

IV.1.1. Quantidade de amostra

Em geral, a decomposição térmica do DUA, no intervalo de temperatura de 20°C a 550°C, apresenta, aproximadamente, de 12 a 20 % de perda de massa. As reações envolvidas apresentam variações de massa entre 0,10 % a 8,00 % da massa original.

Apesar da alta sensibilidade da termobalança (item III.1.1.5), verificou-se que quantidades de amostra abaixo de 5 mg resultavam em curvas com baixa resolução para determinadas reações. No entanto, devido ao pequeno tamanho do cadinho, massas acima de 35 mg resultavam em perdas por transbordamento. Assim, resultados reproduzíveis foram obtidos empregando-se cargas de amostras com massas entre 10 e 30 mg.

A escolha de cargas de amostra em torno de 27 mg pode ser atribuída à melhor resolução dos eventos sobre as curvas TG e DTG, que facilitou a interpretação dos resultados, principalmente, para as reações com baixa porcentagem de perda de massa (menor 0,20 %).

IV.1.2. Tamanho do grão

Pós de DJA, em geral, apresentam-se sob a forma de aglomerados de pequenas partículas. Por peneiramento, separaram-se os grãos em duas frações:

- Fração grossa, formada de partículas e aglomerados de partículas, $\geq 0,10$ mm (~ 10 %);
- Fração fina, composta por partículas e aglomerados de partículas, $\geq 0,08$ mm (~ 90 %).

Curvas TG e DTG foram obtidas para as frações grossa, fina e amostra original. Os resultados revelaram o mesmo comportamento térmico para as três frações. Portanto, não foi necessário fazer separação prévia de grãos para estudo da decomposição térmica desses compostos.

IV.1.3. Variação de cor durante o aquecimento dos diuranatos de amônio ao ar

Os diuranatos de amônio são compostos de

cor amarelada, que apresentam variações de cores quando submetidos ao aquecimento. Neste trabalho, utilizando três diferentes lotes de cada tipo de diuranato, verificou-se que a intensidade da cor amarela nos pós de DJA (envelhecidos) variou em função dos parâmetros de secagem:

- Amarela: foi observada nos compostos secados em temperatura e tempo, respectivamente, de até 105°C e 5800 minutos.

- Amarela muito clara: nos compostos secados no intervalo de temperatura de 130 a 180°C, por tempo superior a 240 minutos.

- Alaranjada: nos compostos secados em temperatura e tempo, respectivamente, acima de 200°C e 360 minutos.

A cor dos compostos começa a mudar em temperaturas acima de 150°C, passando, gradualmente, de uma cor amarelada a alaranjado no intervalo de temperatura de 150°C a 250°C.

De 250°C a 450°C os compostos apresentam uma mudança gradual de cor, do alaranjado a uma mistura de cores do alaranjado com o marron e o verde oliva, ou do alaranjado ao marron ou verde oliva, ou do alaranjado ao vermelho tijolo, dependendo do diuranato. Esse intervalo de temperatura coincidiu com as temperaturas de liberação de amônia e decomposição de nitrato.

De acordo com a descrição em II.3.1 (de-

composição térmica do DUA), entre 450°C e 550°C, o UO_3 é a fase predominante para os compostos que apresentaram as cores alaranjado e vermelho tijolo e uma possível mistura de UO_3 e U_3O_8 para os compostos com as cores marron e verde oliva.

Acima de 550°C, a cor dos compostos passa a ser o verde oliva ou o preto. A diferença de cor no resíduo, a 650°C, pode ser atribuída à formação da fase U_3O_8 com diferente razão O/U.

Na Tabela IV.1 estão as variações de cor observadas ao se aquecer os diuranatos de amônio relacionados na Tabela III.1.

IV.1.4. Estudo comparativo do comportamento térmico de quatro tipos de diuranato de amônio envelhecidos

De acordo com as informações em II.1, o pH de precipitação foi considerado, entre outros fatores, o parâmetro mais importante na produção de DUA. Portanto, com o objetivo de avaliar a eficiência dos métodos termoanalíticos no estudo da decomposição térmica do DUA, algumas amostras, 1-B, 4-B, 6-B e 7-B (Tabela III.1), produzidas, aproximadamente, no mesmo pH (9,0) foram caracterizadas por TG e DTG.

As Figuras IV.1 e IV.2 ilustram, respectivamente, os resultados da termogravimetria (curvas TG) e

TABELA IV.1 - Variação da cor dos diuranatos de amônio (TABELA III.1) quando submetidos ao aquecimento no intervalo de 100°C a 650°C.

Temperatura (°C)	DUA / COR										
	1-B	5-B 9-B 10-B 16-B	4-B 8-B 13-B	11-B 17-B	15-B	6-B	7-B	18-B	19-B 21-B	14-B	20-C
100	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo claro	Amarelo claro	Amarelo claro	Amarelo claro	Amarelo claro	Amarelo mto.cl.	Amarelo mto.cl.	Alaranjado claro
150	Al.claro	Al.claro	Amarelo	Amarelo	Amarelo claro	Amarelo claro	Amarelo claro	Alaranjado claro	Amarelo mto.cl.	Amarelo mto.cl.	Alaranjado claro
200	Al.claro	Al.claro	Al.claro	Al.claro	Amarelo claro	Amarelo claro	Amarelo claro	Alaranjado	Alaranjado	Alaranjado cl.	Alaranjado
250	Al.claro	Alaranjado	Alaranjado	Al.claro	Alaranjado	Amarelo claro	Alaranjado	Alaranjado	Alaranjado esc.	Alaranjado cl.	Alaranjado esc.
300	Al.claro	Al.c/Verde oliva	Alaranjado	Al.claro	Al.escuro	Alaranjado claro	Alaranjado	Alaranjado	Vermelho tijolo	Alaranjado esc.	Alaranjado esc.
350	Al.escuro	Al.c/Verde oliva	Verde oliva cl.	Al.c/Marron claro	Al.escuro c/Verde oliva	Alaranjado claro	Alaranjado	Alaranjado c/Marron	Vermelho tijolo	Vermelho tijolo	Alaranjado esc.
400	Al.escuro	Al.c/Verde oliva	Verde oliva cl.	Al.c/Marron	Al.escuro c/Verde oliva	Alaranjado esc.	Marron escuro	Marron escuro	Vermelho tijolo	Vermelho tijolo	Marron escuro
450	Al.escuro	Al.c/Verde oliva	Marron	Al.c/Marron	Al.escuro c/Verde oliva	Alaranjado esc.	Marron mto. escuro	Marron escuro	Vermelho tijolo	Vermelho tijolo	Preto
500	Al.escuro	Al.c/Verde oliva	Marron	Al.c/Marron	Al.escuro c/Verde oliva	Alaranjado do esc.	Marron mto. escuro	Marron escuro	Vermelho tijolo	Vermelho tijolo	Preto
550	Al.escuro	Verde oliva	Marron escuro	Al.c/Marron	Al.escuro c/Verde oliva	Alaranjado do esc.	Marron mto. escuro	Marron mto. escuro	Vermelho tijolo	Vermelho tijolo	Preto
600	Verde oliva	Verde oliva	Marron escuro	Preto	Marron claro	Marron	Marron mto. escuro	Preto	Preto	Vermelho tijolo	Preto
650	Verde oliva	Verde oliva	Verde oliva	Preto	Verde oliva	Verde oliva	Marron mto. esc.c/V.oliva	Preto	Preto	Preto	Preto

Am. = Amarelo; Al. = Alaranjado; mto.cl. = muito claro; mto.esc. = muito escuro

da termogravimetria derivada (curvas DTG) para a decomposição térmica desses diuranatos. Os dados relativos às curvas TG e DTG estão apresentados na Tabela IV.2.

O número de picos nas curvas DTG (Figura IV.2), por exemplo, até a formação do composto intermediário, que inicia acima de 400°C , mostram 5 (cinco) reações para o DUA tipo 1-B, 4 (quatro) reações para os tipos 4-B e 6-B e 3 (três) reações para o tipo 7-B. Com exceção da reação em 198°C , observada nas curvas DTG dos diuranatos 1-B e 6-B e em 585°C , observada nas curvas DTG dos compostos 2-B e 6-B, todas as outras reações ocorreram em temperaturas e intervalos de temperatura diferentes (Tabela IV.2). Associadas a essas observações, pode-se assinalar a grande variação nos teores de voláteis liberados em cada reação (Tabela IV.2), revelando composições químicas diferentes para esses compostos.

A estabilidade térmica dos compostos intermediários (UO_3) formados a partir das amostras 4-B e 7-B foi menor do que aqueles formados a partir das amostras 1-B e 6-B, cujas reações de decomposição se iniciaram, respectivamente, em torno de 520°C e 557°C . No primeiro caso, a reação de decomposição térmica se deu por meio de duas etapas, com perda de massa acima de 2 %, enquanto, no segundo caso essa reação ocorreu por meio de uma só etapa, apresentando perda de massa em torno de 1,6 % (Figura IV.2 e Tabela IV.2).

As diferenças, acima apontadas, para os

valores de temperatura e perda de massa (%) verificadas nas curvas TG e DTG, correspondentes à decomposição térmica desses diuranatos, mostram que os parâmetros de precipitação, por si só, não estabelecem um comportamento térmico definido para esses compostos. Assim, pode-se concluir que o comportamento térmico dos diuranatos de amônio varia em função, também, dos parâmetros de secagem (temperatura e tempo). Esses resultados estão de acordo com os dados da literatura descritos em II.1.

Para verificar a influência da variação dos parâmetros de secagem, isolada ou associada às condições de precipitação, sobre o comportamento térmico dos diuranatos de amônio, foram executados experimentos com amostras de DUA produzido pelo processo de precipitação contínua, conforme descrito em III.3.2.

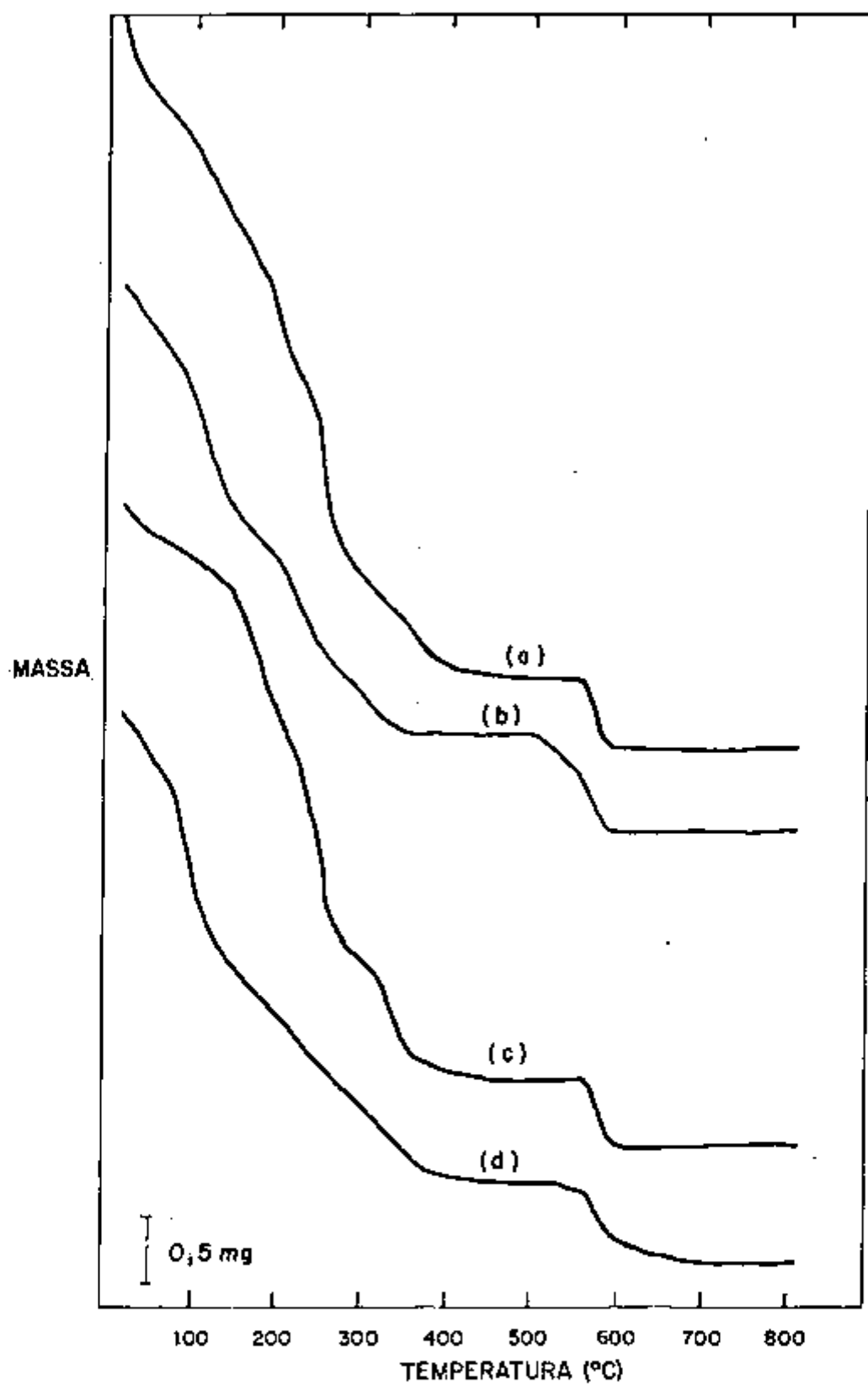


Figura IV.1 - Curvas TG de 4 amostras de DUA produzidas, aproximadamente, no mesmo pH ($\sim 9,0$) e secadas em temperaturas e tempos diferentes: (a) 1-B, (b) 4-B, (c) 6-B, (d) 7-B (Tabela III.1).

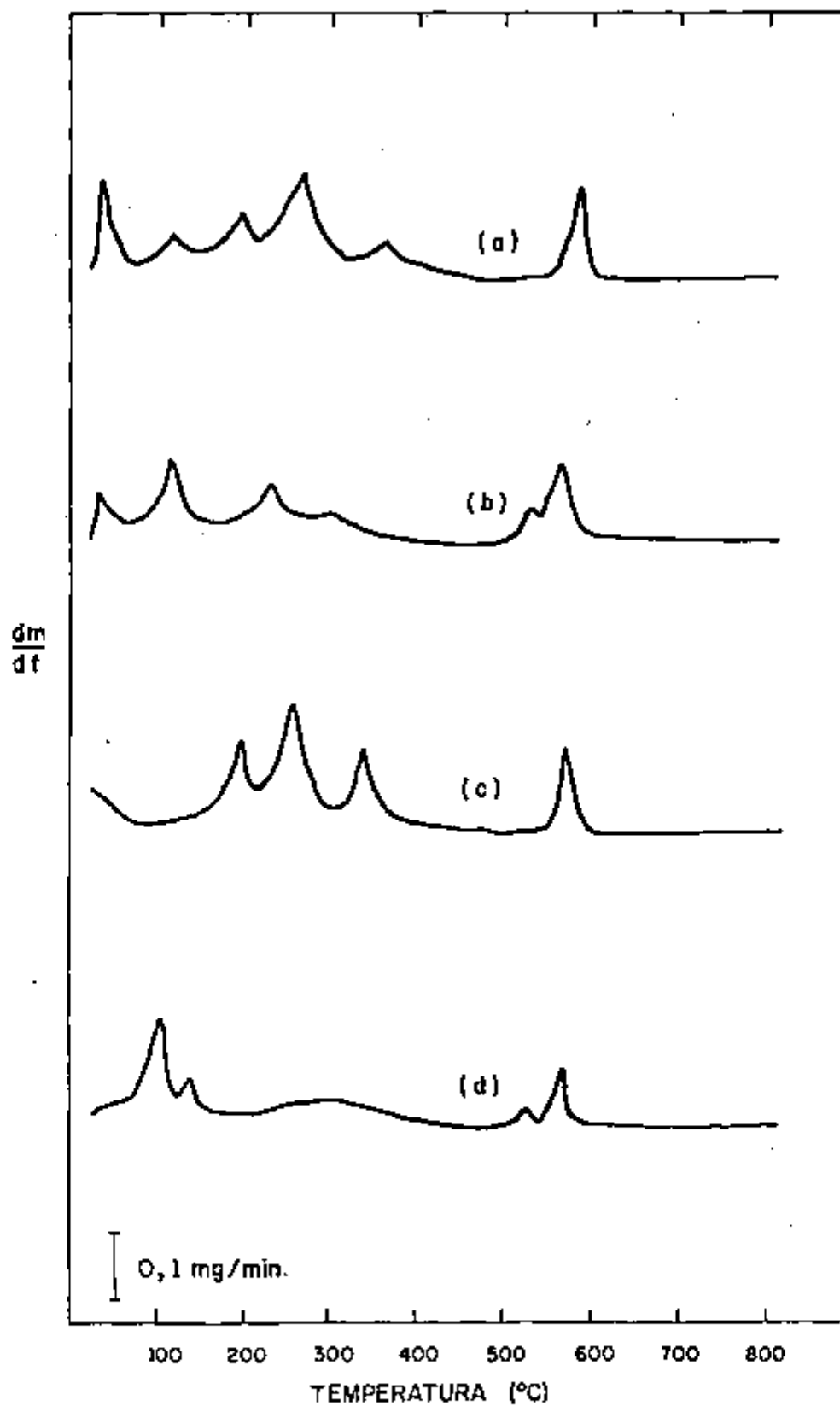


Figura IV. 2 - Curvas DTG de 4 amostras de DUA produzidas aproximadamente, no mesmo pH ($\sim 9,0$) e secadas em temperaturas e tempos diferentes: (a) 1-B, (b) 4-B, (c) 6-B, (d) 7-B (Tabela III. 1).

TABELA IV.2 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica de quatro amostras de DUA produzidas, aproximadamente, no mesmo pH (29,0).

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da de composição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
1-B	20 - 71	30	1,11	1,11	87,81	86,20
	71 - 164	119	2,95	4,06		
	164 - 214	198	2,18	6,24		
	214 - 348	270	5,73	11,97		
	348 - 449	375	1,07	13,04		
	449 - 559	-	0,26	13,30		
559 - 602	590	1,61	14,91			
4-B	20 - 81	27	1,90	1,90	90,88	88,67
	81 - 194	122	4,61	6,51		
	194 - 290	238	3,04	9,55		
	290 - 407	322	1,31	10,86		
	407 - 525	-	0,16	11,02		
	525 - 561	550	0,74	11,76		
561 - 614	585	1,47	13,23			
6-B	20 - 115	-	1,58	1,58	87,57	86,09
	115 - 222	198	4,14	6,72		
	222 - 317	258	5,48	11,20		
	317 - 445	340	2,73	13,93		
	445 - 565	-	0,08	14,01		
	565 - 610	586	1,48	15,49		
7-B	20 - 74	-	1,66	1,66	90,65	88,59
	74 - 120	103	3,29	4,95		
	120 - 178	135	1,76	6,71		
	178 - 426	300	4,30	11,01		
	426 - 518	-	-	-		
	518 - 555	542	0,35	11,36		
	555 - 610	586	1,32	12,68		
610 - 700	-	0,39	13,07			

- Sem pico

IV.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SECAGEM SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS DIURANATOS DE AMÔNIO

IV.2.1. Secagem no módulo de termogravimetria e decomposição térmica dos diuranatos maciços.

Na Figura IV.3 estão representadas as curvas TG e DTG que mostram a variação do comportamento térmico em função da variação da temperatura e tempo de secagem, respectivamente, para os diuranatos 2-C, 3-C e 12-C (Tabela III.1) secados no módulo de termogravimetria. De acordo com essas curvas, os compostos estão relativamente secos após 50, 25 e 10 minutos, respectivamente, a 50°C, 75°C e 150°C.

Os teores de voláteis liberados durante a secagem nessas temperaturas, por 120 minutos, apresentados sob a forma de perda de massa (%) em função do tempo, estão na Tabela IV.3. Apesar das curvas TG e DTG apresentarem o mesmo formato para a secagem desses compostos, verificou-se maior perda de massa (%) para DUA tipo 12-C secado a 75°C e 150°C (Tabela IV.3).

Para cada temperatura de secagem encontram-se nas Figuras IV.4 e IV.5 as curvas TG e DTG correspondentes à decomposição térmica desses compostos, no estado maciço, até a fase U_3O_8 . Os dados relativos a essas curvas estão apresentados nas Tabelas IV.4, IV.5 e IV.6.

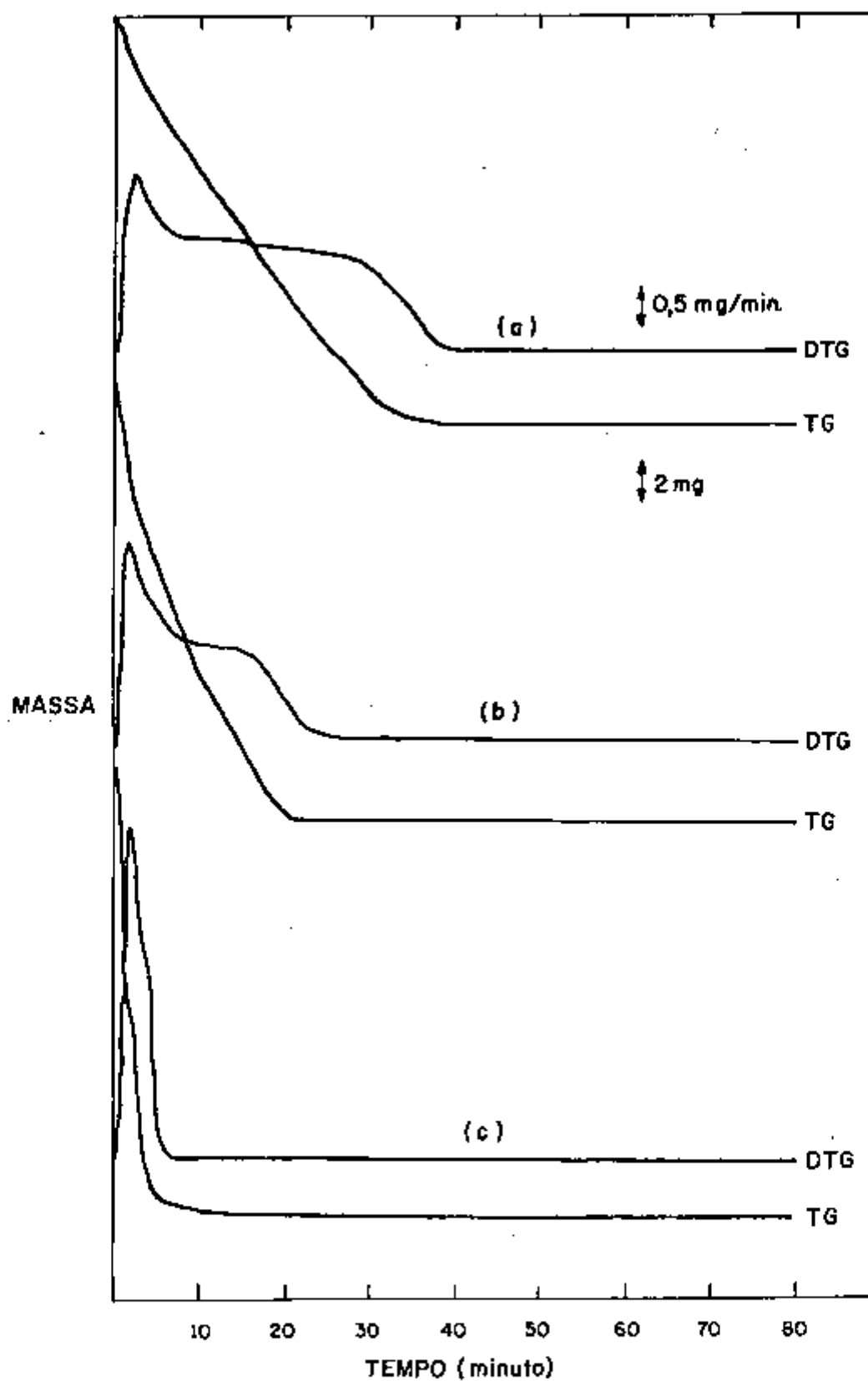


Figura IV.3 - Curvas TG e DTG da secagem dos diuranatos de amônio 2-C, 3-C e 12-C, em diferentes temperaturas: (a) 50°C, (b) 75°C e (c) 150°C.

TABELA IV.3 - Dados obtidos das curvas TG e DTG da secagem dos diuranatos de amônio 2-C, 3-C e 12-C em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Perda de Massa (%)		
		D U A		
		2-C	3-C	12-C
50	8	13,71	12,87	13,20
	28	39,78	36,48	40,60
	43	49,25	47,10	49,20
	120	50,21	50,00	50,20
75	8	24,17	26,71	27,29
	26	48,61	48,35	51,05
	120	50,73	50,03	51,81
150	10	50,36	50,09	52,83
	120	51,98	51,99	53,79

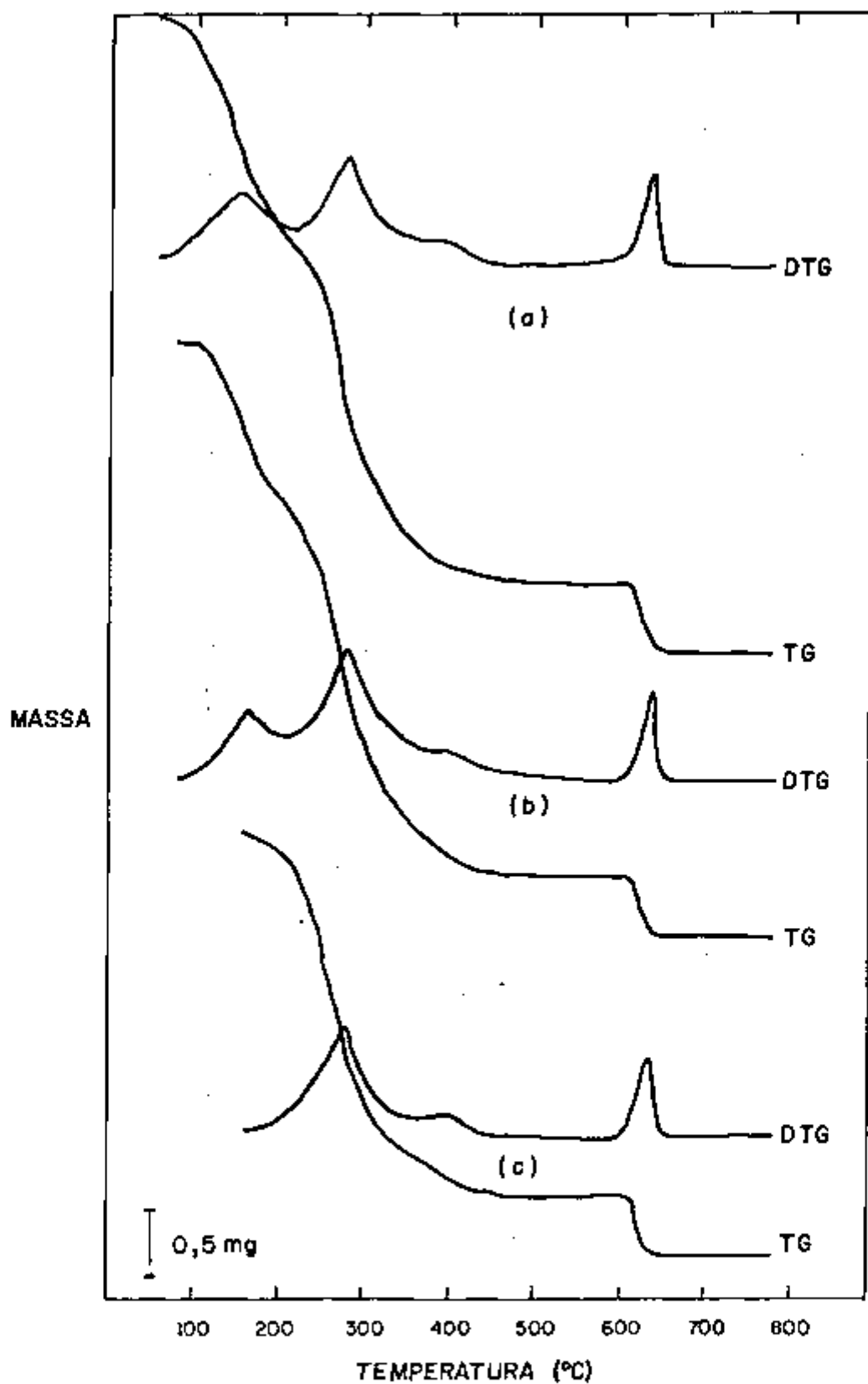


Figura IV.4 - Curvas TG e DTG da decomposição térmica dos diuronatos de amônio 2-C e 12-C, na forma maciça, após secagem : (a) 50°C, (b) 75°C e (c) 150°C, respectivamente por 120 minutos.

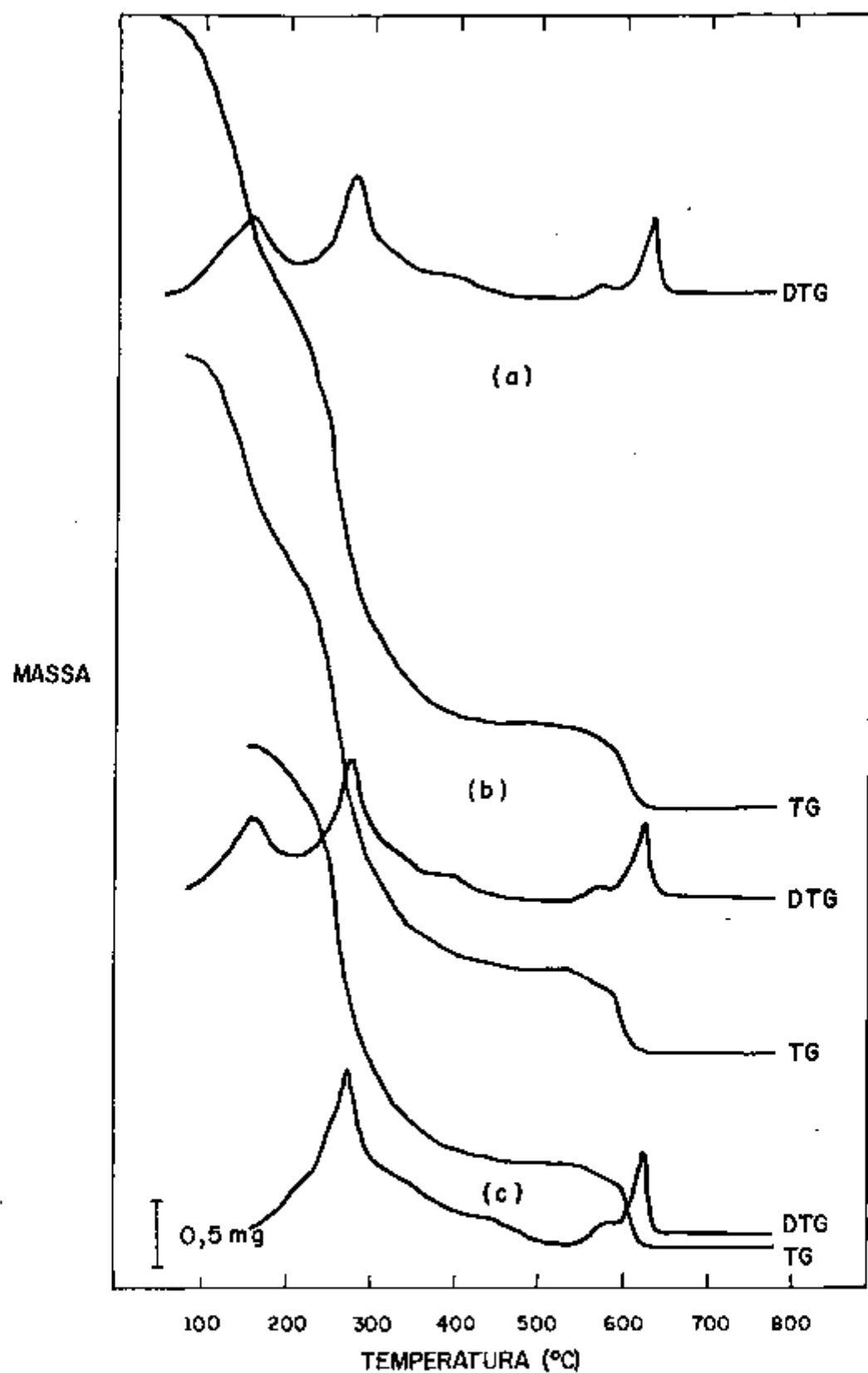


Figura IV.5 - Curvas TG e DTG da decomposição térmica do diuronato de amônio 3-C, na forma maciça após secagem: (a) 50°C, (b) 75°C, e (c) 150°C, respectivamente por 120 minutos.

TABELA IV.4 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, na forma maciça, seca dos a 50°C por 120 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	50 - 75	-	0,30	0,30		
	75 - 212	150	5,36	5,66		
	212 - 375	275	7,70	13,36		
	375 - 485	400	0,86	14,22	86,08	84,52
	485 - 585	-	-	-		
	585 - 660	630	1,56	15,78		
3-C	50 - 75	-	0,21	0,21		
	75 - 212	154	5,53	5,74		
	212 - 375	280	7,63	13,37		
	375 - 485	400	0,63	14,00	86,21	84,50
	485 - 535	-	-	-		
	535 - 593	582	0,24	14,24		
	593 - 660	634	1,46	15,70		
12-C	50 - 75	-	0,68	0,68		
	75 - 212	150	5,16	5,84		
	212 - 375	282	7,34	13,18		
	375 - 482	410	0,83	14,01	86,67	85,09
	482 - 608	-	-	-		
	608 - 685	636	1,58	15,59		

- Sem pico

TABELA IV.5 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, na forma maciça, secados a 75°C por 120 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	75 - 212	152	4,85	4,85	86,92	85,33
	212 - 375	273	7,48	12,33		
	375 - 485	395	0,75	13,08		
	485 - 586	-	-			
	586 - 660	630	1,59	14,67		
3-C	75 - 212	150	4,20	4,20	87,58	85,85
	212 - 375	275	7,64	11,84		
		345				
	375 - 485	435	0,58	12,42		
	485 - 540	-	-			
	540 - 589	570	0,21	12,63		
589 - 645	626	1,52	14,15			
12-C	75 - 215	157	4,08	4,08	87,41	85,90
	215 - 375	280	7,76	11,84		
	375 - 485	395	0,75	12,59		
	485 - 612	-	-			
	612 - 660	636	1,51	14,10		

- Sem pico

TABELA IV.6 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, na forma maciça, secados a 150°C por 120 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	150 - 375	275	8,26	8,26		
	375 - 485	400	0,29	8,55	91,45	89,89
	485 - 593	-	-			
	593 - 660	633	1,56	10,11		
3-C	150 - 375	275	8,53	8,53		
		350				
	375 - 485	440	0,69	9,22	90,78	89,02
	485 - 540	-	-			
	540 - 590	575	0,21	9,43		
	590 - 660	627	1,55	10,98		
12-C	150 - 375	280	8,24	8,24		
	375 - 485	400	0,85	9,09	90,91	89,33
	485 - 608	-	-			
	608 - 660	638	1,58	10,67		

- Sem pico

Os resultados mostraram que o número de reações envolvidas na decomposição térmica dos diuranatos de amônio depende da temperatura de secagem:

- 50°C: a água livre não foi totalmente eliminada, observando-se 5 perdas de massa para os DUA 2-C e 12-C e 6 perdas de massa para o DUA 3-C (Tabela IV.4);
- 75°C: ausência de água livre, observam-se 4 perdas de massa para os DUA 2-C e 12-C e 5 perdas de massa para o DUA 3-C (Tabela IV.5);
- 150°C: ausência de água livre e eliminação parcial da água de cristalização, observam-se apenas 3 perdas de massa para os DUA 2-C e 12-C e 4 perdas de massa para o DUA 3-C (Tabela IV.6).

Os compostos precipitados em pH acima de 9,0 e a 60°C (tipo 2-C), apresentaram diminuição da perda de massa na reação em torno de 400°C, em função do aumento da temperatura de secagem. Por outro lado, essa perda de massa permaneceu aproximadamente constante na decomposição térmica dos compostos precipitados em pH acima de 9,0 e a 20°C (tipo 3-C) e, em pH acima de 7,0 e a 60°C (tipo 12-C) (Tabelas IV.4, IV.5 e IV.6).

Os dados das Tabelas IV.4, IV.5 e IV.6 mostram que o óxido intermediário (UO_3) obtido do DUA 3-C tem menor estabilidade térmica que os demais, com reação de decomposição térmica se processando em duas etapas sobrepostas (Figura IV.5).

IV.2.2 - Secagem em estufa e decomposição térmica dos compostos pulverizados

Os produtos secados em estufa, conforme descrição em III.3.2, foram previamente pulverizados, antes do tratamento termoanalítico.

As curvas TG e DTG obtidas da decomposição térmica desses produtos, secados a 75°C e 150°C por 120 minutos, estão nas Figuras de IV.6 a IV.9. As perdas de massa (%) e a formação percentual dos óxidos de urânio correspondentes estão nas Tabelas IV.7 e IV.8.

Os dados apresentados nessas figuras e tabelas, comparados com aqueles da decomposição dos produtos no estado maciço (IV.2.1), mostram um comportamento térmico com as seguintes características:

- Independente do tipo de diuranato e da temperatura de secagem, as temperaturas das reações são mais altas e os intervalos de temperatura correspondentes são maiores para os produtos no estado maciço.
- Os produtos na forma de pó apresentaram duas reações no intervalo de temperatura de 20°C a 205°C ; com exceção dos diuranatos precipitados em pH acima de 7,0 e a 60°C (tipo 12-C), secado a 75°C (Tabela IV.7), que apresentaram três reações. A perda de massa (%) nesse intervalo de temperatura foi menor para os produtos no estado maciço, mostrando que o excesso de perda de massa (%) verificado nas curvas TG dos produtos na forma de pó, pode ser atribuído à água absorvida durante a pulve-

rização. Nos produtos pulverizados a temperatura do pico (T_p) na curva DTG para a reação acima de 75°C foi mais alta ($169\pm 4^\circ\text{C}$) quando secados a 150°C do que a 75°C (Tabelas IV.7 e IV.8).

- Nos produtos pulverizados verificam-se duas reações para o diuranato 12-C e apenas uma reação para os diuranatos 2-C e 3-C, independente da temperatura de secagem, no intervalo de temperatura de 205°C a 370°C . Para temperatura de secagem mais alta (150°C), a liberação de voláteis foi maior na curva TG da decomposição do diuranato 2-C (pó) do que naquelas dos demais produtos (pó), que ao contrário, apresentaram menor perda de massa (%) do que nas curvas TG da decomposição desses produtos secados a 75°C . Nesse intervalo de temperatura a perda de massa (%) foi maior para os produtos no estado maciço.
- Antes da formação de um patamar na curva TG há uma reação comum a esses produtos, que na forma de pó apresentou maior perda de massa (%) para o diuranato 3-C (-1,48%) e maior intervalo de temperatura para o diuranato 12-C ($370-520^\circ\text{C}$), independente da temperatura de secagem. As curvas TG dos diuranatos 2-C e 3-C, na forma de pó, apresentaram maior perda de massa (%) do que aquelas dos mesmos produtos no estado maciço. Essa perda de massa (%) foi aproximadamente a mesma nas curvas TG do diuranato 12-C, secado a 150°C , nos estados maciço e pulverizado, e menor na forma de pó quando secado a 75°C .

- Um patamar nas curvas TG dos diuranatos no estado pulverizado, acima de 445°C , caracteriza a formação do composto intermediário, UO_3 , que apresentou perda de massa lenta e gradual até sua reação de decomposição. Para os diuranatos 2-C e 3-C essa perda de massa (%) foi maior quando secados a 150°C . No caso do diuranato 12-C, secado a 75°C e 150°C , verificou-se, aproximadamente, a mesma perda de massa (%). Nas curvas TG desses produtos no estado maciço esse patamar não apresentou variação de massa.
- A decomposição térmica do composto intermediário (UO_3), na forma de pó, ocorreu por meio de uma reação (-585°C) para os diuranatos 2-C e 3-C, e duas reações sobrepostas (-540°C e 590°C) para o produto 12-C, que apresentou menor estabilidade térmica.
- Os teores de óxidos formados, com uma variação em torno de 1%, foram de 87% em UO_3 e 85% em U_3O_8 para os produtos secados a 75°C , e de 91% em UO_3 e 89% em U_3O_8 para os produtos secados a 150°C , tanto no estado maciço como na forma de pó.

As demais curvas TG e DTG correspondentes à decomposição térmica desses diuranatos de amônio, secados a 75°C e 150°C , respectivamente, por 1440 e 2880 ou 4320 minutos estão, juntamente, com os dados dessas curvas no Apêndice 2.

A partir dessas informações observou-se que, independentemente do diuranato e da temperatura de secagem, ocorre diminuição no teor de voláteis liberados na primeira reação (35°C) e aumento na perda de massa (%) na reação em torno de 375°C , para tempos de secagem maiores. Também, independentemente do tipo de diuranato, os teores de óxidos formados (%) foram mais altos para os produtos secados a 150°C e cresceu com o aumento do tempo de secagem. No caso da secagem a 75°C , a formação percentual dos óxidos de urânio (UO_3 e U_3O_8) permaneceu, aproximadamente, igual.

O trióxido de urânio obtido do diuranato 12-C, secado a 75°C por 120 e 1440 minutos e a 105°C por 120 minutos, apresentou maior estabilidade térmica do que os demais UO_3 e a reação de decomposição ocorreu em duas etapas sobrepostas. O UO_3 produzido a partir do diuranato 12-C, secado a 75°C por 2880 minutos ou a 150°C por 1440, 2880 e 4320 minutos, apresentou o mesmo comportamento térmico daqueles obtidos dos produtos 2-C e 3-C.

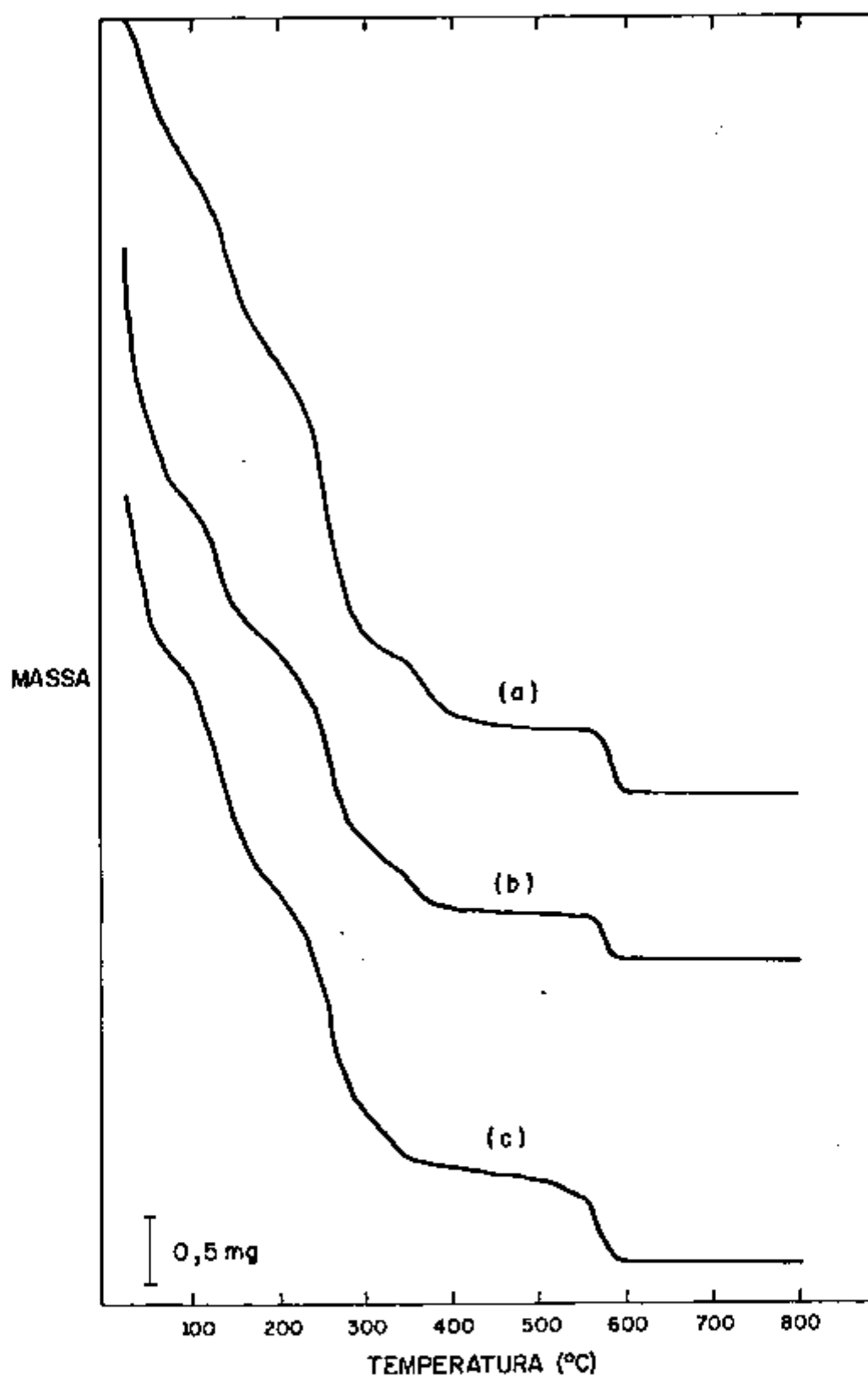


Figura IV.6 - Curvas TG da decomposição térmica de diuronatos de amônio, pulverizados, secados a 75°C por 120 minutos: (a) 2-C, (b) 3-C e (c) 12-C.

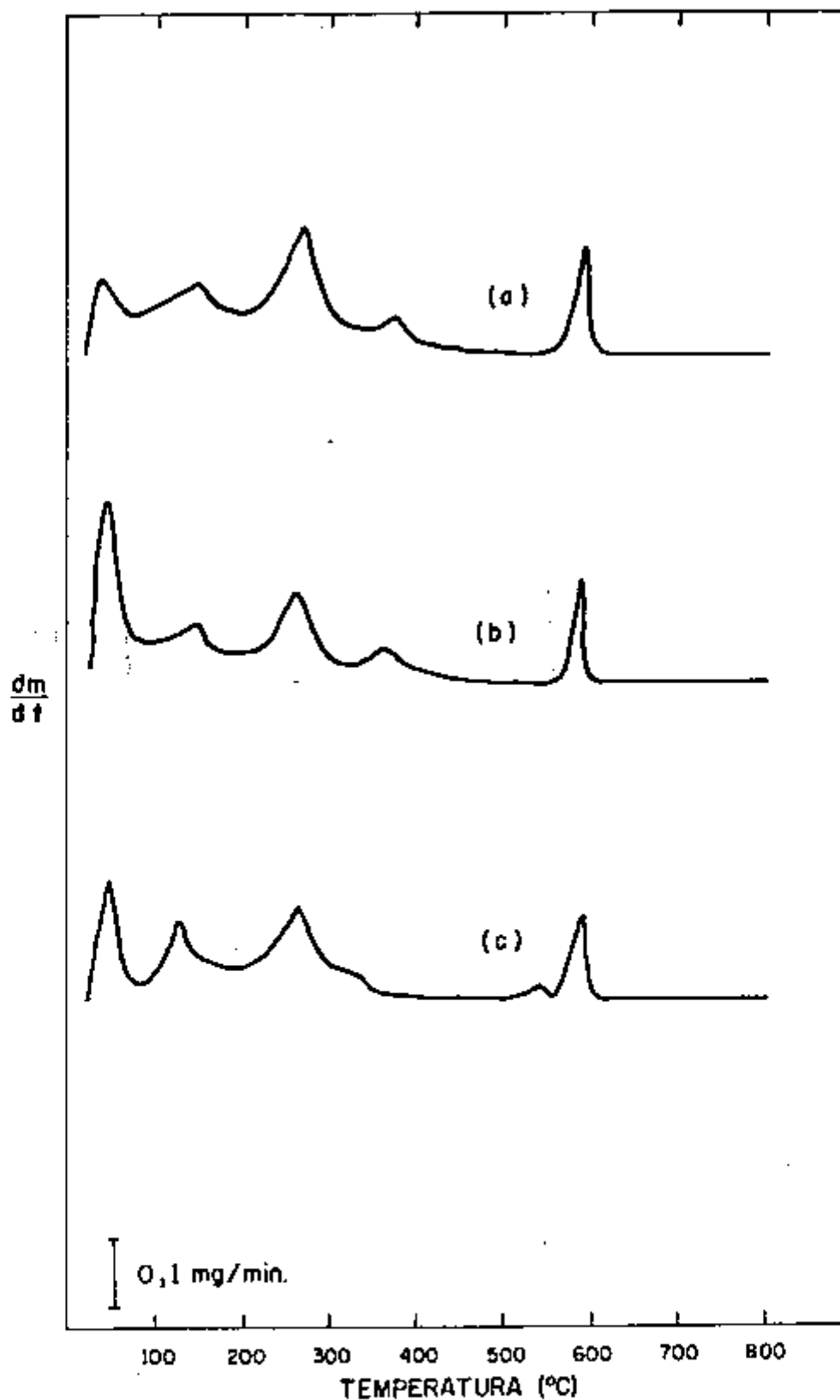


Figura IV.7 - Curvas DTG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 75°C por 120 minutos: (a) 2-C, (b) 3-C e (c) 12-C.

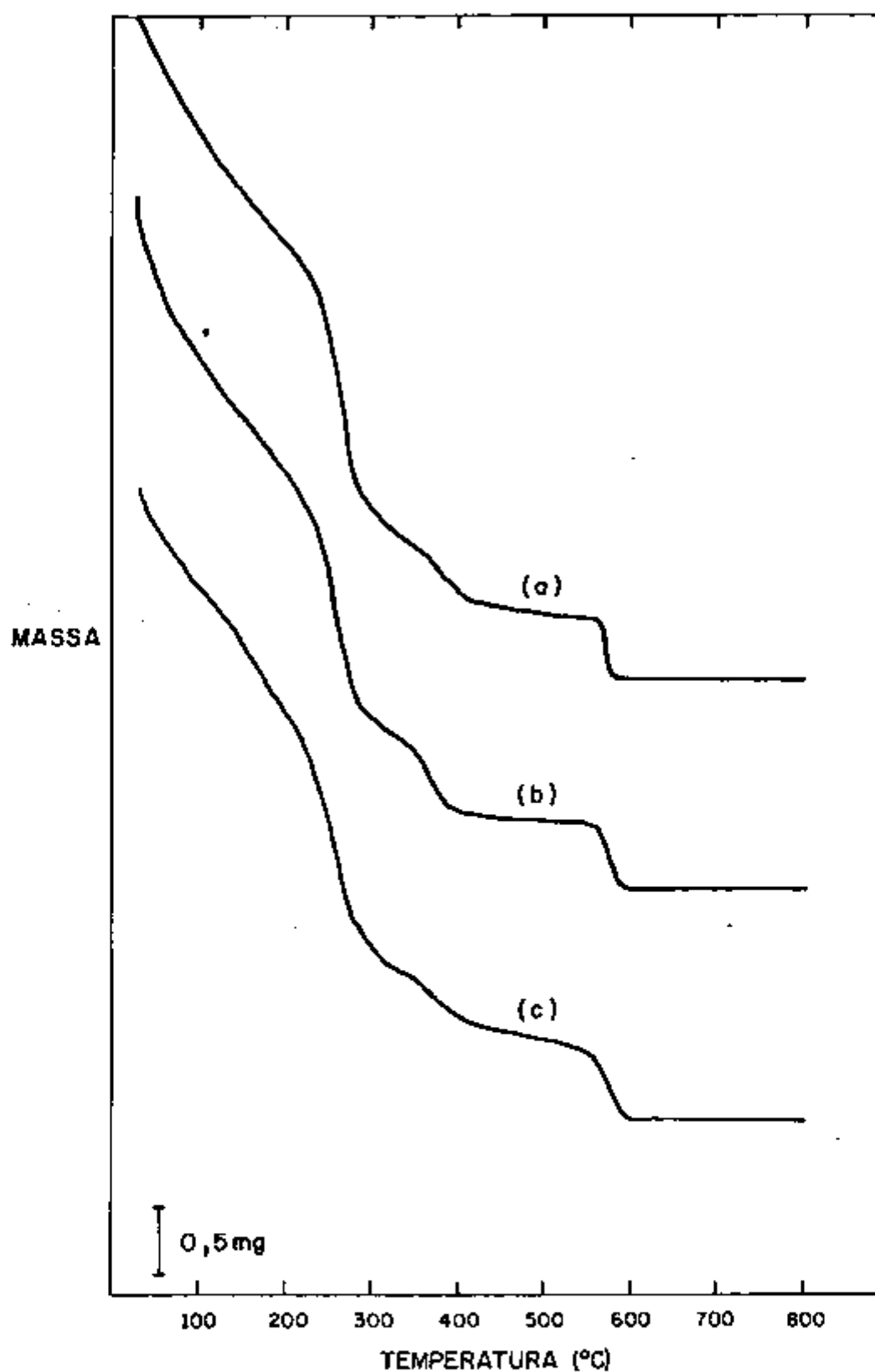


Figura IV.8 - Curvas TG da decomposição térmica de diuronatos de amônio, pulverizados, secados a 150°C por 120 minutos: (a) 2-C, (b) 3-C, e (c) 12-C.

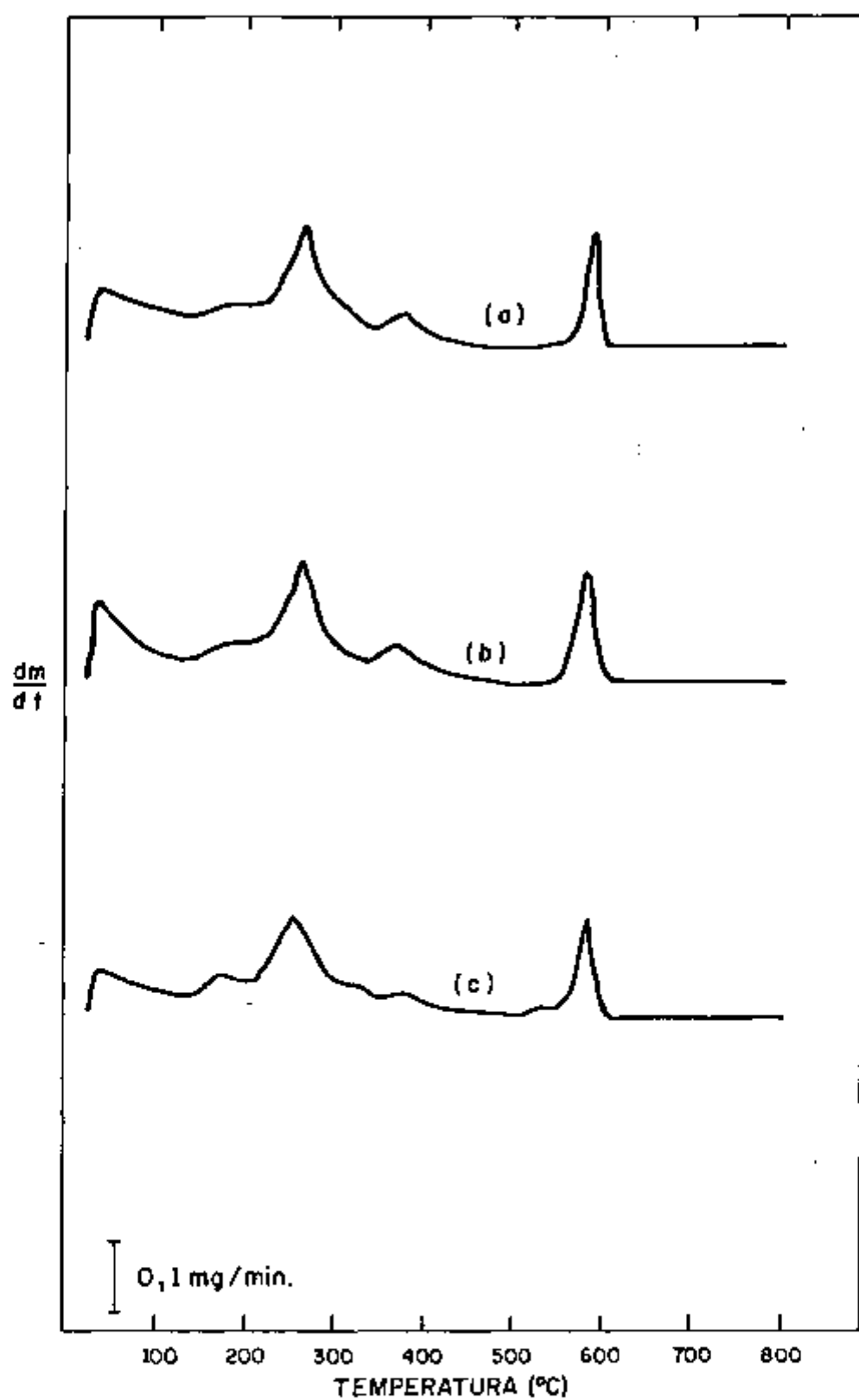


Figura IV.9 - Curvas DTG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 150°C por 120 minutos: (a) 2-C, (b) 3-C e (c) 12-C.

TABELA IV.7 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, na forma pulverizada, secados a 75°C por 120 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	20 - 75	30	2,53	2,53	86,76	85,18
	75 - 200	138	5,13	7,66		
	200 - 255	268	6,76	14,42		
	355 - 460	375	1,19	15,61		
	460 - 567	-	0,16	15,77		
	567 - 622	592	1,57	17,34		
3-C	20 - 75	35	7,10	7,10	85,74	84,19
	75 - 185	132	5,23	12,33		
	185 - 340	260	7,56	19,89		
	340 - 460	362	1,47	21,36		
	460 - 567	-	-	-		
	567 - 608	585	1,55	22,91		
12-C	20 - 75	38	3,27	3,27	86,44	84,53
	75 - 138	119	3,47	6,74		
	138 - 193	-	2,41	9,15		
	193 - 304	255	5,70	14,85		
	304 - 370	330	1,11	15,96		
	370 - 442	-	0,54	16,50		
	442 - 515	-	0,33	16,83		
	515 - 555	540	0,31	17,14		
555 - 600	588	1,60	18,74			

- Sem pico

TABELA IV.8 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, na forma pulverizada, secados a 150°C por 120 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	20 - 142	30	3,82	3,82	89,20	87,59
	142 - 205	170	1,89	5,71		
	205 - 355	262	7,30	13,01		
	355 - 442	375	1,29	14,30		
	442 - 556	-	0,32	14,62		
	556 - 612	585	1,61	16,23		
3-C	20 - 138	30	4,41	4,41	89,42	87,79
	138 - 200	165	1,79	6,20		
	200 - 347	265	7,14	13,34		
	347 - 445	368	1,45	14,79		
	445 - 560	-	0,20	14,99		
	560 - 614	585	1,63	16,62		
12-C	20 - 138	30	3,96	3,96	90,27	88,39
	138 - 205	172	1,94	5,90		
	205 - 300	265	5,55	11,45		
	300 - 368	318	1,16	12,61		
	368 - 443	385	0,80	13,41		
	443 - 520	-	0,28	13,69		
	520 - 560	-	0,21	13,90		
	560 - 613	593	1,67	15,57		

- Sem pico

IV.3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO DOS DIURANATOS DE AMÔNIO SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO

Com o objetivo de coletar dados adicionais que permitissem elucidar a termodecomposição dos diuranatos em estudo, com respeito ao envelhecimento, uma vez que a literatura nada registra sobre o assunto, foram obtidas curvas termogravimétricas e termogravimétricas derivadas de alguns compostos.

Esse estudo foi feito, também, em função da variação dos parâmetros de secagem. Para tanto, produtos secados em estufa, a 75°C por 2880 minutos e a 150°C por 120 e 2880 ou 4320 minutos, de acordo com III.3.2, armazenados durante um ano, foram novamente caracterizados por TG e DTG.

As curvas termoanalíticas obtidas da decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C (Tabela III.1), secados a 150°C por 120 minutos, foram comparadas com aquelas registradas para os mesmos compostos, logo após a secagem, e estão ilustradas nas Figuras de IV.10 a IV.12. Os dados referentes a estas figuras estão apresentados nas Tabelas IV.8 (operação de 1980) e IV.9 (operação de 1981).

As demais curvas TG e DTG da decomposição térmica desses diuranatos, secados a 75°C e 150°C, respectivamente, por 2880 ou 4320 minutos estão, juntamente com os dados dessas curvas, no Apêndice 3.

Uma análise desses resultados mostra que o comportamento térmico desses compostos variou em função do tempo de envelhecimento e foi influenciado, também, pela variação dos parâmetros de precipitação e secagem.

As curvas termoanalíticas da decomposição desses diuranatos (2-C, 3-C e 12-C) envelhecidos apresentaram algumas mudanças em comum, independentemente dos parâmetros de precipitação e secagem, quando comparadas com aquelas obtidas em IV.2.2:

- Maior número de reações, com picos DTG bem definidos (Figuras IV.10, IV.11 e IV.12);

- Menor perda de massa (%) e temperatura mais alta para a reação, antes observada, em torno de 270°C (Tabelas IV.8 e IV.9);

- Maior perda de massa (%) para a reação em torno de 370°C (Tabelas IV.8 e IV.9).

Os resultados apresentados no Apêndice 3, quando comparados com aqueles em IV.2.2, mostram que essas observações também ocorrem nos compostos secados a 75°C e 150°C por 2880 ou 4320 minutos.

Outras variações, observadas nas curvas TG e DTG dos compostos envelhecidos, foram influenciadas pelos parâmetros de secagem:

- As curvas termoanalíticas para a secagem a 75°C só apresentaram mudanças, em relação àquelas ob-

tidas em IV.2.2, para tempos de secagem superiores a 1440 minutos.* As curvas DTG obtidas a essa temperatura, por exemplo, por 2880 minutos, mostraram menor estabilidade térmica para o trióxido de urânio (UO_3) produzido a partir dos diuranatos envelhecidos (Tabela 2.3 - Apêndice 2; Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 - Apêndice 3).

- Independentemente do tipo de diuranato, ou seja, dos parâmetros de precipitação, os compostos envelhecidos, secados a $150^{\circ}C$ por tempos superiores a 1440 minutos, produziram UO_3 com estabilidade térmica menor do que aquela observada em IV.2.2, cuja decomposição ocorreu por meio de duas reações. As curvas TG permitiram observar um segundo intermediário (acima de $570^{\circ}C$) com composição aproximadamente equivalente à do $UO_{2,8}$ (Tabelas 2.4 e 2.5 - Apêndice 2; Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 - Apêndice 3). Ao contrário, quando secados a $150^{\circ}C$ por 120 minutos, esses diuranatos envelhecidos produziram UO_3 com estabilidade térmica maior (Tabelas IV.8 e IV.9).

- Os teores de óxidos de urânio (%) foram aproximadamente os mesmos nas curvas TG desses compostos secados a $75^{\circ}C$ e menores nas curvas TG dos diuranatos secados a $150^{\circ}C$, quando comparados com aqueles obtidos logo após a secagem, em IV.2.2.

- Com algumas exceções, os produtos envelhecidos e secados a $75^{\circ}C$ apresentaram maior perda de massa (%) no intervalo de temperatura entre 70 e 220 e na reação em torno de $270^{\circ}C$, e temperatura mais alta para a reação em $370^{\circ}C$, do que quando secados a $150^{\circ}C$.

- As curvas DTG dos diuranatos envelhecidos, secados a 150°C por tempos superiores a 1440 minutos, apresentaram um pico bem definido em torno de 160°C .

Ao lado da influência dos parâmetros de secagem sobre o comportamento térmico dos compostos envelhecidos, observou-se também, alguma influência dos parâmetros de precipitação. Os produtos secados a 75°C apresentaram as seguintes diferenças, no intervalo de temperatura de 20 a 220°C , em relação ao comportamento térmico anterior (IV.2.2):

- Observou-se o mesmo número de reações para os diuranatos 2-C e 12-C e duas novas reações, respectivamente, em 137°C e 198°C , substituindo aquela em 148°C , para o diuranato 3-C. Não só as temperaturas, mas também, as perdas de massa (%) em cada reação variaram em função do tipo de diuranato (Tabela 2.3 - Apêndice 2 e Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 - Apêndice 3).

Do mesmo modo, quando secados a 150°C , os compostos envelhecidos apresentaram duas novas reações em substituição àquelas observadas anteriormente, no intervalo de temperatura de 20°C a 220°C , cujas temperaturas de reação e perdas de massa (%) correspondentes variaram em função dos parâmetros de precipitação (Tabelas IV.8 e IV.1V.9; Tabela 2.4 - Apêndice 2 e Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 - Apêndice 3).

A decomposição do trióxido de urânio, com formação de um segundo intermediário, nos compostos secados a 150°C por 2880 ou 4320 minutos, apresentou variações no intervalo de temperatura da reação e na perda de massa (%) correspondente, em função do tipo de diuranato.

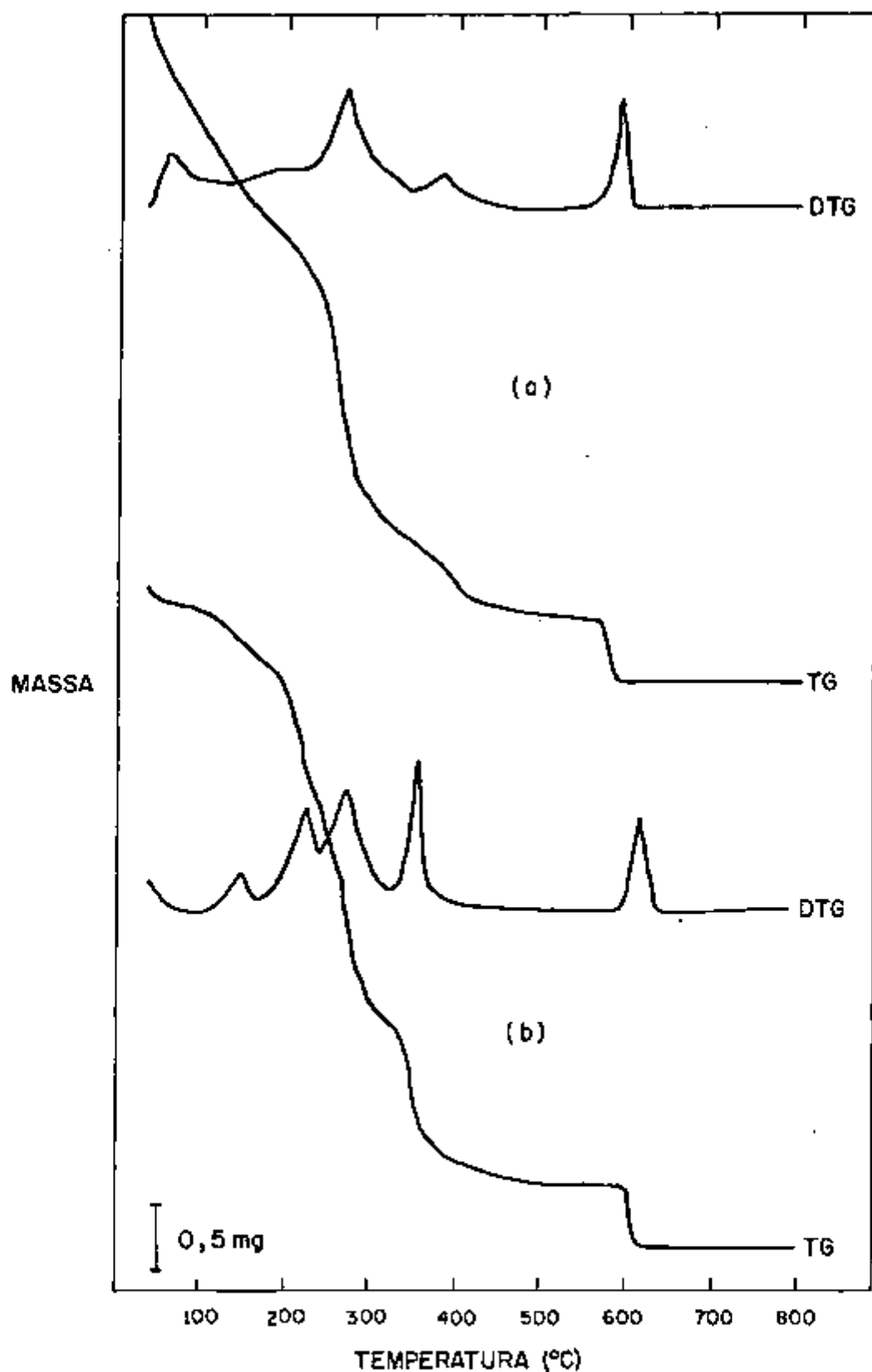


Figura IV.10 - Curvas TG e DTG da decomposição térmica do diuranato de amônio 2 - C, secado a 150°C por 120 minutos: (a) operação de 1980 e (b) operação de 1981.

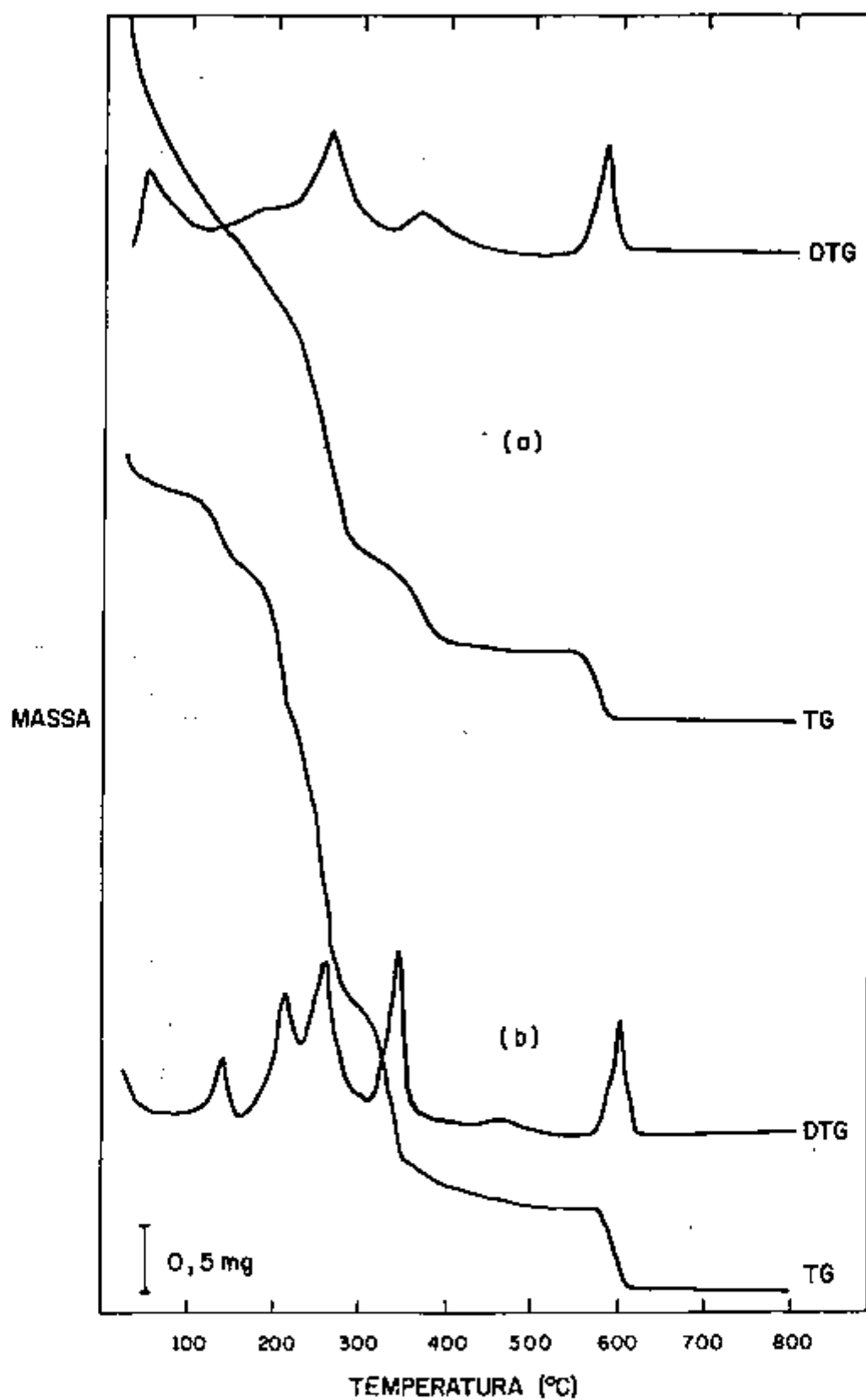


Figura IV.11 - Curvas TG e DTG da decomposição térmica do diuronato de amônio 3-C, secado a 150°C por 120 minutos: (a) operação de 1980 e (b) operação de 1981.

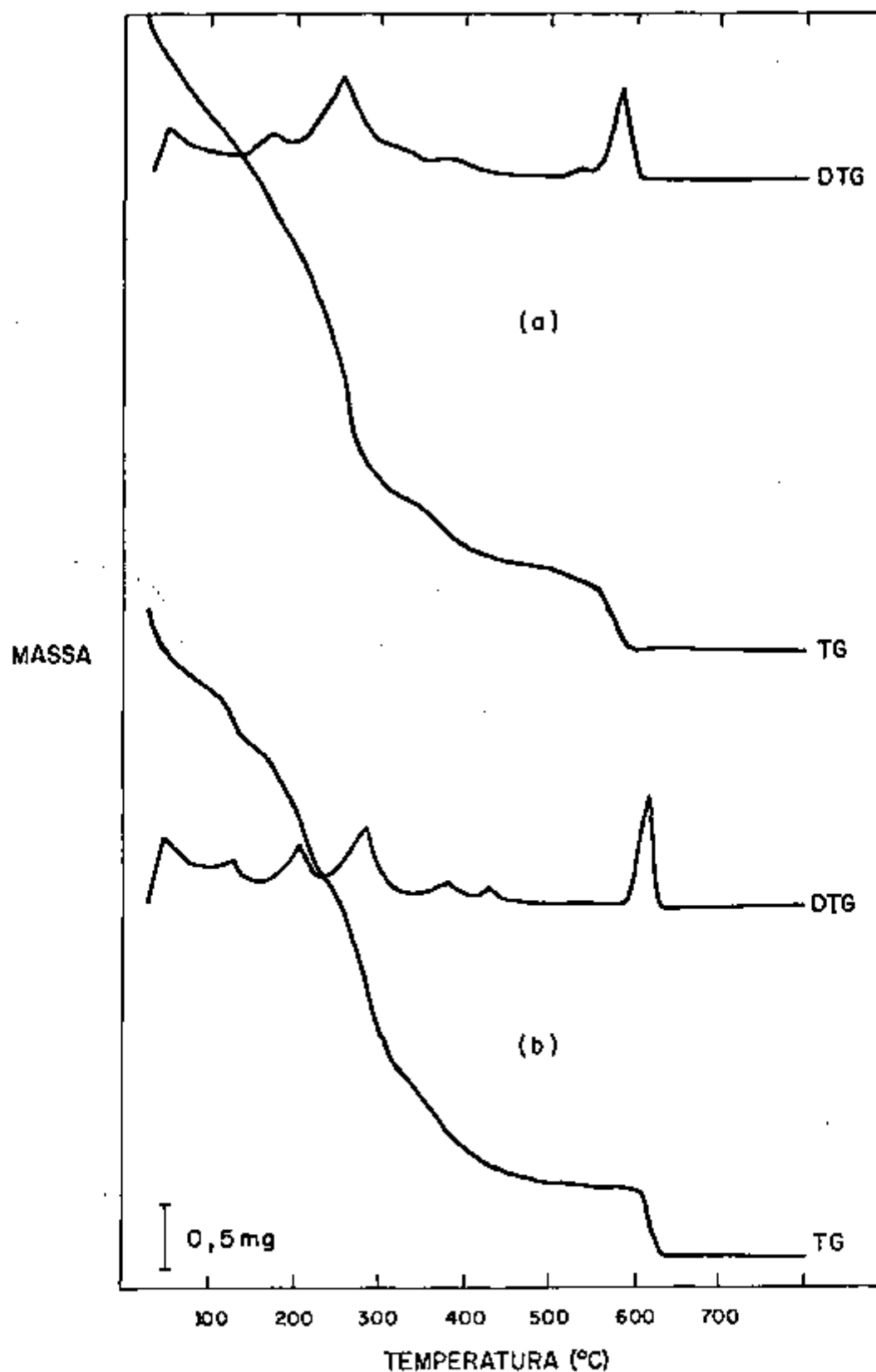


Figura IV 12 - Curvas TG e DTG da decomposição térmica do diuranato de amônio 12-C, secado a 150°C por 120 minutos: (a) operação de 1980 e (b) operação de 1981.

TABELA IV.9 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, após 1 ano de envelhecimento, secados a 150°C por 120 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	20 - 100	-	0,60	0,60		
	100 - 155	135	0,94	1,54		
	155 - 230	215	3,38	4,92		
	230 - 328	265	5,29	10,21	86,91	85,40
	328 - 500	351	3,48	13,69		
	500 - 586	-	-			
	586 - 630	612	1,51	15,20		
3-C	20 - 100	-	0,86	0,86		
	100 - 172	145	1,27	2,13		
	172 - 240	223	3,17	5,30		
	240 - 322	274	5,23	10,53	86,73	85,03
	322 - 440	351	3,26	13,79		
	440 - 520	470	0,33	14,12		
	520 - 583	-	-			
583 - 628	614	1,71	15,83			
12-C	20 - 100	32	1,92	1,92		
	100 - 154	119	1,30	3,22		
	154 - 227	208	2,72	5,94		
	227 - 360	285	5,55	11,49	88,53	86,97
	360 - 417	382	1,11	12,60		
	417 - 495	432	0,57	13,17		
	495 - 590	-	0,22	13,39		
590 - 638	620	1,56	14,95			

- Sem pico

IV.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NA DECOMPOSIÇÃO DOS DIURANATOS DE AMÔNIO

Conforme mostrado em II.3.1, a decomposição térmica do DUA pode ser influenciada pelo tipo de atmosfera. Foi assinalado também, que entre as reações que ocorrem acima de 300°C , aquela entre a amônia retida e o óxido de urânio (em atmosfera inerte ou redutora) ou com o oxigênio do ar (fluxo de ar ou O_2) é a mais sensível. Os óxidos de urânio catalizam o craqueio da molécula NH_3 , decompondo-se em nitrogênio e hidrogênio. Este, em atmosfera inerte, reduz o óxido de urânio a UO_2 . Em atmosfera oxidante, isto é, em fluxo de ar ou oxigênio, o hidrogênio é consumido, não ocorrendo a redução do óxido de urânio.

A composição dos diuranatos de amônio usados neste trabalho apresentou-se bastante variável, principalmente em relação ao teor de amônia. Para melhorar ou complementar sua caracterização, foram obtidas curvas TG, DTG e DSC de diuranatos, em ar e nitrogênio, as quais se encontram, respectivamente, nas Figuras IV.13, IV.14 e IV.15. Estes compostos foram obtidos em condições diferentes de precipitação e secagem. Nas Tabelas IV.10 e IV.11 estão as perdas de massa (%) e a indicação dos óxidos de urânio formados pela decomposição, bem como os intervalos de temperatura de cada reação e seu tipo, nas duas atmosferas.

Os resultados apresentados nestas figuras e tabelas indicam que, de um modo geral, as reações

no intervalo de 20 a 490°C se processaram em temperaturas mais elevadas para a decomposição em nitrogênio do que na presença de ar.

Acima de 490°C, todos os compostos apresentaram UO_3 como óxido intermediário com maior estabilidade térmica para a decomposição em ar.

Em relação à variação de massa durante a decomposição térmica desses compostos, nas duas atmosferas, pode-se assinalar as seguintes observações (Tabela 10):

- no intervalo de temperatura de 70 a 215°C, a perda de massa (%) foi aproximadamente a mesma, nas duas atmosferas, para os produtos do tipo 1-B e maior, em atmosfera inerte (N_2), para os produtos do tipo 21-B.
- Para as reações entre 215 e 350°C observou-se maior perda de massa (%), em atmosfera inerte, para ambos os produtos. As curvas DTG do diuranato 1-B apresentaram duas reações na decomposição em atmosfera inerte e apenas uma reação na decomposição em atmosfera oxidante (ar) (Figura IV.14).
- Os dois produtos (1-B e 21-B) apresentaram maior perda de massa (%) para a reação entre 350 e 450°C em atmosfera oxidante (ar).
- Na reação de decomposição do óxido intermediário, tanto para o produto que apresenta uma só etapa (1-B), quanto para aquele que apresenta duas eta-

pas (21-B), a perda de massa total foi maior em atmosfera inerte (N_2). Nas curvas TG do diuranato 21-B verificou-se que, em atmosfera inerte, há um aumento na perda de massa (%) na primeira etapa desta reação e uma diminuição na segunda.

- Quanto ao teor de óxidos (UO_3 e U_3O_8), os diuranatos do tipo 1-B apresentaram, aproximadamente, a mesma porcentagem em ambas as atmosferas. Os produtos do tipo 21-B, apresentaram uma porcentagem de óxidos menor em atmosfera inerte.

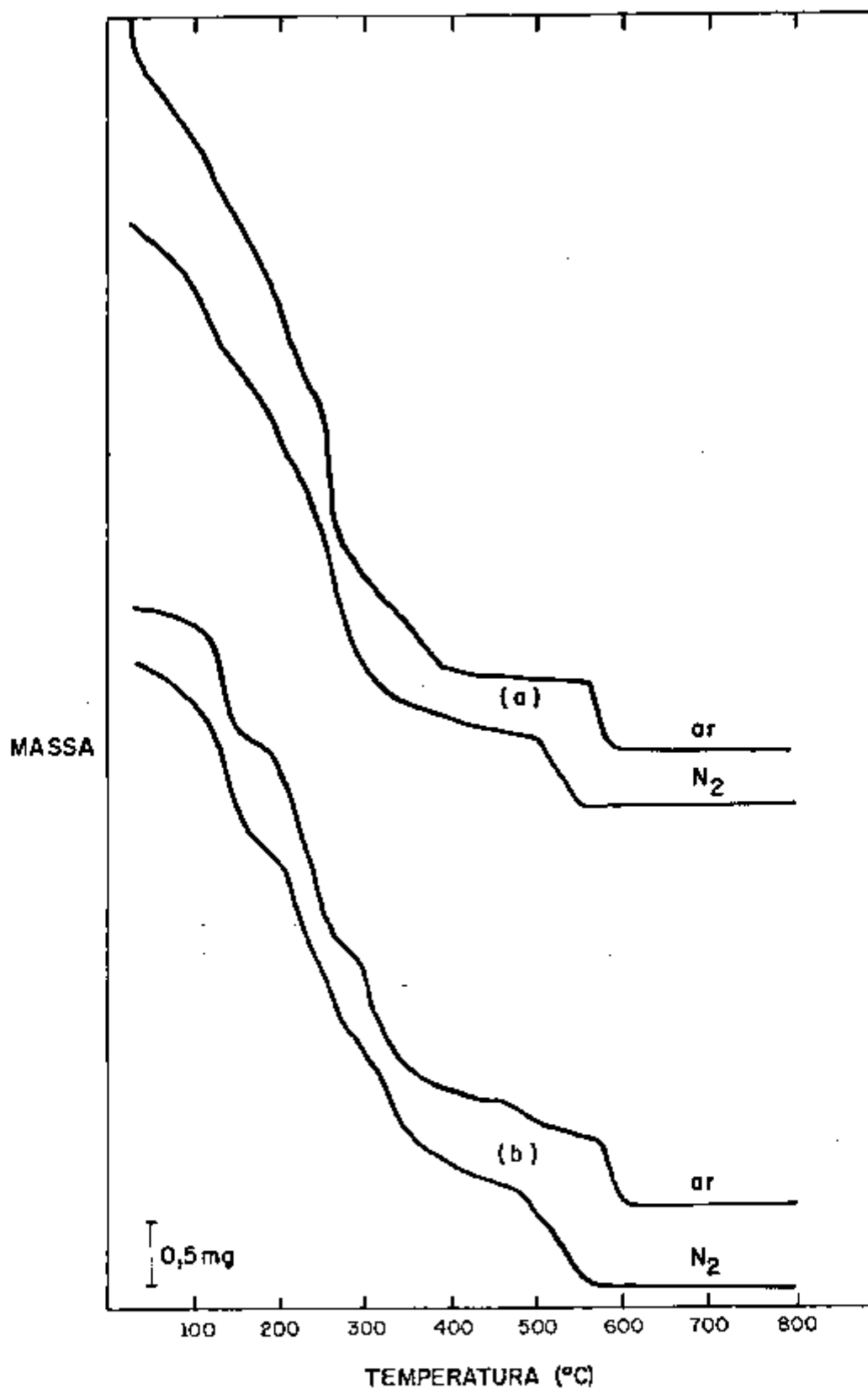


Figura IV.13 - Curvas TG da decomposição térmica dos diuranatos de amônio 1-B (a) e 21-B (b), em diferentes atmosferas (ar e N₂).

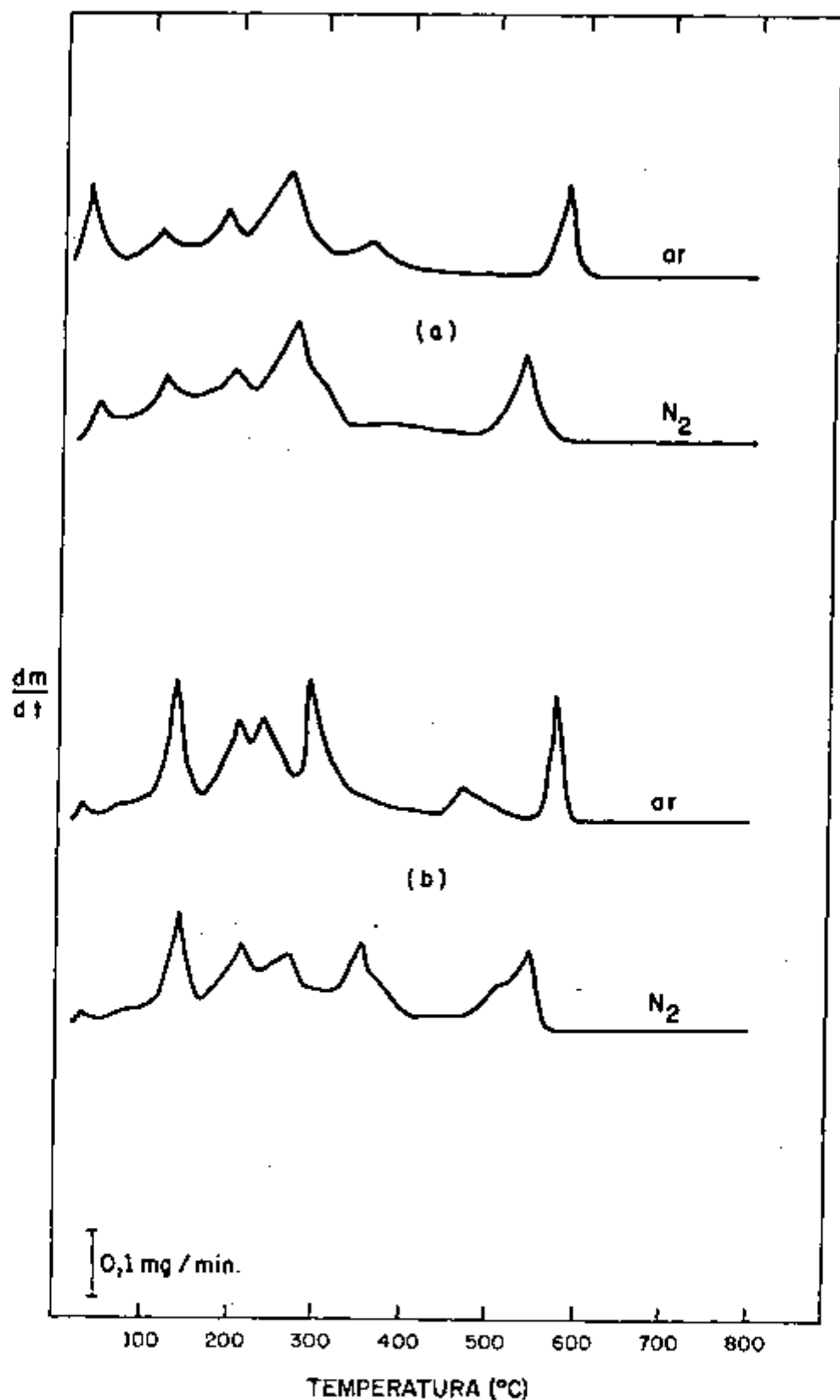


Figura IV.14 - Curvas DTG da decomposição térmica dos diuranatos de amônio 1-B (a) e 21-B (b), em diferentes atmosferas (ar e N₂).

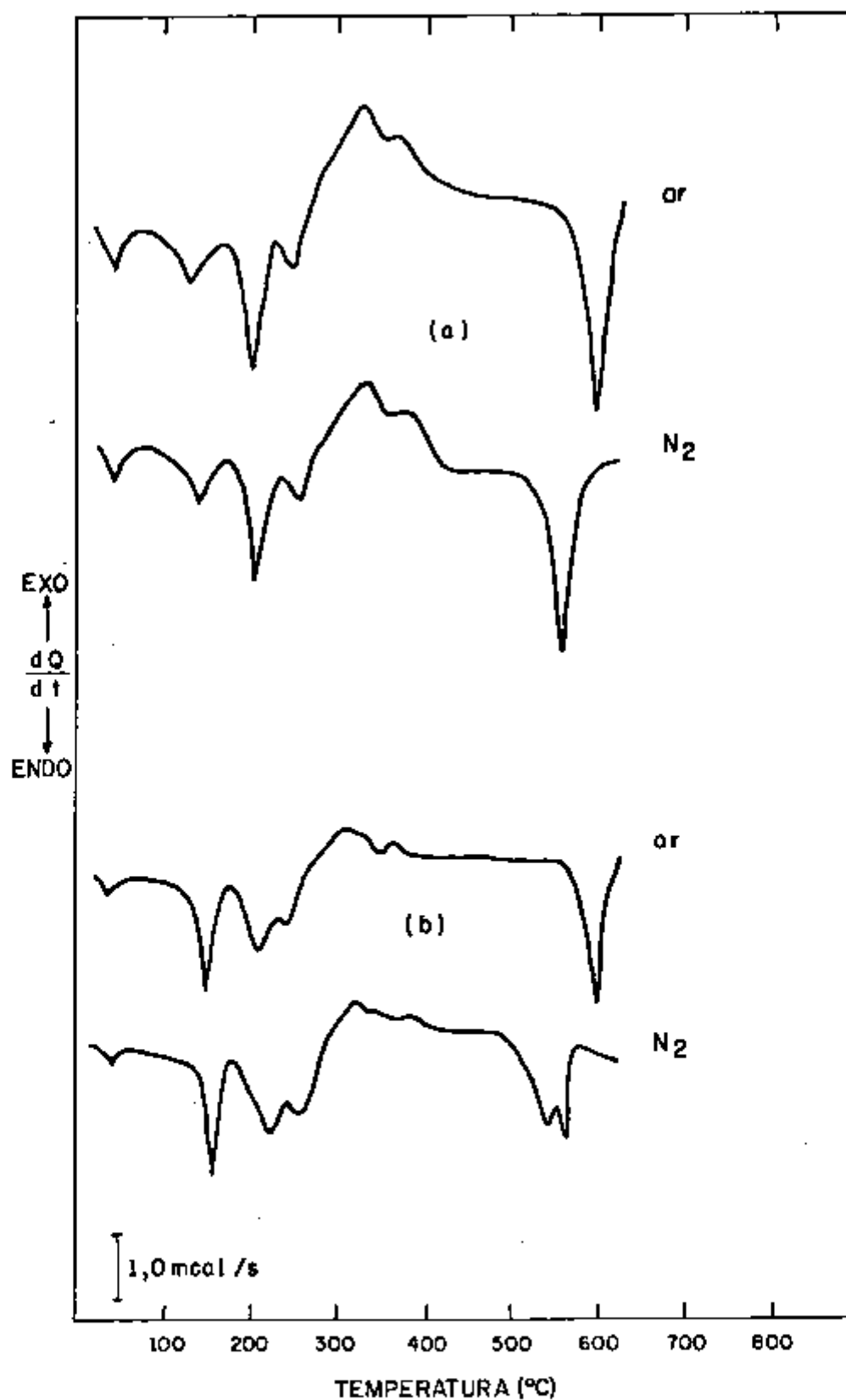


Figura IV.15 - Curvas DSC da decomposição térmica dos diuronatos de amônio 1-B (a) e 21-B (b), em diferentes atmosferas (ar e N₂).

TABELA IV.10 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica de 2 amostras de DUA (1-B e 21-B, Tabela III.1), em diferentes atmosferas (ar e N_2).

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
1-B (ar)	20 - 71	30	1,11	1,11	87,81	86,20
	71 - 164	119	2,95	4,06		
	164 - 214	198	2,18	6,24		
	214 - 348	270	5,73	11,97		
	348 - 449	375	1,07	13,04		
	449 - 559	-	6,26	13,30		
559 - 602	590	1,61	14,91			
1-B (N_2)	20 - 75	30	1,03	1,00	87,95	86,15
	75 - 162	122	3,00	4,00		
	162 - 217	198	2,15	6,15		
	217 - 310	275	5,00	11,15		
	310 - 364	322	1,00	12,15		
	364 - 445	-	0,70	12,85		
445 - 490	-	0,20	13,05			
490 - 573	548	1,80	14,85			
21-B (ar)	20 - 60	30	0,16	0,16	88,12	85,64
	60 - 120	90	0,54	0,70		
	120 - 182	152	2,59	3,29		
	182 - 240	228	2,59	5,88		
	240 - 300	256	2,68	8,56		
	300 - 470	310	3,48	12,04		
470 - 575	495	0,79	12,83			
575 - 615	593	1,69	14,52			
21-B (N_2)	20 - 62	30	0,23	0,23	87,78	85,14
	62 - 123	90	0,70	0,93		
	123 - 194	157	2,96	3,89		
	194 - 252	238	2,67	6,56		
	252 - 325	286	2,89	9,45		
	325 - 496	337	3,00	12,45		
496 - 548	540	1,13	13,58			
548 - 596	570	1,51	15,09			

- Sem pico

TABELA IV.11 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DSC e o tipo de reação, endotérmica (ENDO) ou exotérmica (EXO), correspondentes à decomposição térmica de 2 amostras de DUA (1-B e 21-B, Tabela III.1), em diferentes atmosferas (ar e N_2).

Amostra	D S C		
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Característica do pico
1-B (ar)	20 - 80	40	ENDO
	100 - 170	135	ENDO
	170 - 230	208	ENDO
	230 - 300	255	ENDO
	300 - 360	332	EXO
	360 - 430	380	EXO
	560 - 630	600	ENDO
1-B (N_2)	20 - 78	38	ENDO
	105 - 176	138	ENDO
	176 - 225	208	ENDO
	225 - 300	260	ENDO
	300 - 362	337	EXO
	362 - 440	392	EXO
	515 - 580	560	ENDO
21-B (N_2)	20 - 60	25	ENDO
	125 - 180	150	ENDO
	180 - 232	213	ENDO
	232 - 285	247	ENDO
	285 - 353	315	EXO
	353 - 420	372	EXO
	570 - 625	605	ENDO
21-B (N_2)	20 - 62	45	ENDO
	140 - 193	164	ENDO
	193 - 246	228	ENDO
	246 - 290	262	ENDO
	290 - 336	321	EXO
	336 - 366	344	EXO
	366 - 423	384	EXO
	500 - 556	550	ENDO
	556 - 573	564	ENDO

IV.5 INFLUÊNCIA DO TEOR DE NITRATO DE AMÔNIO SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS DIURANATOS

Um diuranato com baixo teor de amônia (-1%) (20-C, Tabela III.1), foi empregado na preparação de misturas sólidas DUA-NH₄NO₃, por homogeneização em almofariz de ágata. As porcentagens de nitrato de amônio adicionadas foram, respectivamente, 1, 5 e 10% (m/m).

As curvas TG, DTG e DSC do diuranato original e destas misturas sólidas estão representadas nas Figuras de IV.16 a IV.18 e foram obtidas em atmosfera inerte (N₂).

As Tabelas IV.12 e IV.13 mostram a variação na liberação de voláteis, bem como o tipo de reação (endotérmica ou exotérmica) envolvida durante a decomposição térmica destas amostras.

Os efeitos térmicos observados nas curvas TG, DTG e DSC foram intensificados à medida que aumentou o teor de NH₄NO₃ nesse DUA e foram acompanhados por mudanças na temperatura e perda de massa.

O aumento no teor de NH₄NO₃ nesse DUA resultou nas seguintes mudanças, de acordo com as curvas TG, DTG e DSC (Figuras IV.16 a IV.18):

- a) de 20 a 490°C foi maior a quantidade de voláteis liberada.
- b) A perda de massa na primeira reação, em torno de

65°C, foi a mesma tanto para o DUA original como para a amostra com 1% de NH_4NO_3 , mas aumentou nas amostras com 5 e 10% de nitrato de amônio (Tabela IV.12).

- c) Surgiu uma nova reação entre 160 e 220°C nas amostras com 5 e 10% de NH_4NO_3 .
- d) Apareceu, também, uma reação bem definida em torno de 270°C, para os compostos com 1 e 5% de NH_4NO_3 ou em 285°C para o composto com 10% de NH_4NO_3 , curvas DTG e DSC (Figuras IV.17 e IV.18), a qual caracterizou a decomposição do nitrato de amônio. Esta reação envolveu uma perda de massa proporcional ao aumento do teor de NH_4NO_3 adicionado à amostra.
- e) O teor de voláteis liberado na reação em torno de 410°C diminuiu com o aumento da porcentagem de NH_4NO_3 no DUA.
- f) A decomposição do óxido intermediário na amostra original ocorreu por meio de uma perda de massa rápida em 525°C, acompanhada de liberação de voláteis lenta e gradual até 785°C. A temperatura final desta reação diminuiu na seguinte ordem: DUA original (785°C) < DUA + 1% NH_4NO_3 (770°C) < DUA + 5% NH_4NO_3 (650°C) < DUA + 10% NH_4NO_3 (577°C). A temperatura da primeira etapa (reação mais rápida), por outro lado, aumentou de 525 para 542°C,

para as amostras com 5 e 10% de NH_4NO_3 , respectivamente.

g) A reação global de decomposição do intermediário apresentou aumento na perda de massa.

As curvas DSC, Figura IV.18, mostram novas reações, à medida que aumenta o teor de nitrato de amônio no DUA, as quais não apresentaram, exatamente, os mesmos valores de temperaturas observados nas curvas TG e DTG. Dentre elas convém destacar aquela em 208°C e, principalmente, as reações exotérmicas em 325°C e 372°C , que substituíram gradativamente a reação exotérmica em torno de 410°C , observada na amostra original.

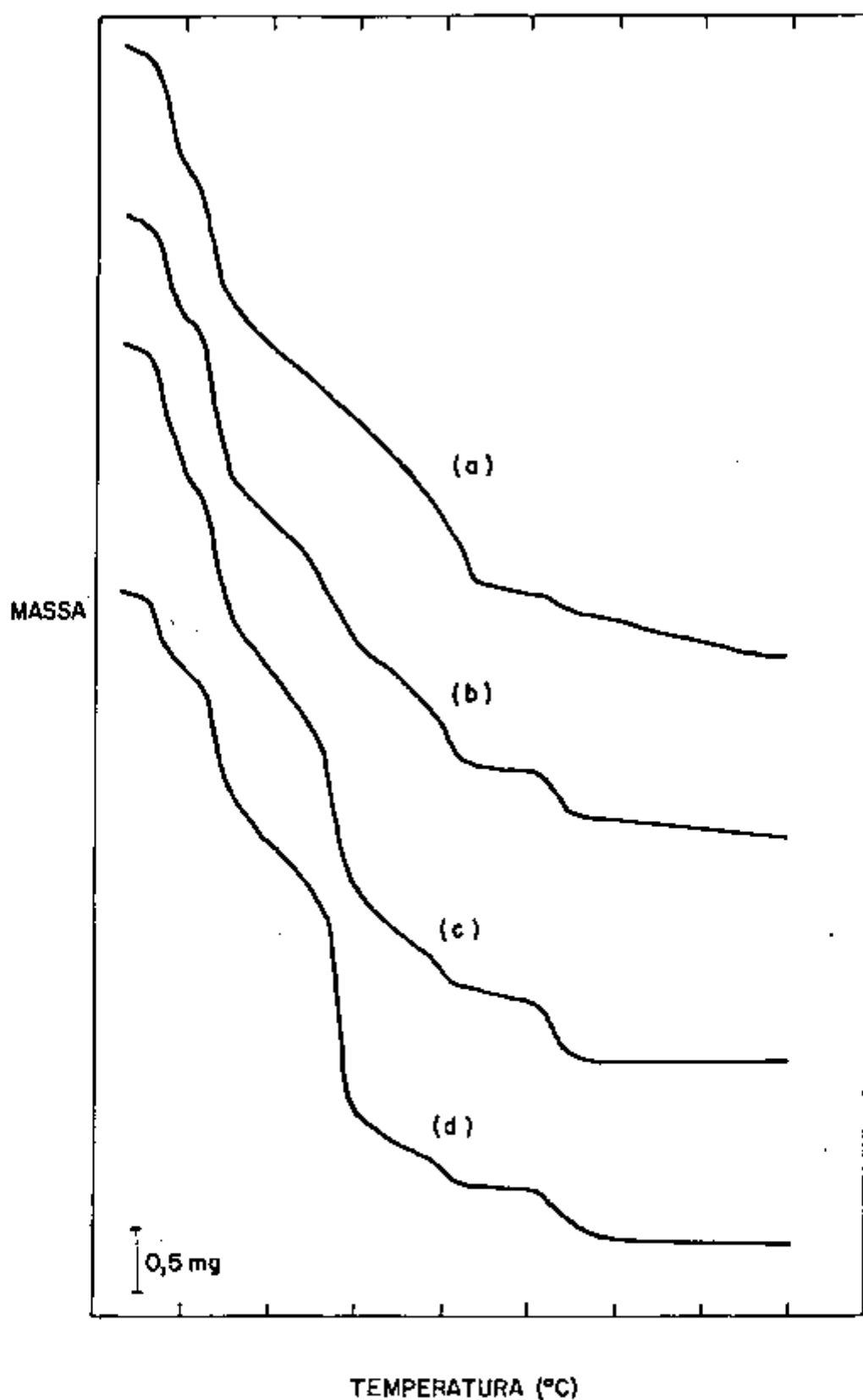


Figura IV.16 - Curvas TG da decomposição térmica do diuranato de amônio 20-C (Tabela III.1) (a) e de suas misturas sólidas com nitrato de amônio, respectivamente, 1% NH_4NO_3 (b), 5% NH_4NO_3 (c) e 10% NH_4NO_3 (d), em atmosfera inerte (N_2).

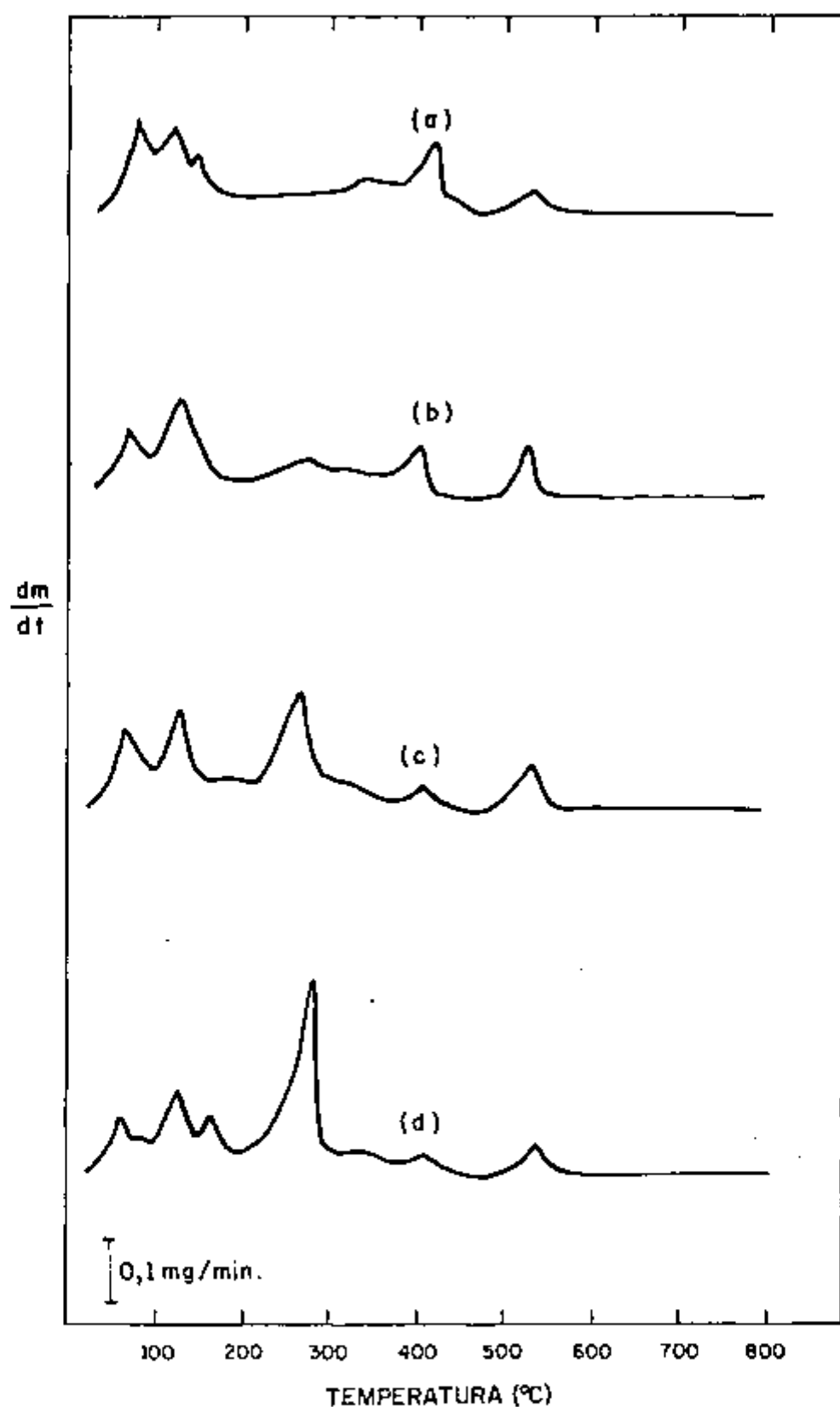


Figura IV.17 - Curvas DTG da decomposição térmica do diuranato de amônio 20-C (Tabela III.1) (a) e de suas misturas sólidas com nitrato de amônio, respectivamente, 1% NH_4NO_3 (b), 5% NH_4NO_3 (c) e 10% NH_4NO_3 (d), em atmosfera inerte (N_2).

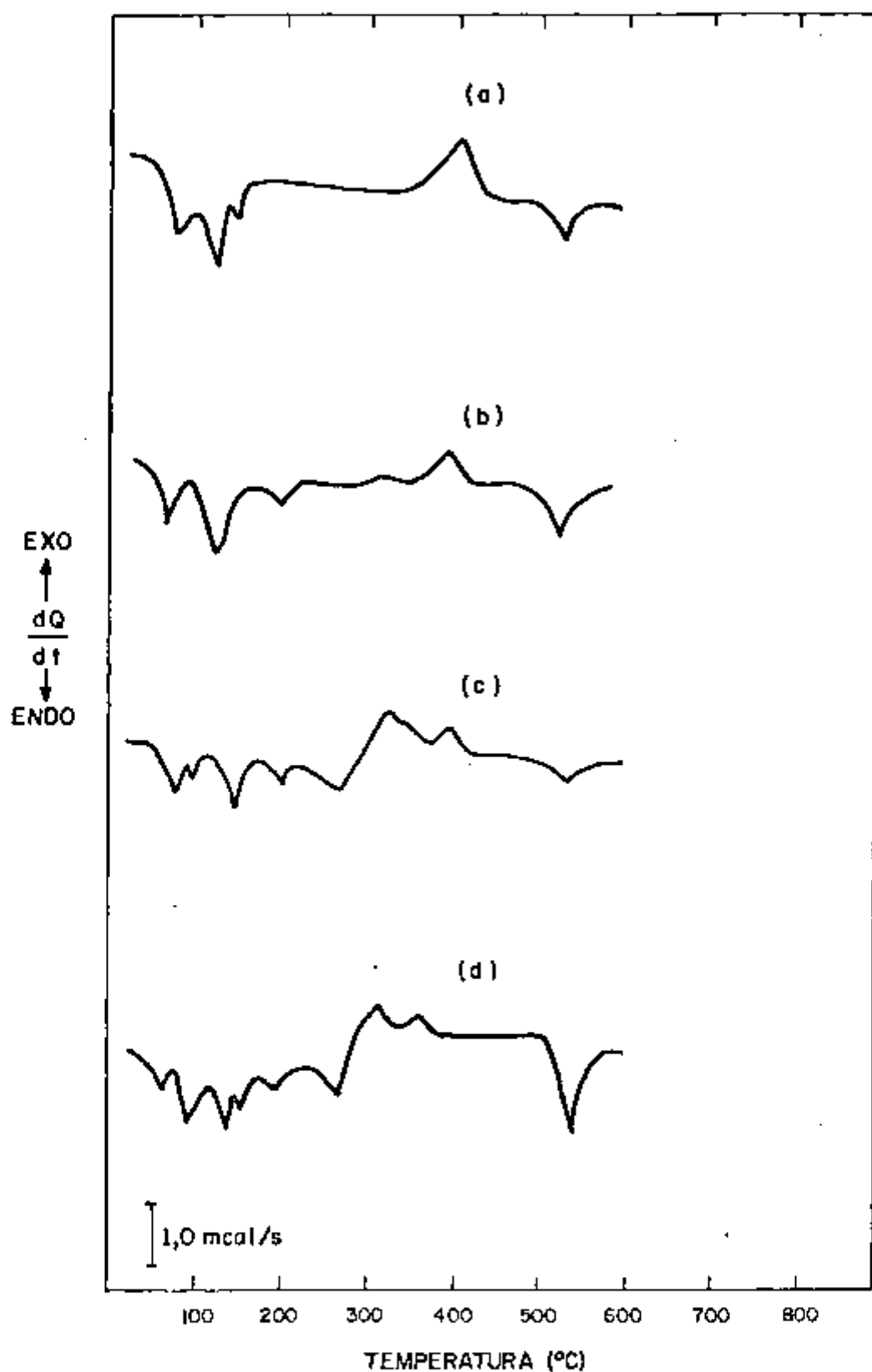


Figura IV.18 - Curvas DSC da decomposição térmica do diuranato de amônio 20-C (Tabela III.1) (a) e de suas misturas sólidas com nitrato de amônio, respectivamente, 1% NH_4NO_3 (b), 5% NH_4NO_3 (c) e 10% NH_4NO_3 (d), em atmosfera inerte (N_2).

TABELA IV.12 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica do diuranato 20-C (Tabela III.1) (a) e de suas misturas sólidas com nitrato de amônio, respectivamente, (b) 1% NH_4NO_3 , (c) 5% NH_4NO_3 e (d) 10% NH_4NO_3 , em atmosfera inerte (N_2).

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
a	20 - 82	65	3,37	3,37	90,75	89,38
	82 - 124	112	2,47	5,84		
	124 - 170	135	1,13	6,97		
	170 - 358	340	3,19	10,16		
	358 - 447	415	2,37	12,53		
	447 - 488	-	0,09	12,62		
	488 - 555	525	0,59	13,21		
	555 - 785	-	0,78	13,99		
b	20 - 88	60	3,36	3,36	90,34	88,75
	88 - 168	122	3,92	7,28		
	168 - 300	275	3,11	10,39		
	300 - 362	-	1,13	11,52		
	362 - 438	402	1,50	13,02		
	438 - 460	-	-	-		
	460 - 555	528	1,13	14,15		
	555 - 570	-	0,46	14,61		
c	20 - 98	63	4,87	4,87	86,34	84,87
	98 - 167	128	3,65	8,52		
	167 - 202	190	0,95	9,47		
	202 - 305	268	4,98	14,45		
	305 - 373	330	1,37	15,82		
	373 - 432	410	0,96	16,78		
	432 - 484	-	0,19	16,97		
	484 - 576	542	1,37	18,34		
576 - 650	-	0,10	18,44			
d	20 - 93	63	4,13	4,13	82,48	81,09
	93 - 152	128	3,91	8,04		
	152 - 198	167	1,75	9,79		
	198 - 318	285	9,02	18,81		
	318 - 378	355	1,13	19,94		
	378 - 429	412	0,75	20,69		
	429 - 492	-	0,32	21,01		
	492 - 577	542	1,40	22,41		

- Sem pico

TABELA IV.13 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DSC e o tipo de reação, endotérmica (ENDO) ou exotérmica (EXO), correspondentes à decomposição térmica do diuranato 20-C (Tabela III.1) (a) e de suas misturas sólidas com nitrato de amônio, respectivamente, (b) 1% NH_4NO_3 , (c) 5% NH_4NO_3 e (d) 10% NH_4NO_3 , em atmosfera inerte (N_2).

Amostra	D S C		
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Característica do pico
a	20 - 103	88	ENDO
	103 - 148	130	ENDO
	148 - 180	156	ENDO
	180 - 467	412	EXO
	505 - 560	530	ENDO
b	20 - 102	85	ENDO
	102 - 180	130	ENDO
	180 - 228	208	ENDO
	280 - 350	332	EXO
	350 - 475	406	EXO
	510 - 560	530	ENDO
c	20 - 56	-	-
	56 - 92	82	ENDO
	92 - 110	96	ENDO
	126 - 179	148	ENDO
	179 - 222	203	ENDO
	222 - 290	269	ENDO
	290 - 344	324	EXO
	344 - 374	355	EXO
	374 - 475	400	EXO
500 - 560	530	ENDO	
d	20 - 85	75	ENDO
	85 - 125	102	ENDO
	125 - 160	144	ENDO
	160 - 192	164	ENDO
	192 - 234	208	ENDO
	234 - 292	284	ENDO
	292 - 348	375	EXO
	348 - 412	372	EXO
	504 - 570	560	ENDO

- Sem pico

IV. 6 CARACTERIZAÇÃO DOS DIURANATOS DE AMÔNIO

IV.6.1 Curvas termogravimétricas e termogravimétricas derivadas

A comparação dos perfís das curvas TG e DTG permitiu classificar os diuranatos de amônio (envelhecidos) estudados em seis grupos diferentes. Essa classificação foi influenciada diretamente pelo modo de secagem:

- Grupo I - compostos secados a 90°C por 2160 minutos. 1-B 5-B 10-B 16-B
3-B
- Grupo II - compostos secados a 115°C por 5760 minutos. 4-B 8-B 11-B
- Grupo III - compostos secados a 130°C por 4320 minutos. 11-B 13-B 21-B
12-B
- Grupo IV - compostos secados a 180°C por 240 minutos. 6-B 14-B 15-B
- Grupo V - compostos secados a 220°C por 4320 minutos. 13-B
14-B
- Grupo VI - compostos secados a 280°C por 720 minutos. 7-B 20-B

As curvas TG e DTG desses compostos são apresentadas nas Figuras de IV.19 a IV.24 e foram consideradas as mais representativas para cada grupo.

Para facilitar a discussão dos resultados, foram calculadas as perdas de massa devidas à decomposição térmica dos compostos, considerando-se como resíduo, o óxido U_3O_8 , e as perdas de massa evidenciadas pelas curvas TG, conforme descrição no Apêndice 1. Os dados encontram-se nas Tabelas de IV.14 a IV.25. Nessas tabelas estão reunidos também, os intervalos de temperaturas de cada estágio da decomposição dos compostos e as temperaturas correspondentes a cada reação, evidenciadas pelas curvas DTG. Esses dados possibilitaram os cálculos sobre o número de moléculas de água de cristalização nos compostos e a composição dos intermediários evidenciados nas curvas TG.

IV.6.2 Curvas de calorimetria exploratória diferencial

As curvas DSC obtidas para os compostos estudados, agrupados de modo semelhante ao das respectivas curvas TG e DTG, são apresentadas, também, nas Figuras de IV.19 a IV.24.

As temperaturas e intervalos de temperaturas correspondentes aos picos observados nas curvas DSC foram reunidos, respectivamente, nas Tabelas IV.15, IV.17, IV.19, IV.21, IV.23 e IV.25.

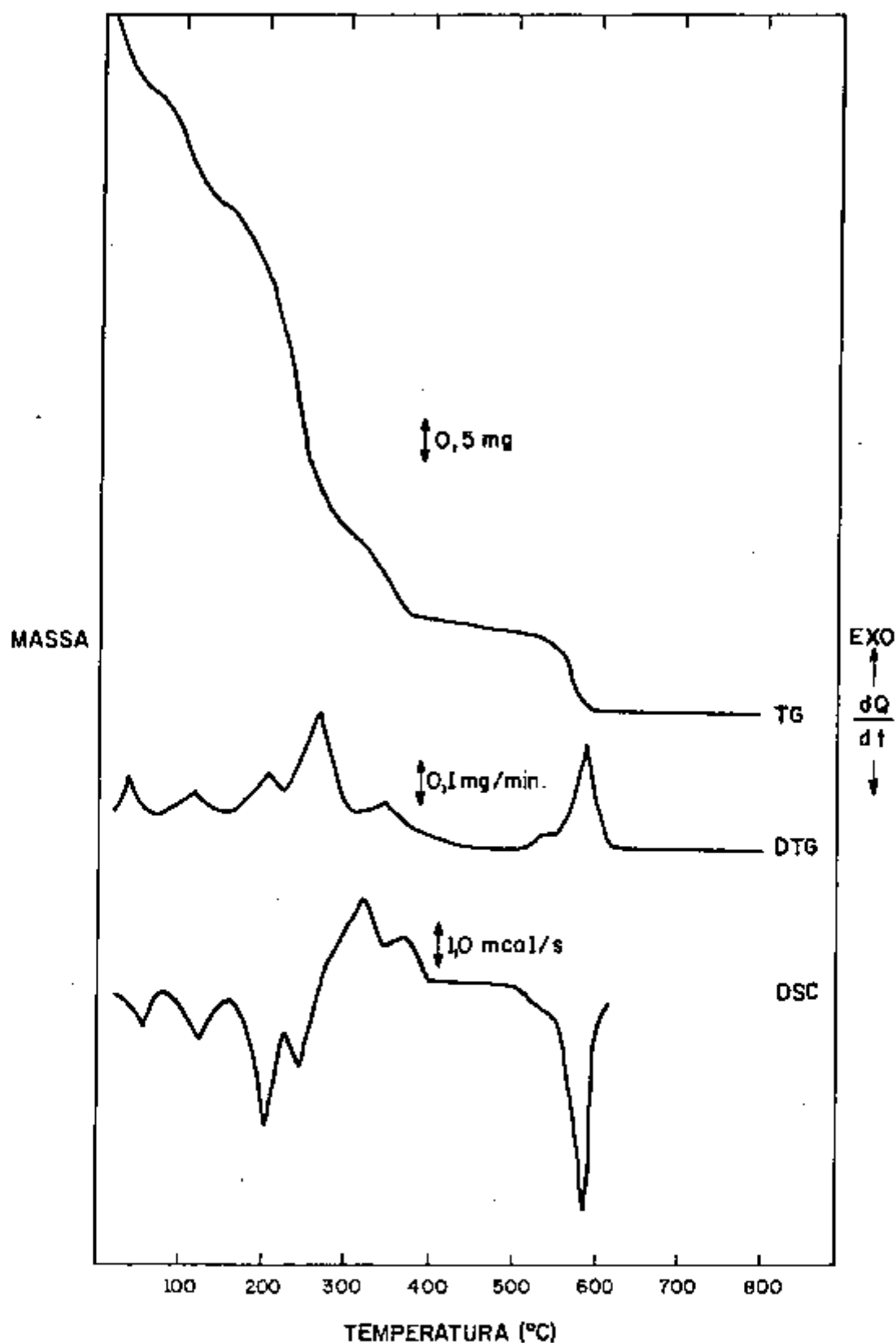


Figura IV.19 - Curvas TG, DTG e DSC da decomposição térmica do diuronato de amônio 16-B (Tabela III.1), Grupo I.

TABELA IV.14 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica do diuranato 16-B (Tabela III.1), Grupo 1.

D T G		T G			
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
		Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
20 - 81	40	2,59	2,59		
81 - 155	120	1,95	4,54		
155 - 222	205	2,74	7,28		
222 - 313	265	5,21	12,49		
313 - 441	342	2,03	14,52	87,84	85,98
441 - 521	-	0,23	14,75		
521 - 559	545	0,25	15,00		
559 - 611	589	1,61	16,61		

- Sem pico

TABELA IV.15 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DSC e o tipo de reação, endotérmica (ENDO) ou exotérmica (EXO), correspondentes à decomposição térmica do diuranato 16-B (Tabela III.1), Grupo I.

D S C		
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Característica do pico
20 - 100	60	ENDO
100 - 145	125	ENDO
162 - 222	202	ENDO
222 - 280	242	ENDO
280 - 350	320	EXO
350 - 440	372	EXO
530 - 605	580	ENDO

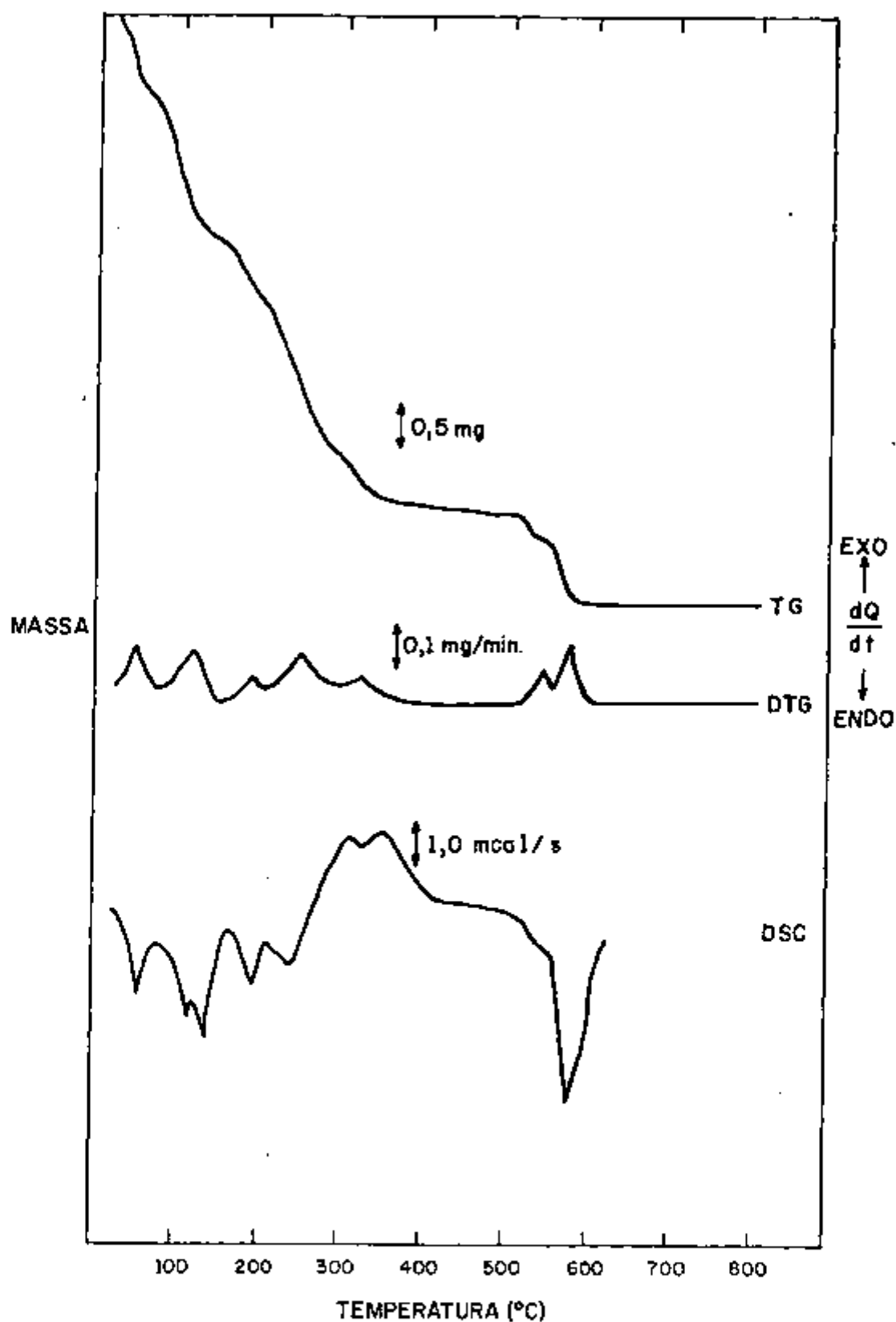


Figura IV.20 - Curvas TG, DTG e DSC da decomposição térmica do diuranato de amônio 13-B (Tabela III.1), Grupo II.

TABELA IV.16 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica do diuranato 13-B (Tabela III.1), Grupo II.

D T G		T G			
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
		Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
20 - 81	55	2,27	2,27		
81 - 155	125	3,26	5,53		
155 - 210	195	1,49	7,02		
210 - 298	250	3,49	10,51		
298 - 389	322	1,45	11,96	89,92	87,75
389 - 518	-	0,39	12,35		
518 - 561	545	0,66	13,01		
561 - 622	582	1,51	14,52		

- Sem pico

TABELA IV.17 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DSC e o tipo de reação, endotérmica (ENDO) ou exotérmica (EXO), correspondentes à decomposição térmica do diuranato 13-B (Tabela III.1), Grupo II.

D S C		
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Característica do pico
20 - 95	68	ENDO
95 - 124	118	ENDO
124 - 165	135	ENDO
165 - 215	198	ENDO
215 - 285	245	ENDO
285 - 335	315	EXO
335 - 445	358	EXO
525 - 605	575	ENDO

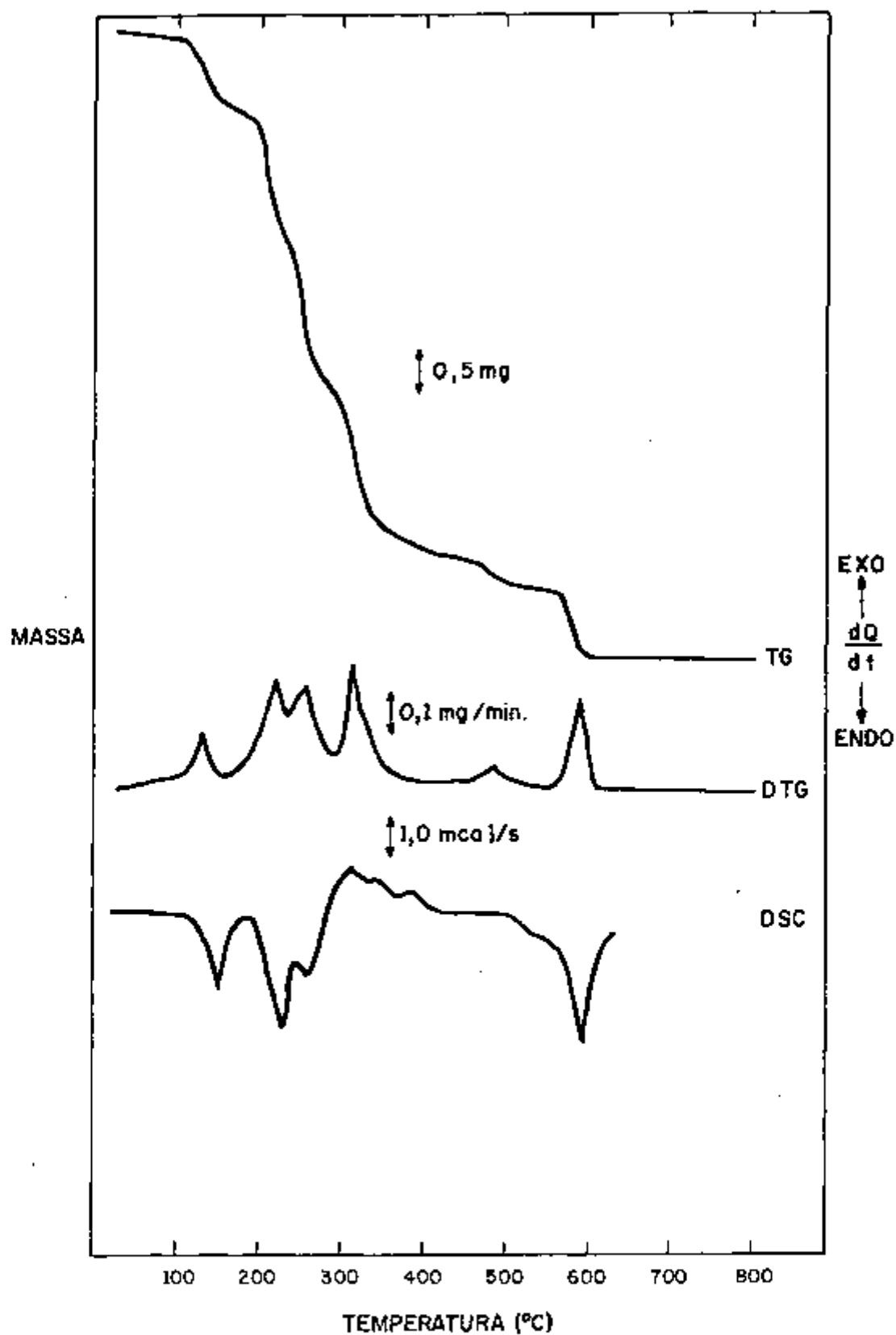


Figura IV. 21 - Curvas TG, DTG e DSC da decomposição térmica do diuranato de amônio 17-B (Tabela III.1), Grupo III.

TABELA IV.18 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica do diuranato 17-B (Tabela III.1), Grupo III.

D T G		T G			
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
		Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
20 - 115	-	0,59	0,59		
115 - 174	140	1,53	2,12		
174 - 240	220	3,69	5,81		
240 - 302	262	3,30	9,11		
302 - 463	314	3,94	13,05	87,54	85,31
463 - 533	490	0,59	13,64		
533 - 563	-	-	-		
563 - 614	594	1,64	15,28		

- Sem pico e sem perda de massa

TABELA IV.19 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DSC e o tipo de reação, endotérmica (ENDO) ou exotérmica (EXO), correspondentes à decomposição térmica do diuranato 17-B (Tabela III.1), Grupo III.

D S C		
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Característica do pico
20 - 130	-	-
130 - 190	160	ENDO
190 - 247	228	ENDO
247 - 280	265	ENDO
280 - 338	320	EXO
338 - 370	350	EXO
370 - 470	375	EXO
515 - 615	598	ENDO

- Sem pico

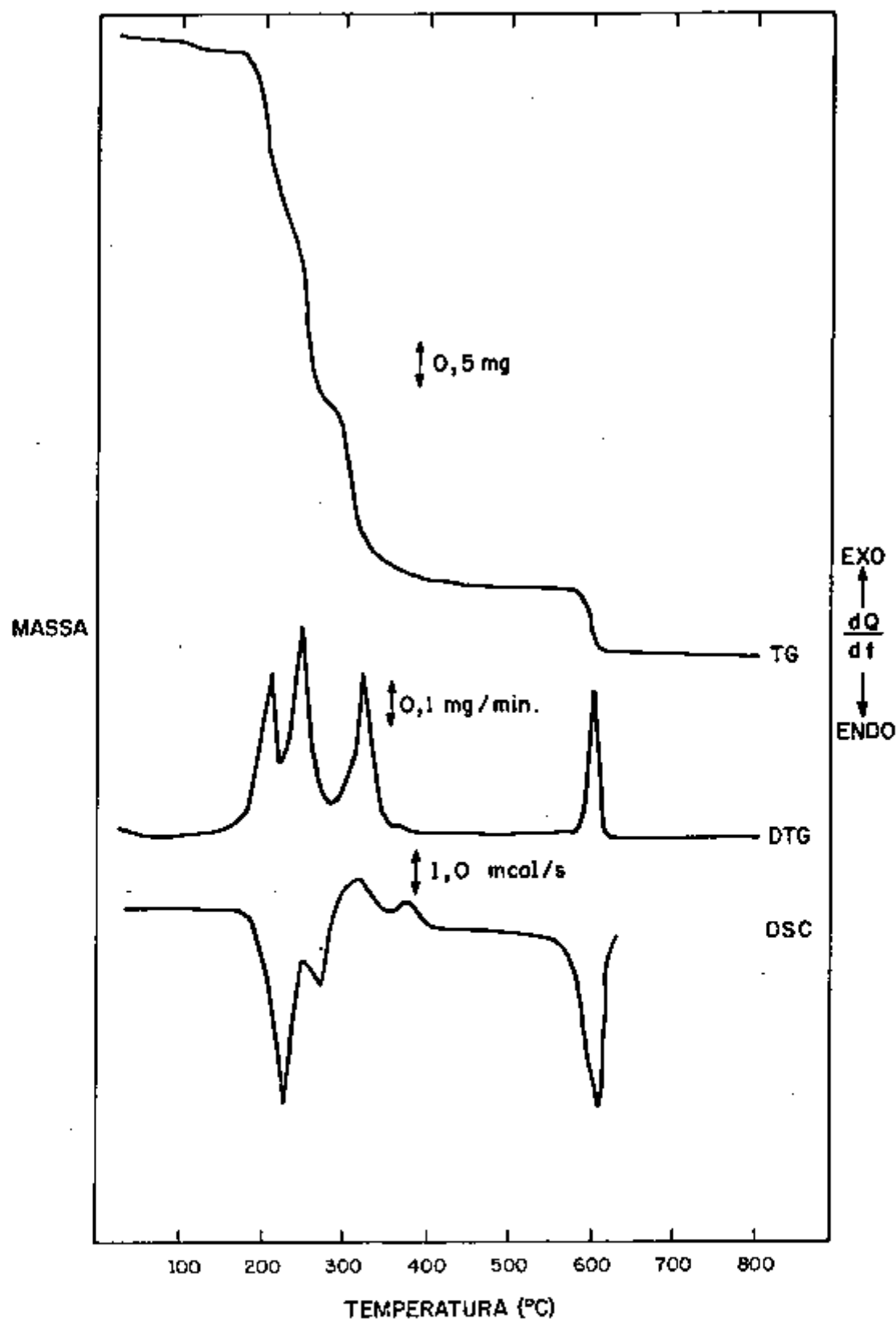


Figura IV.22 - Curvas TG, DTG e DSC da decomposição térmica do diuranato de amônio 14-B (Tabela III.1), Grupo IV.

TABELA IV.20 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica do diuranato 14-B (Tabela III.1), Grupo IV.

D T G		T G			
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
		Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
20 - 110	-	0,10	0,10		
110 - 170	-	0,20	0,30		
170 - 232	216	3,85	4,15		
232 - 300	252	5,30	9,45	86,35	84,79
300 - 485	330	4,30	13,75		
485 - 579	-	-	-		
579 - 626	605	1,56	15,31		

- Sem pico e sem perda de massa

TABELA IV.21 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DSC e o tipo de reação, endotérmica (ENDO) ou exotérmica (EXO), correspondentes à decomposição térmica do diuranato 14-B (Tabela III.1), Grupo IV.

D S C		
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Característica do pico
20 - 175	-	-
175 - 249	232	ENDO
249 - 290	275	ENDO
290 - 360	330	EXO
360 - 460	380	EXO
585 - 630	610	ENDO

- Sem pico

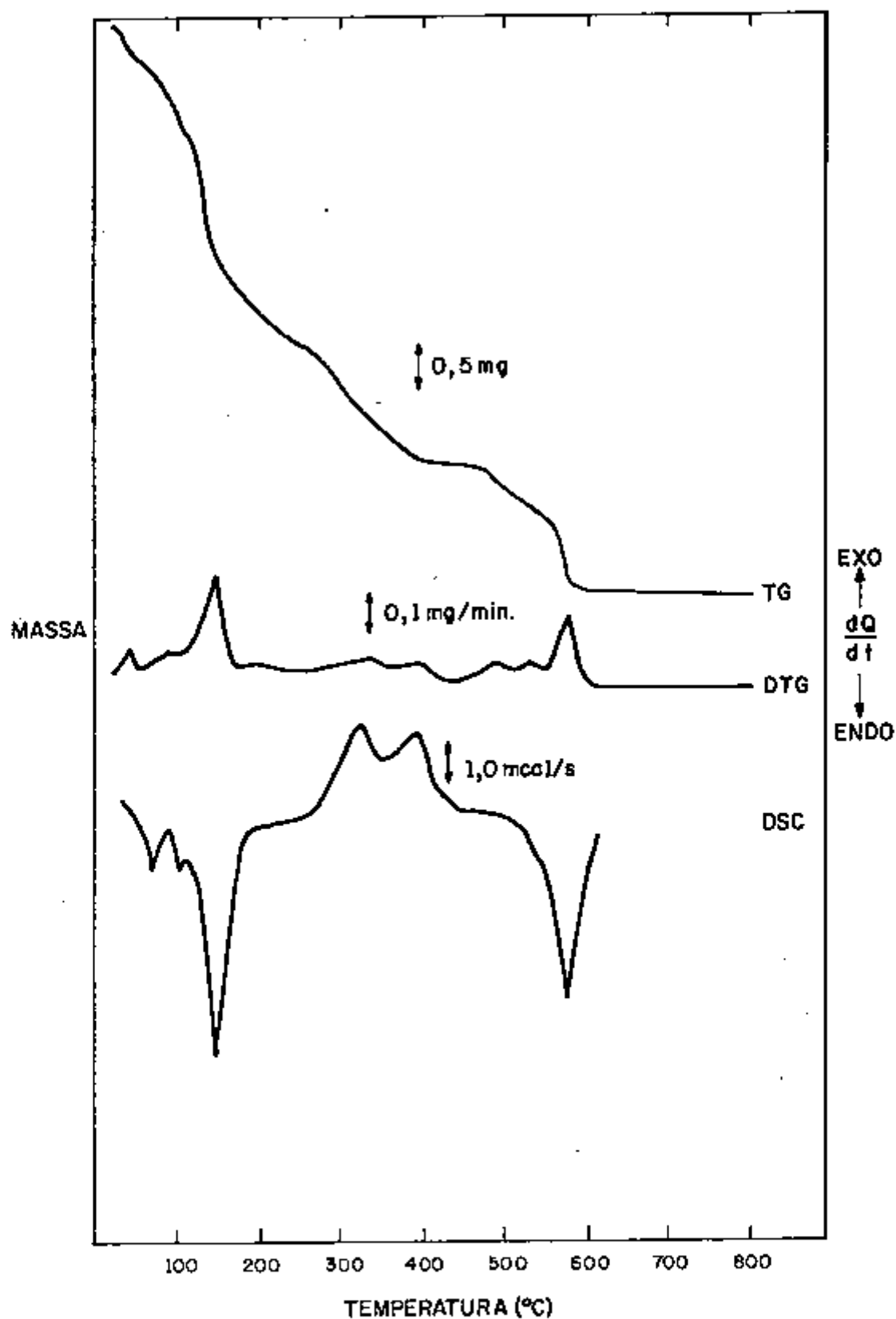


Figura IV. 23 - Curvas TG, DTG e DSC da decomposição térmica do diuranato de amônio 18-B (Tabela III.1), Grupo V.

TABELA IV.22 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica do diuranato 18-B (Tabela III.1), Grupo V.

D T G		T G			
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
		Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
23 - 70	55	0,99	0,99		
70 - 115	105	1,38	2,37		
115 - 186	145	3,89	6,26		
186 - 276	-	1,71	7,97		
276 - 370	340	2,00	9,97		
370 - 437	395	0,83	10,80	90,19	87,31
437 - 470	-	-	-		
470 - 529	500	0,88	11,68		
529 - 555	538	0,44	12,12		
555 - 605	584	1,56	13,68		

- Sem pico e sem perda de massa

TABELA IV.23 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DSC e o tipo de reação, endotérmica (ENDO) ou exotérmica (EXO), correspondentes à decomposição térmica do diuranato 18-B (Tabela III.1), Grupo V.

D S C		
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Característica do pico
20 - 85	70	ENDO
85 - 125	110	ENDO
125 - 190	152	ENDO
250 - 355	324	EXO
355 - 440	390	EXO
510 - 620	580	ENDO

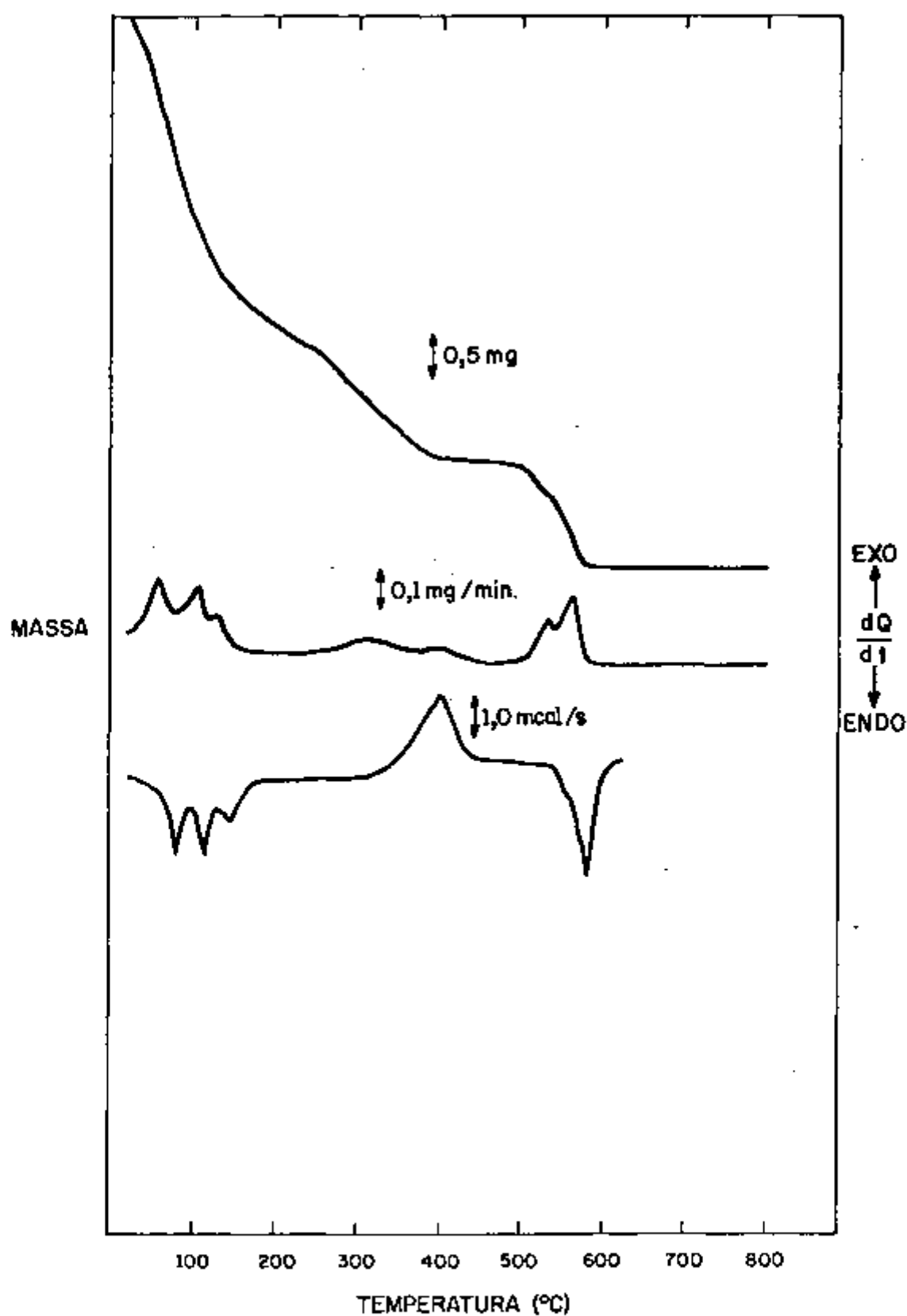


Figura IV.24 - Curvas TG, DTG e DSC da decomposição térmica do diuranato de amônio 20-C (Tabela III.1), Grupo VI.

TABELA IV.24 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica do diuranato 20-C (Tabela III.1), Grupo VI.

D T G		T G			
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
		Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
20 - 85	65	3,45	3,45		
85 - 124	108	2,41	5,86		
124 - 162	135	1,01	6,87		
162 - 256	-	1,44	8,31		
256 - 355	308	1,94	10,25	92,23	89,30
355 - 441	400	0,97	11,22		
441 - 485	-	-	-		
485 - 555	542	1,15	12,35		
555 - 603	570	1,58	13,95		
603 - 666	-	0,20	14,15		

- Sem pico e sem perda de massa

TABELA IV.25 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DSC e o tipo de reação, endotérmica (ENDO) ou exotérmica (EXO), correspondentes à decomposição térmica do diuranato 20-C. (Tabela III.1), Grupo VI.

D S C		
Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Característica do pico
20 - 100	80	ENDO
100 - 140	120	ENDO
140 - 170	150	ENDO
170 - 300	-	-
300 - 460	400	EXO
540 - 605	590	ENDO

- Sem pico

IV.7 CARACTERIZAÇÃO DO TRIÓXIDO DE URÂNIO

IV.7.1 Curvas termogravimétricas e termogravimétricas derivadas

Foram obtidas as curvas TG e DTG dos diferentes tipos de trióxidos de urânio, ou seja, aqueles de cor amarelada 1, amarelada 2, alaranjada e "verde oliva". Na realidade, este óxido daqui para frente assinalado como "verde oliva" é u'a mistura de UO_2 e UO_3 .

As curvas TG e DTG desses compostos são apresentadas nas Figuras IV.25 e IV.26.

Nas Tabelas IV.26 e IV.27 são apresentados os dados de perdas de massa calculados considerando-se o óxido U_3O_8 correspondente, como produto final de calcinação dos compostos e as perdas de massa para cada reação da decomposição e totais verificadas nas curvas TG.

As temperaturas inicial e final de cada reação da decomposição dos diuranatos, bem como as temperaturas correspondentes a cada reação, indicadas pelas curvas DTG, estão reunidas nas Tabelas IV.26 a IV.27.

IV.7.2 Curvas de calorimetria exploratória diferencial

As curvas DSC obtidas para os quatro diferentes tipos de UO_3 , ou seja, o de cor amarelada 1, amarelada 2, alaranjada e verde oliva, são apresenta-

das na Figura IV.27.

As temperaturas correspondentes aos picos observados nas curvas DSC, bem como o tipo de reação, endotérmica ou exotérmica, foram reunidas nas Tabelas IV.26 e IV.27.

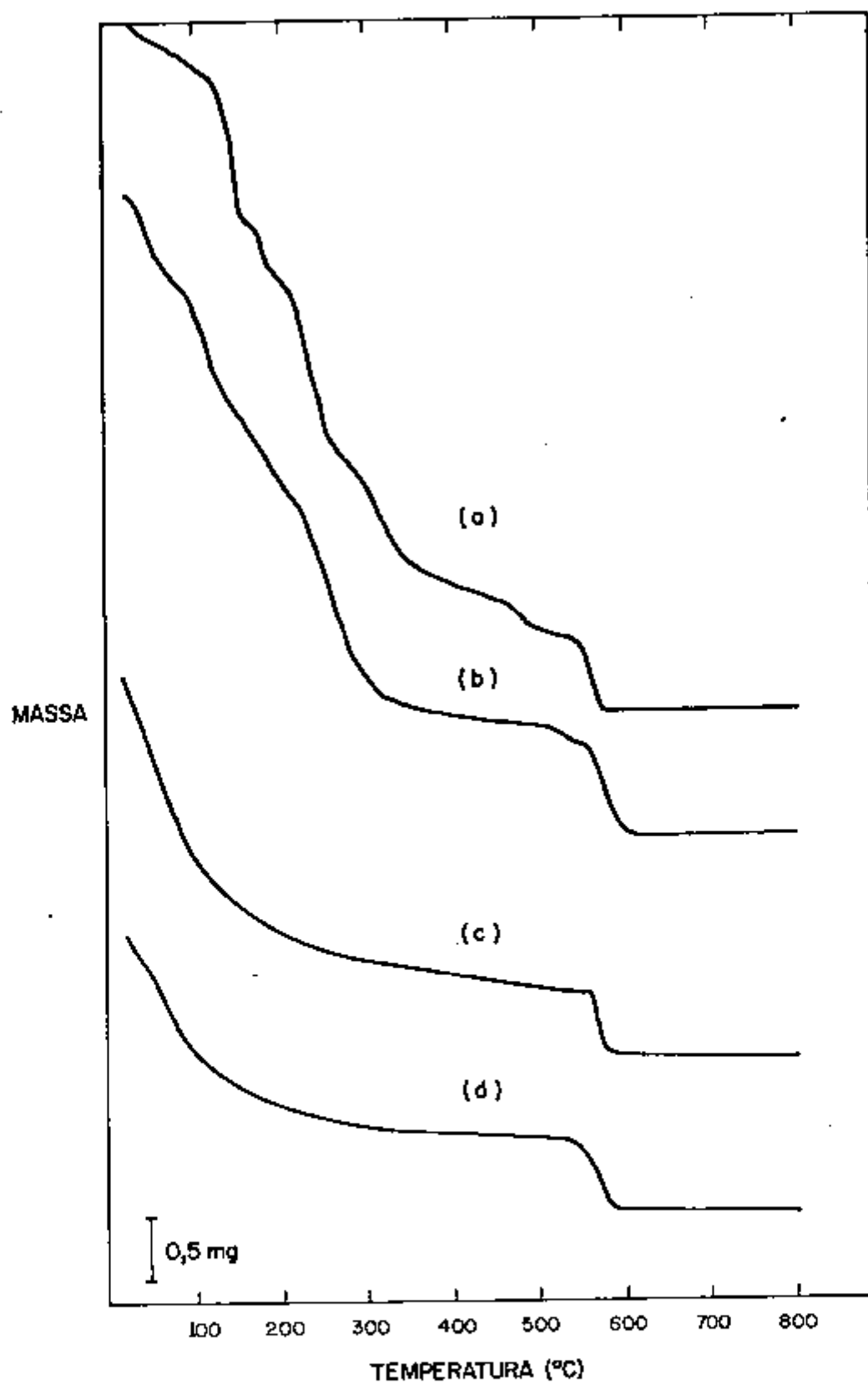


Figura IV. 25 - Curvas TG da decomposição térmica de 4 amostras de UO_3 :
(a) amarelado 1, (b) amarelado 2, (c) alaranjado e (d) "verde olivo".

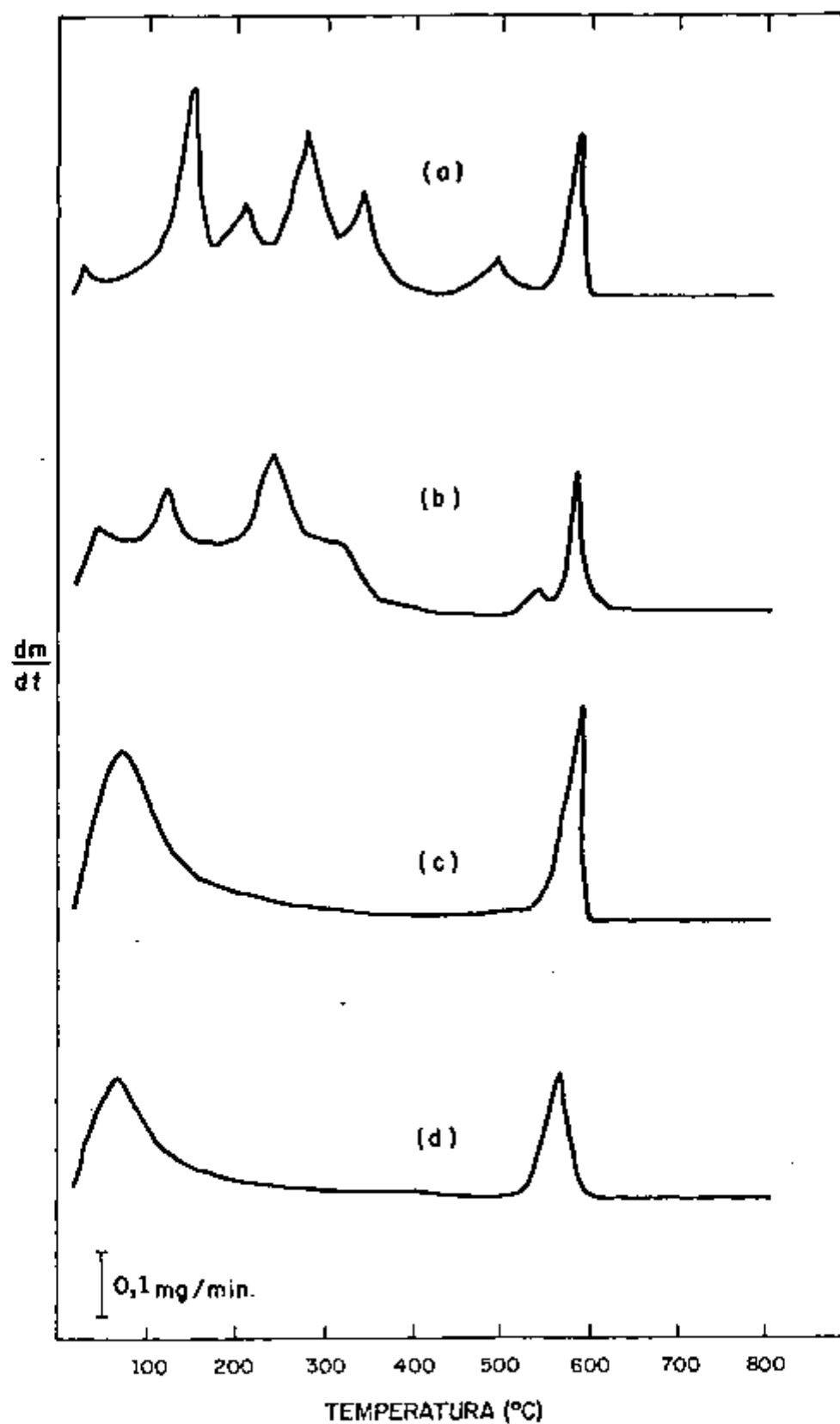


Figura IV. 26 - Curvas TG da decomposição térmica de 4 amostras de UO_3 :
 (a) amarelado 1, (b) amarelado 2, (c) alaranjado e (d) "verde olivo".

TABELA IV.26 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e teor de O_2 formado (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica de 4 amostras de UO_3 : (a) amarelado 1, (b) amarelado 2, (c) alaranjado e (d) "verde oliva"

Amostra	DTG		TG			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
a	20 - 60	35	0,40	0,40		
	60 - 180	156	4,70	5,10		
	180 - 228	218	1,70	6,80		
	228 - 310	280	4,30	11,10		
	310 - 410	343	2,70	13,80	86,20	83,58
	410 - 480	-	0,40	14,20		
	480 - 545	500	0,90	15,10		
	545 - 571	-	-	-		
	571 - 610	590	1,72	16,82		
b	20 - 80	50	2,40	2,40		
	80 - 150	122	3,00	5,40		
	150 - 295	250	5,90	11,30		
	295 - 400	315	1,40	12,70	89,40	87,40
	400 - 522	-	0,30	13,00		
	522 - 550	540	0,40	13,40		
	550 - 600	578	1,60	15,00		
c	20 - 205	85	4,00	4,00		
	205 - 570	-	1,00	5,00	99,00	97,17
	560 - 620	595	1,83	6,83		
d	20 - 200	80	4,20	4,20		
	200 - 533	-	0,90	5,10	99,10	97,40
	525 - 605	575	1,70	6,80		

- sem pico e sem perda

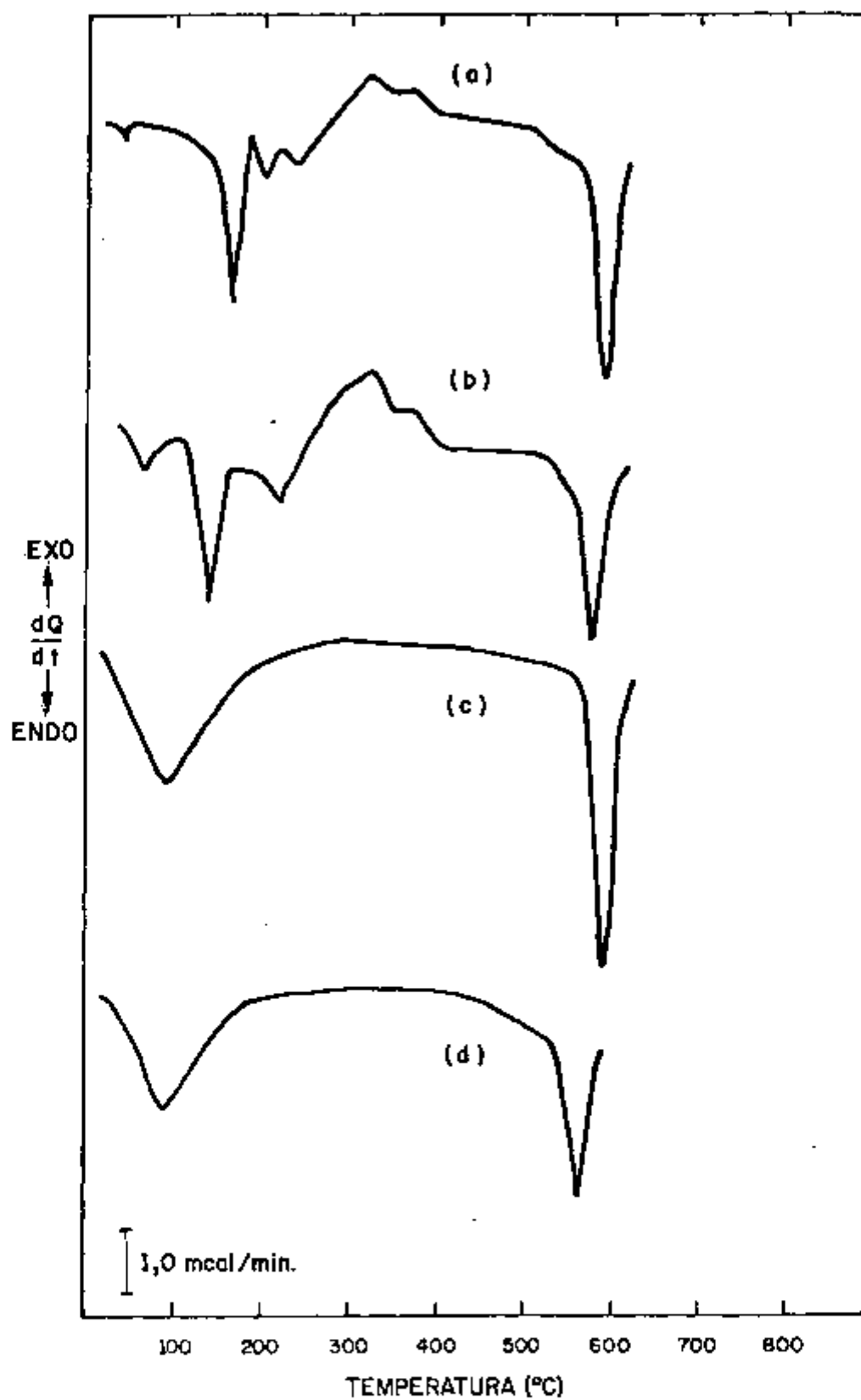


Figura IV.27 - Curvas TG da decomposição térmica de 4 amostras de UO_3 :
(a) amarelado 1, (b) amarelado 2, (c) alaranjado e (d) "verde olivo."

TABELA IV.27 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DSC e o tipo de reação, endotérmica (ENDO) ou exotérmica (EXO), correspondentes à decomposição térmica de 4 amostras de UO_3 : (a) amarelado 1, (b) amarelado 2, (c) alaranjado e (d) "verde oliva."

Amostra	D S C		
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Característica do pico
a	20 - 60	40	ENDO
	139 - 185	162	ENDO
	185 - 228	205	ENDO
	228 - 295	245	ENDO
	285 - 355	325	EXO
	355 - 420	370	EXO
	485 - 620	588	ENDO
b	20 - 100	65	ENDO
	100 - 152	135	ENDO
	152 - 285	225	ENDO
	285 - 345	320	EXO
	345 - 435	358	EXO
	535 - 605	573	ENDO
c	20 - 185	90	ENDO
	585 - 615	590	ENDO
d	20 - 175	88	ENDO
	570 - 615	570	ENDO

IV.8 DADOS ANALÍTICOS

Os dados analíticos de urânio, nitrato, amônia e água, determinados de acordo com a descrição em III.4, apenas para os diuranatos de amônio representativos de cada grupo, estão reunidos na Tabela IV.28. Esses dados associados àqueles obtidos a partir das curvas TG e DTG, apresentados em IV.5.1., possibilitaram a determinação da composição e do mecanismo da decomposição térmica dos diuranatos, apresentados em V.

Na Tabela IV.28 também são apresentados os valores calculados para as razões molares NO_3^-/U , NH_4^+/U e $\text{H}_2\text{O}/\text{U}$ nos diuranatos.

Os resultados da densidade (solta e batida) e superfície específica dos diuranatos, bem como os valores calculados para a razão O/U nos produtos de calcinação desses compostos estão na Tabela IV.29.

Os diuranatos de amônio, 2-C, 3-C e 12-C, usados no estudo de secagem (IV.2) e envelhecidos por 1 ano, foram agrupados segundo a classificação em IV.6 também em função dos parâmetros de secagem:

Grupo I - Compostos secados a 75°C , respectivamente, por 120, 1440 e 2880 minutos.

Grupo III - Compostos secados a 150°C , respectivamente, por 1440, 2880 e 4320 minutos.

Grupo IV - Compostos secados a 150°C por 120 minutos.

Na Tabela IV.30 estão os dados analíticos obtidos para urânio, nitrato, amônia e água e os valores calculados pa

ra as razões molares NO_3^-/U , NH_4^+/U e $\text{H}_2\text{O}/\text{U}$ nos diuranatos. Os resultados da densidade (solta e batida) e superfície específica desses diuranatos estão na Tabela IV.31, juntamente com os valores calculados para a razão O/U nos produtos de calcinação desses compostos.

Os resultados apresentados nas Tabelas IV.30 e IV.31 correspondem aos diuranatos secados a 75°C por 2880 minutos (Grupo I), secados a 150°C por 2880 minutos (Grupo III) e a 150°C por 120 minutos (Grupo IV).

Para os trióxidos de urânio também foram determinados os teores de urânio, nitrato e amônia e foram calculados os valores das razões NO_3^-/U , NH_4^+/U e $\text{H}_2\text{O}/\text{U}$. Os resultados estão na Tabela IV.32. Os dados da densidade (solta e batida) e superfície específica desses óxidos estão na Tabela IV.33, juntamente com os valores calculados para a razão O/U nos produtos de calcinação desses compostos.

TABELA IV.28 - Resultados analíticos dos diuranatos de amônio classificados em IV.5.

D U A		C O M P O S I Ç Ã O Q U Í M I C A					R A Z Ã O M O L A R		
Grupo	Tipo	Urânio Total (%)		Nitrato total (%)	Amônia total (%)	Água total (%)	NO ₃ ⁻ /U	NH ₄ ⁺ /U	H ₂ O/U
		Volumétrico	Termogravimétrico						
I	1-B	72,57	73,10	5,20	3,36	3,63	0,27	0,61	0,66
	16-B	73,28	72,91	4,70	2,92	4,54	0,25	0,53	0,82
II	4-B	75,81	75,19	1,02	2,82	5,28	0,05	0,50	0,93
	13-B	74,60	74,41	2,63	2,33	5,12	0,14	0,41	0,91
III	17-B	72,88	72,34	5,67	2,86	3,93	0,30	0,52	0,72
	19-B	73,81	72,95	3,81	2,23	5,22	0,20	0,40	0,95
IV	6-B	72,87	73,00	5,22	3,30	3,91	0,27	0,60	0,71
	14-B	70,89	71,70	7,61	3,44	2,60	0,41	0,63	0,48
V	18-E	75,21	74,03	2,17	1,79	5,85	0,11	0,32	1,04
VI	7-B	76,36	75,14	0,47	0,97	7,91	0,02	0,17	1,39
	20-C	76,88	75,73	2,14	1,77	3,86	0,11	3,31	0,67

TABELA IV.29 - Resultados da densidade (solta e batida), superfície específica, razão O/U e o óxido correspondente nos produtos de calcinação dos diuranatos de amônio classificados em IV.5.

Grupo	D U A Tipo	Densidade (g/cm ³)		Superfície específica (m ² /g)	Resíduo de calcinação	
		Solta	Batida		Razão	Óxido O/U
I	1-B	0,60	0,87	6,99	2,67	U ₃ O ₈
	16-B	0,68	1,09	7,26	2,61	U ₃ O _{7,8}
II	4-B	0,55	0,88	10,44	2,56	U ₃ O _{7,7}
	13-B	0,56	0,96	12,31	2,57	U ₃ O _{7,7}
III	17-B	0,91	2,16	1,99	2,54	U ₃ O _{7,6}
	19-B	0,88	1,81	1,71	2,45	U ₃ O _{7,4}
IV	6-B	0,53	0,96	1,28	2,69	U ₃ O _{8,1}
	14-B	0,98	1,69	1,42	2,68	U ₃ O ₈
V	18-B	0,94	1,88	1,60	2,43	U ₃ O _{7,3}
VI	7-B	1,35	2,20	1,30	2,60	U ₃ O _{7,8}
	20-C	1,33	2,18	1,25	2,43	U ₃ O _{7,3}

TABELA IV.30 - Resultados analíticos dos diuranatos de amônio usados no estudo de secagem (IV.2) após 1 ano de envelhecimento

D J A		COMPOSIÇÃO QUÍMICA					RAZÃO MOLAR		
Grupo	Tipo	Urânio	Total (%)	Nitrato	Amônia	Água	NO ₃ ⁻ /U	NH ₄ ⁺ /U	H ₂ O/U
		Volumétrico	Termogravimétrico	total (%)	total (%)	total (%)			
I	2-C	71,58	71,91	5,94	4,00	3,76	0,32	0,74	0,69
	3-C	71,60	71,44	5,10	3,60	5,55	0,27	0,67	1,03
	12-C	71,81	72,09	5,90	3,50	3,99	0,31	0,64	0,73
III	2-C	72,90	72,40	5,80	2,09	3,96	0,31	0,38	0,72
	3-C	72,83	72,09	4,96	2,25	5,25	0,26	0,41	0,96
	12-C	72,59	72,23	5,54	2,29	4,15	0,29	0,42	0,76
IV	2-C	71,65	72,42	5,90	3,15	4,04	0,31	0,58	0,74
	3-C	72,70	72,11	4,89	3,11	5,27	0,26	0,57	0,97
	12-C	73,05	73,78	5,76	3,10	2,61	0,30	0,56	0,47

TABELA IV.31 - Resultados da densidade (solta e batida), superfície específica, razão O/U e o óxido correspondente nos produtos de calcinação dos diuranatos de amônio usados no estudo de secagem (IV.2), após 1 ano de envelhecimento.

Grupo	D U A Tipo	Densidade (g/cm ³)		Superfície específica (m ² /g)	Resíduo de calcinação	
		Solta	Batida		Razão O/U	Óxido
I	2-C	0,60	0,89	9,23	2,69	U ₃ O _{8,1}
	3-C	0,59	0,86	8,35	2,69	U ₃ O _{8,1}
	12-C	0,61	0,93	9,45	2,67	U ₃ O ₈
III	2-C	0,94	2,27	2,61	2,49	U ₃ O _{7,5}
	3-C	0,81	1,97	2,20	2,48	U ₃ O _{7,4}
	12-C	0,87	2,02	2,43	2,42	U ₃ O _{7,3}
IV	2-C	0,51	1,11	9,08	2,69	U ₃ O _{8,1}
	3-C	0,65	1,40	9,84	2,65	U ₃ O _{7,9}
	12-C	0,55	1,18	9,23	2,69	U ₃ O _{8,1}

TABELA IV.32 - Resultados analíticos de 4 tipos de trióxido de urânio: (a) amarelado 1, (b) amarelado 2, (c) alaranjado e (d) "verde oliva."

UO ₃	Urânio	Total (%)	Nitrato	Amônia	Água	R a z ã o M o l a r		
	Volunã trico	Termogravi métrico	total (%)	total (%)	total (%)	NO ₃ ⁻ /U	NH ₄ ⁺ /U	H ₂ O/U
a	72,36	70,88	4,28	3,40	6,12	0,23	0,63	1,14
b	74,62	74,12	5,05	2,10	3,45	0,26	0,38	0,62
c	82,25	82,40	0,05	-	0,95	0,002	-	0,15
d	81,70	82,59	0,04	-	0,86	0,002	-	0,14

- Não detectado

TABELA IV.33 - Resultados da densidade (solta e batida), superfície específica de quatro tipos de trióxido de urânio: (a) amarelado 1, (b) amarelado 2, (c) alaranjado e (d) "verde oliva."

UO ₃	Densidade (g/cm ³)		Superfície específica (m ² /g)	Resíduo de calcinação	
	Solta	Batida		Razão O/U	Óxido
a	0,98	2,06	1,99	2,46	U ₃ O _{7,4}
b	1,27	2,20	2,30	2,60	U ₃ O _{7,8}
c	1,46	2,34	2,42	2,67	U ₃ O ₈
d	1,38	2,29	2,38	2,69	U ₃ O _{8,1}

V. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

De acordo com a proposição inicial e procedimento experimental realizado, este trabalho teve basicamente duas finalidades:

- a) conhecer de modo geral a decomposição térmica do DUA e UO_3 , produzidos no IPEN, por meio de técnicas termoanalíticas (TG, DTG e DSC) e,
- b) correlacionar os dados da termodecomposição com os parâmetros de precipitação e secagem, no caso do DUA, e de calcinação no caso do UO_3 .

O objetivo comum desses estudos foi o de estabelecer um método eficiente, simples e rápido de caracterização desses compostos por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

V.1 - EFEITO DA SECAGEM SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO E COMPOSIÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO

Como foi visto, no estudo da secagem em IV.2, o procedimento experimental executado neste trabalho consistiu de duas experiências: numa delas os compostos foram aquecidos em termobalança sob fluxo de ar, e na outra foram secados em estufa comum de laboratório.

De acordo com consultas realizadas na literatura, uma das técnicas comumente adotada para evitar a mudança na composição do DUA é a de proceder-se sua secagem ao ar, após lavagem com álcool etílico ou acetona, à temperatura ambiente e depois colocá-lo em recipiente contendo H_2SO_4 concentrado ou P_2O_5 , até que sua massa permaneça constante (15, 76).

Traços de água livre geralmente não podem ser removidos à temperatura ambiente. Outra maneira de se evitar a mudança na composição do DUA é aquecê-lo a uma temperatura mais elevada, a fim de não diminuir o tempo de secagem, pois à temperatura ambiente, mesmo por um tempo de 10200 minutos, a secagem não é eficiente (45). KRTIL e colaboradores concluíram que $50^{\circ}C$ era a temperatura ótima desse aquecimento, por um período de tempo variável, até 480 minutos, dependendo da quantidade de material.

Em outros trabalhos (25,40,45,73,74,75), os autores usando temperaturas de secagem mais elevadas ($100^{\circ}C$, $150^{\circ}C$ e $200^{\circ}C$) verificaram que as razões molares NH_4^+/U e H_2O/U (água de cristalização e composição) diminuíam. Portanto, secagem em altas temperaturas provoca alterações na composição química do diuranato de amônio.

Os resultados apresentados em IV.2 mostram que o número de reações envolvidas na decomposição térmica dos diuranatos variou em função da temperatura e do tempo de secagem, modificando o comportamento térmico desses compostos. Do mesmo modo, os dados analíticos apresentados na Tabela IV.30 mostram que o teor de amô-

nia diminuiu com o aumento da temperatura e tempo de secagem: Grupo I ($75^{\circ}\text{C}/2880$ minutos) > Grupo IV ($150^{\circ}\text{C}/120$ minutos) > Grupo III ($150^{\circ}\text{C}/2880$ minutos). Em relação aos dados da Tabela IV.31 verificou-se apenas que a razão O/U nos produtos de calcinação aumentou para valores mais altos da densidade e superfície específica dos diuranatos.

Além das informações apresentadas em IV.1.4, não se conheciam dados mais concretos para a escolha da temperatura e do tempo de secagem, bem como as características dos diuranatos (usados neste trabalho) e o seu comportamento térmico durante a secagem. Assim, foi necessário conhecer bem a decomposição térmica desses diuranatos secados em diferentes condições, a fim de que fosse escolhida a temperatura na qual esses compostos atingissem massa constante, sem alteração de sua estrutura.

Os dados apresentados em IV.2 permitem concluir que 75°C é a melhor temperatura de secagem dos diuranatos de amônio, num intervalo de tempo entre 40 e 240 minutos, dependendo da quantidade e altura da camada do precipitado.

As diferenças no comportamento térmico assinaladas em IV.2.2, entre os diuranatos nas formas maciça e pó, derivam principalmente, do fato de que durante o aquecimento os gases liberados difundem mais rapidamente através da amostra (de dentro para fora), quando esta se encontra na forma de pó, do que quando está na forma maciça.

As demais observações, em relação ao comportamento térmico, foram atribuídas ao tipo de material, ou seja, aos parâmetros de precipitação.

V.2 - EFEITO DA CALCINAÇÃO SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO E COMPOSIÇÃO DO TRIÓXIDO DE URÂNIO

Em II.2 apresentaram algumas possibilidades para a produção de UO_3 , entre as quais está a sua formação a partir da decomposição térmica do diuranato de amônio, descrita com mais detalhes em II.3.1.

Os resultados apresentados em IV.7 (Figuras IV.25, IV.26 e IV.27 e Tabelas IV.26 e IV.27) e os dados analíticos da Tabela IV.32 revelaram que os trióxidos de urânio de cor amarelada tem composição e comportamento térmico semelhantes aos dos diuranatos de amônio. Os compostos de cores alaranjada e verde oliva, entretanto, apresentaram composição e comportamento térmico iguais aos descritos na literatura para UO_3 (46, 48, 58, 64, 65, 75).

Uma vez que a temperatura e o tempo de calcinação foram iguais para todos os óxidos, pode-se concluir que as frações amareladas não sofreram decomposição, talvez devido ao excesso de material (DUA) acumulado em certos pontos do forno de calcinação. Portanto, para se ter uma transformação completa do DUA em UO_3 , recomenda-se que o diuranato seja colocado no forno de tal forma que a altura da camada e a quantidade de amostra permitam um aquecimento uniforme em toda a sua extensão.

Em relação à decomposição térmica destes óxidos, verificou-se que há variação na estabilidade térmica tanto dos trióxidos de urânio, retirados diretamente da linha de produção, como também, daqueles observados nas curvas termoanalíticas dos diuranatos de amônio.

Alguns trabalhos assinalam que a estabilidade térmica do UO_3 está relacionada às diferentes fases cristalográficas por ele assumidas e aumentam na seguinte ordem^(45,48,55,58,64,65,77): alfa ($400^{\circ}C$) < eta ($460^{\circ}C$) < amorfo ($500^{\circ}C$) < beta ($530^{\circ}C$) < $UO_{2,9}$ ($580^{\circ}C$) < delta ($590^{\circ}C$) < gama ($630^{\circ}C$). As fases alfa e amorfa têm o $UO_{2,9}$ como intermediário, enquanto a fase eta tem o $UO_{2,71}$. Os demais UO_3 decompõem-se diretamente para $UO_{2,67}$ (U_3O_8).

Assim, pelos resultados apresentados pode-se observar as seguintes fases cristalográficas:

- UO_3 amorfo ($500^{\circ}C$) e $UO_{2,8}$ ($590^{\circ}C$) no óxido amarelado 1.
- Beta- UO_3 ($540^{\circ}C$) e $UO_{2,9}$ ($578^{\circ}C$) no óxido amarelado 2.
- Delta- UO_3 ($595^{\circ}C$) no óxido alaranjado.
- $UO_{2,9}$ ($575^{\circ}C$) no óxido verde oliva.

Os valores para a razão O/U e o tipo de óxido correspondente, apresentados na Tabela IV.33, para o resíduo de calcinação do trióxido de urânio de cor verde oliva não estão corretos pois, foram calcula-

dos a partir da massa de óxido encontrada na curva TG, considerando-o estequiometricamente igual ao UO_3 (O/U = 3). Refazendo os cálculos em relação ao óxido com a composição do $UO_{2,9}$, o resíduo pode ser representado pela fórmula $U_3O_{7,8}$ cuja razão O/U = 2,60.

V.3 - EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO SOBRE O COMPORTAMENTO TÉRMICO DO DIURANATO DE AMÔNIO

Conforme assinalado em IV.3, a decomposição térmica do diuranato de amônio apresentou várias mudanças em relação ao tempo de envelhecimento, algumas independentes e outras associadas aos parâmetros de precipitação e secagem.

Entre outras observações já feitas, pode-se destacar como mais importante, a mudança na estrutura e composição química do DUA, retratada nas curvas termoanalíticas em termos do número de reações e teores de gases liberados. Uma comparação dos dados apresentados no Apêndice 2 com aqueles do Apêndice 3, permite concluir que o tempo de envelhecimento provoca alterações profundas na estequiometria da decomposição térmica do DUA.

V.4 - EFEITO DO NITRATO NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO DIURANATO DE AMÔNIO

A presença de nitrato no DUA pode ser explicada pela oclusão desse ânion, durante a reação de precipitação. Esta oclusão é favorecida em altos valo

res de pH e velocidades de precipitação rápidas (2, 15, 43, 63, 69, 74, 85, 86). Em geral, 80% do nitrato presente no DUA pode ser eliminado com água, porém, parece ser impossível eliminá-lo totalmente na etapa de lavagem (15, 43).

Os diuranatos usados neste trabalho apresentaram um teor de nitrato bastante variável, no intervalo de 0,47% (7-B) a 7,61% (14-B), de acordo com os dados analíticos das Tabelas IV.28 e IV.30.

As informações da literatura, em relação à decomposição térmica do DUA, apresentadas em II.3.1 permitem interpretar a curva DSC (a) da Figura IV.18, onde:

- os três picos endotérmicos em 88°C, 130°C e 156°C foram relacionados à perda de água livre e de cristalização;
- o pico exotérmico em 412°C caracteriza a reação de auto-redução do UO_3 , em atmosfera inerte (N_2), provocada pelo craqueio da amônia retida no interior do óxido;
- a decomposição térmica do óxido intermediário (UO_3) ocorre por meio de uma reação endotérmica em 530°C.

Nas demais curvas (DSC (b), (c) e (d)) da mesma figura pode-se observar várias mudanças provocadas pelo aumento da porcentagem de nitrato de amônio no DUA.

Pelos resultados apresentados em IV.5, pode-se concluir que:

- A perda de massa observada nas curvas TG, no intervalo de temperatura de 200°C a 320°C , pico DTG em torno de 275°C , corresponde principalmente à reação de decomposição do nitrato ocluído. Na curva DSC esta reação ocorre em temperaturas mais altas, pico DSC em torno de 330°C (curvas DSC (c) e (d) da Figura IV.18).
- A reação de auto-redução do UO_3 , pelo craqueio da amônia retida ($\sim 410^{\circ}\text{C}$) pode ser inibida pelo aumento do teor de nitrato ocluído, pois observou-se diminuição na porcentagem de amônia retida e na temperatura desta reação (412°C para 372°C).
- Em atmosfera inerte, o aumento no teor de nitrato de amônio favorece a decomposição térmica do UO_3 em temperaturas mais baixas.
- O pico endotérmico em 208°C está associado ao aumento da porcentagem de nitrato de amônio no DUA ($\geq 5\%$). EL-FEKEY (24,25), em trabalhos recentes, verificou que um pico endotérmico na curva DTA do DUA, em 210°C , representava, principalmente, a decomposição do nitrato de amônio.

V.5 - MECANISMO GERAL DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS DIURANATOS DE AMÔNIO

Uma vez conhecidos os teores de todos os constituintes dos diuranatos, foram calculadas as razões molares NO_3^-/U , NH_4^+/U e $\text{H}_2\text{O}/\text{U}$ e os resultados se encontram nas Tabelas IV.28 e IV.30.

Com o conhecimento do histórico e das condições nas quais foram obtidos esses diuranatos, nos resultados do estudo de sua decomposição térmica e nos dados das Tabelas IV.28 e IV.30, que dão a composição química desses materiais, procurou-se tirar algumas conclusões.

Os diuranatos de amônio, portanto, são compostos de estequiometria variável, que podem ser representados pela fórmula geral $y\text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, onde as relações NH_3/UO_3 e $\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3$ variam, principalmente, em função do tratamento de secagem e do envelhecimento.

A fórmula geral, sugerida acima para representar esses diuranatos de amônio produzidos pelo processo de precipitação em batelada ou contínuo, a partir de solução de nitrato de urânio, com amônia gasosa, está de acordo com os resultados obtidos por BALL (10), DEANE (18), FODOR (31) e TURCANU (73,74). Estes autores concluíram que uma fórmula real não pode ser estabelecida para esses compostos, pois a sua composição varia durante as etapas de lavagem e secagem.

Os resultados termoanalíticos dos diuranatos de amônio usados neste trabalho são bastante se-

melhantes àqueles encontrados na literatura. Portanto, pela associação das informações já publicadas e descritas em II.3.1 com esses resultados, pode-se estabelecer um mecanismo geral para representar a decomposição térmica desses compostos.

De um modo geral, as curvas TG dos diuratos mostraram perda de massa contínua até a temperatura de 450°C . O aquecimento desses compostos a temperaturas mais elevadas, 500°C e 800°C , produzem óxidos de urânio, UO_3 ou misturas $\text{UO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$ e U_3O_8 ou U_3O_{8-x} , respectivamente. A decomposição térmica dos diuratos de amônio é caracterizada então, pelas reações observadas no intervalo de temperatura entre 20°C e 450°C .

Nesse intervalo de temperatura, as curvas DSC mostraram reações endotérmicas até 290°C e reações exotérmicas de 290°C a 450°C .

A observação em experimentos na termobalança, com o aquecimento dos vários tipos de DUA até 80°C , 180°C , 220°C , 300°C , 350°C e 450°C , e, posterior determinação dos teores de amônia e nitrato, revelou que a perda de amônia inicia em temperaturas superiores a 180°C e cessa em torno de 400°C ; entre 220°C e 350°C observou-se a decomposição do nitrato.

As reações exotérmicas presentes nas curvas DSC desses compostos em torno de 330°C e 350°C ou 390°C foram atribuídas, respectivamente, à decomposição do nitrato e oxidação da amônia retida. Observações

semelhantes foram feitas por outros pesquisadores^(17,18, 43,56,57,61,62,74,76) por meio das curvas TG e DTA, para as reações em 250°C a 350°C e 350°C a 450°C.

Com base nessas informações, nos resultados analíticos e nos cálculos feitos a partir das curvas TG, a perda que ocorre na primeira reação (20°C a 80 ou 110°C) corresponde à liberação de água livre, enquanto na segunda (80°C a 160 ou 180°C) resulta da liberação da água de cristalização e, na terceira (160°C a 220 ou 240°C) é relacionada à perda simultânea de água de cristalização e amônia.

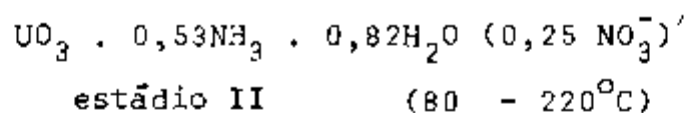
Essas observações foram também feitas por alguns pesquisadores^(39,63,70,73) a partir dos resultados termoanalíticos, associados aos de raios-X e infravermelho, dos diuranatos de amônio por eles preparados, que mostram a reação de desidratação ocorrendo entre 20 e 220°C, em duas ou três etapas sem liberação de amônia. Outros^(42,43,66,68) verificaram que esse processo pode ocorrer em duas ou três etapas, porém com liberação simultânea de amônia absorvida, que se dá entre 120 e 160°C.

A decomposição térmica desses diuranatos caracterizada pela perda de água, amônia e nitrato, ocorreu por meio de cinco ou seis reações sobrepostas, resultando na formação de trióxido de urânio. Entretanto, pode-se considerar que a formação de UO_3 a partir de DUA se dá, basicamente, através de quatro estádios:

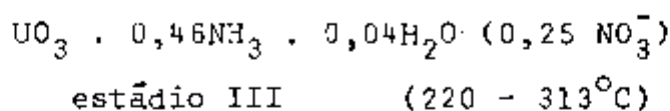
- (1) Processo endotérmico de perda de água livre (20°C a 80 ou 110°C);
- (2) processo endotérmico de perda de água de cristalização e amônia (80°C a 180 ou 220°C) e de água de composição, amônia e algum nitrato (180°C a 270°C);
- (3) processo exotérmico de decomposição de nitrato, associada à perda de amônia (270°C a 350°C);
- (4) processo exotérmico de perda de amônia, por reação de oxidação (350°C a 450°C).

Em condições ambientes, a maioria dos diuranatos é higroscópica, o que é indicado pelo fato de as curvas TG e DTG iniciarem, respectivamente, com uma inflexão e um pico que se estendem até 80 ou 110°C , mostrando perda de água em temperaturas abaixo daquela na qual os diuranatos foram secados.

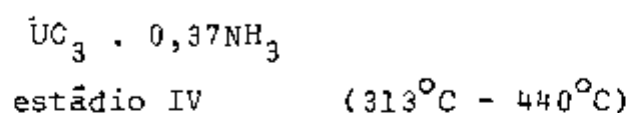
A interpretação das curvas TG e DTG, associada às informações já apresentadas, sugere que um mecanismo da reação de decomposição desses diuranatos pode ser representado pelas seguintes equações:

- Diuranatos do Grupo I,

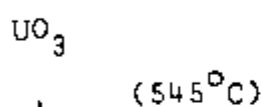
+



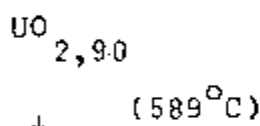
+



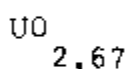
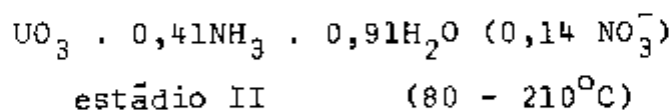
+



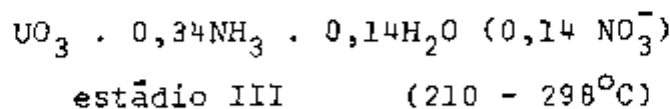
+



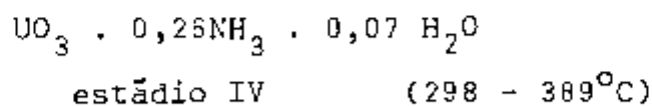
+

- Diuranatos do Grupo II,

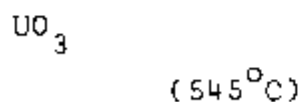
+



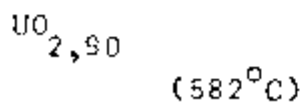
+



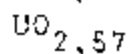
+

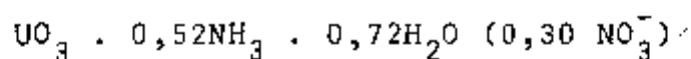


+



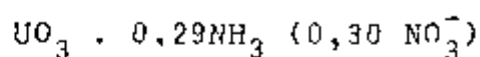
+



- Diuranatos do Grupo III,

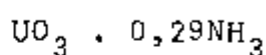
estádio II (115 - 240°C)

↓



estádio III (240 - 302°C)

↓



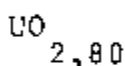
estádio IV (302 - 463°C)

↓



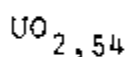
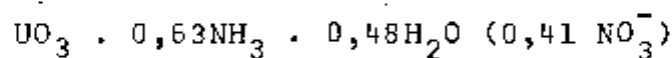
(490°C)

↓



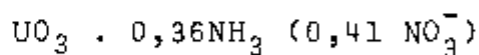
(594°C)

↓

- Diuranatos do Grupo IV,

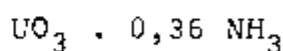
estádio II (110 - 232°C)

↓



estádio III (232 - 300°C)

↓



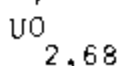
estádio IV (300 - 485°C)

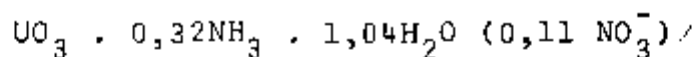
↓



(605°C)

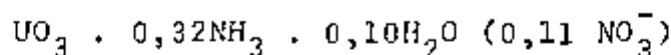
↓



- Diuranatos do Grupo V,

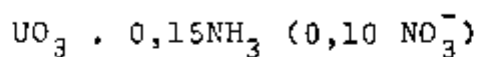
estádio II (70 - 186°C)

+



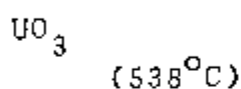
estádio III (186 - 276°C)

+

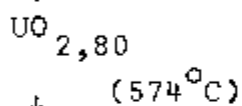


estádio IV (276 - 437°C)

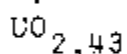
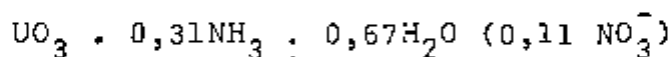
+



+

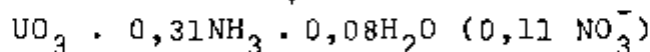


+

- Diuranatos do Grupo VI,

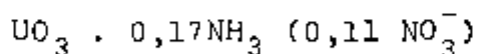
estádio II (85 - 162°C)

+



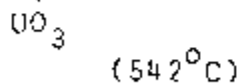
estádio III (162 - 256°C)

+

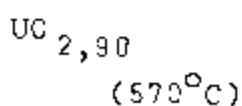


estádio IV (256 - 441°C)

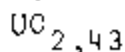
+



+



+



Um mecanismo semelhante poderá ser estabelecido também, para a reação de decomposição térmica dos diuranatos de amônio usados no estudo da secagem (2-C, 3-C e 12-C), cujos dados foram apresentados em IV.2, Tabelas IV.30 e IV.31 e nos Apêndices 2 e 3.

A variação na estequiometria da decomposição térmica dos diuranatos de amônio, observada nos modelos acima, mostra que a composição desses compostos muda em função das condições de preparação. A alteração nos estádios da decomposição é um reflexo dos teores de água, amônia e nitrato, que diferem de amostra para amostra.

Considerando seu uso na produção seqüencial de óxidos de urânio, verificou-se que dependendo do tipo de DUA obtém-se UO_3 , cuja decomposição pode ocorrer entre $490^{\circ}C$ e $630^{\circ}C$. Os óxidos de urânio obtidos nesse intervalo de temperatura apresentaram composição variável, retratada pela razão O/U que variou de 2,90 a 2,42 e pode estar relacionada à variação de cores apresentadas para o aquecimento destes compostos na Tabela IV.1.

A não-estequiometria dos produtos de calcinação do DUA, observada neste trabalho, pode estar relacionada à reação de auto-redução do óxido intermediário, provocada pelo craqueio da amônia retida na rede cristalina do UO_3 . Apesar da atmosfera oxidante (ar), de algum modo, esta reação pode ocorrer.

Alguns autores (25,63) verificaram esta possibilidade e afirmaram que a extensão dessa reação

depende das características físico-químicas do DUA e das condições de aquecimento: em baixas velocidades de aquecimento ($5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) praticamente toda a amônia retida é consumida pela reação de oxidação com o oxigênio do ar; em velocidades de aquecimento mais altas ($50^{\circ}\text{C}/\text{min.}$), 27% do urânio no DUA pode ser reduzido a U-IV; a velocidade da reação de auto-redução é da ordem de 10 vezes maior do que da reação de oxidação. Também, a ausência de água na atmosfera de decomposição favorece a reação de auto-redução. Num ambiente úmido esta reação é inibida pois, a água promove a liberação da amônia na forma gasosa.

Os resultados e conclusões apresentadas, respectivamente, em IV.5 e V.4 mostraram que a quantidade de amônia retida no óxido intermediário não era proporcional à sua concentração inicial no DUA e, diminuía para teores mais altos de nitrato de amônio. Estes resultados concordam com aqueles obtidos por PRICE (63) que explicou o efeito do nitrato de amônio na diminuição da porcentagem de amônia retida: nos gases da decomposição do nitrato de amônio tem água e oxigênio; a água provoca maior liberação de amônia e o oxigênio consome amônia pela reação de oxidação.

V.6 - CONCLUSÃO GERAL

As técnicas termoanalíticas quando empregadas na caracterização de compostos, sem a associação com outros métodos analíticos, em geral, fornecem informações ambíguas para o mecanismo e estequiometria do processo de decomposição térmica. Essa ambigüidade é mais acentuada quando a decomposição é complexa e composta por reações sucessivas e sobrepostas (liberação de dois ou mais produtos voláteis no mesmo intervalo de temperatura), como é o caso do diuranato de amônio.

Embora as curvas TG e DTG tornem possível a avaliação quantitativa da variação de massa, e as curvas DSC o tipo de processo envolvido, endotérmico ou exotérmico, elas não podem fornecer informações separadas das perdas de massa sobrepostas.

Na decomposição térmica do DNA, por exemplo, ocorre perda simultânea de água, amônia e nitrato, no intervalo de temperatura, de 200°C a 350°C; sem as informações complementares obtidas pelas técnicas volumétricas e espectrofotométrica, utilizadas neste trabalho, seria impossível a determinação dessas substâncias.

Em relação aos resultados, obtidos por termogravimetria, para o teor de urânio nos diuranatos e trióxidos de urânio, apresentados nas tabelas IV.28, IV.30 e IV.32, pode-se afirmar que são compatíveis com aqueles obtidos pelo método volumétrico.

Por se tratar de um método gravimétrico, a determinação de urânio nesses compostos por termogravimetria poderá apresentar alguma imprecisão, quando

ao erro da técnica se somarem erros provenientes de contaminantes metálicos, não voláteis, presentes nas amostras.

Mesmo com essa limitação, os resultados mostraram que a termogravimetria pode ser usada na determinação da porcentagem de urânio no DUA e UO_3 nuclearmente puros, visto que os teores de impurezas metálicas nesses compostos são extremamente baixos, da ordem de 0,0001%.

Entretanto, o emprego da termogravimetria com essa finalidade ficaria condicionada, quando necessário, à introdução de uma correção por um fator gravimétrico, para as possíveis impurezas metálicas presentes, de acordo com a descrição no Apêndice 1.

Durante a execução deste trabalho verificou-se com sucesso que a termogravimetria e a calorimetria exploratória diferencial podem ser aplicadas também, na caracterização de outros compostos, tais como o nitrato de urânio, tricarbonato de urânio e amônio, peróxido de urânio, nitrato e sulfato de zircônio.

A caracterização completa do DUA e UO_3 poderá ser concluída em trabalhos futuros, de forma a se conhecer o tipo de estrutura, grau de cristalinidade e tamanho de grãos por meio de estudos com difração de raios-X e microscopia eletrônica.

Em resumo, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que essas técnicas (TG, DTG, e

DSC) podem ser aplicadas satisfatoriamente no acompanhamento da produção de compostos de urânio.

Nota-se aqui a grande vantagem de se trabalhar com os métodos termoanalíticos pois, ao serem usados simultaneamente com outras técnicas que possibilitam a identificação de substâncias, por exemplo, a cromatografia gasosa ou espectrometria de massa, além da determinação simultânea de todos os constituintes, numa única operação, pode-se obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos.

Desde que se mantenham condições pré-determinadas para sua utilização, por exemplo, massa de amostra, razão de aquecimento, fluxo e tipo de atmosfera, o uso dessas técnicas é simples e rápido e o seu estudo merece ser ampliado para possibilitar a sua aplicação em outros tipos de amostras consistindo uma ferramenta analítica valiosa para acompanhar as diversas fases do processamento de urânio.

A P Ê N D I C E 1

CÁLCULO DO TEOR DE URÂNIO EM ÓXIDOS DE URÂNIO POR
TERMOGRAVIMETRIA

Cálculo da perda de massa a partir das curvas TG (16)

A decomposição térmica dos diuranatos de amônio envolve várias reações com liberação de gases: água, amônia, gases nitrosos e oxigênio. As curvas TG desses compostos 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 (picos) das curvas DTG, permitiu determinar as temperaturas e intervalo de temperatura para cada reação. O cálculo das perdas de massa e, posteriormente, da massa do produto formado após cada reação foram executados conforme ilustração da Figura 1.1.

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

Os diuranatos de amônio ou trióxido de urânio quando aquecidos ao ar, em 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 produto final (U_3O_8), pode-se calcular a perda ocorrida durante a decomposição térmica

ca, bem como a porcentagem de óxido final obtido pela decomposição térmica do diuranato.

Determinada a massa do produto final e conhecida sua composição, pode-se calcular a massa total de urânio nesse resíduo, que é a mesma no diuranato ou trióxido de urânio, pois, durante a decomposição térmica não há perdas de urânio. A Figura 1.1 ilustra a forma de calcular as variações de massa a partir das curvas TG e DTG, de acordo com a descrição acima.

Cálculo da razão O/U no resíduo de calcinação do diuranato de amônio ou trióxido de urânio a partir das curvas TG (64)

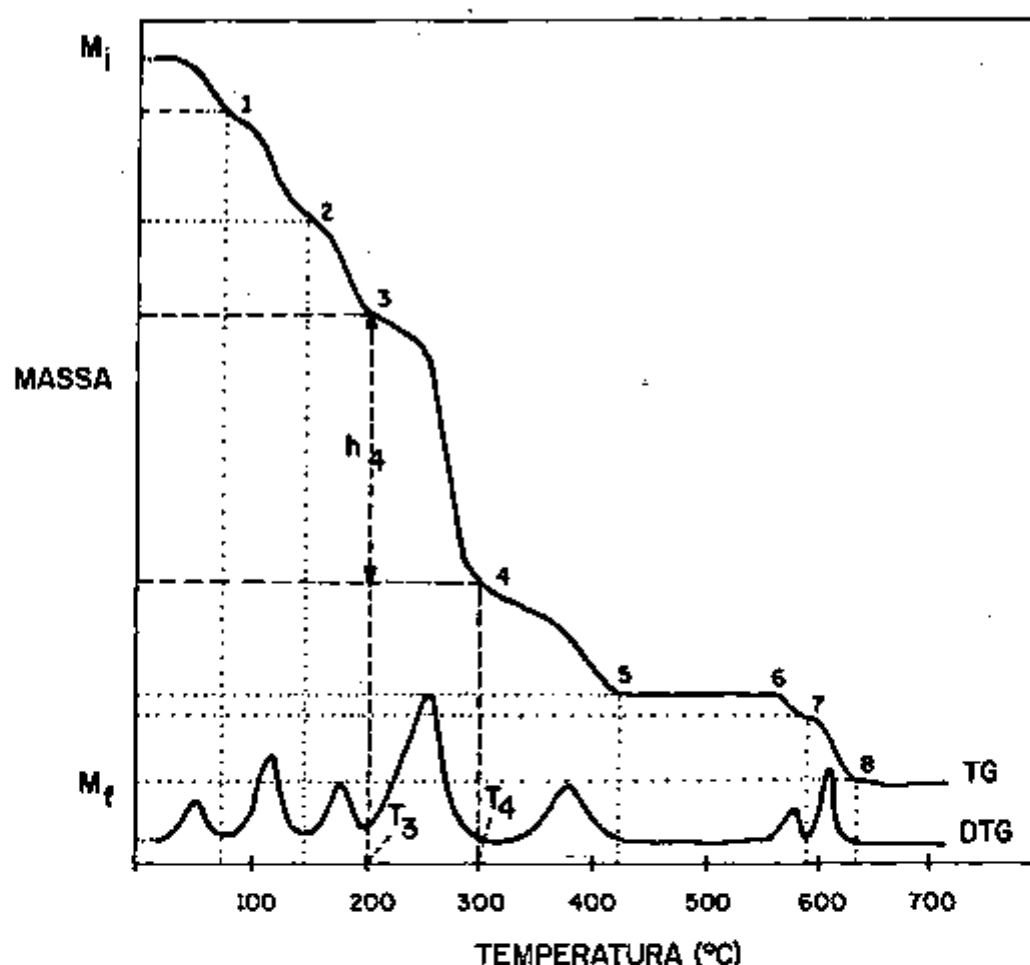
A razão O/U pode ser calculada a partir das perdas de massa das curvas TG de acordo com as informações descritas no ítem anterior, admitindo-se que as fases UO_3 e U_3O_8 ou U_3O_{8-x} são representadas pelos patamares em torno de $520^\circ C$ e $650^\circ C$, respectivamente.

A decomposição do intermediário (UO_3) ocorre por meio da reação $UO_3 \rightarrow UO_{3-x} + xO$ onde, para composição estequiométrica, ou seja, razão O/U = 2,667, 286,03 mg de UO_3 perdem 5,33 mg de oxigênio para dar $x = 0,333$. Assim, por exemplo, numa amostra de UO_3 cuja massa, 24,375 mg, perde 0,450 mg de oxigênio, tem-se

$$x = \left(\frac{0,450}{5,330} \right) \cdot \left(\frac{286,030}{24,375} \right) \cdot (0,333) = 0,330.$$

Portanto, a composição do produto formado será:

$$UO_{3-x} = UO_{2,670} \quad \text{e} \quad O/U = 2,670.$$



Calcular a perda de massa e a porcentagem correspondente, por exemplo, para a reação entre as temperaturas T_3 e T_4 :

- Medir o altura da inflexão observada entre os pontos 3 e 4 (h_4), em polegada.
- Multiplicar o valor encontrado em (a) pela sensibilidade fixada no eixo-Y, em mg/pol., para obter a massa envolvida na reação. Assim, $m_{(T_3 - T_4)} \text{ (mg)} = h_4 \text{ (pol.)} \times \text{sensibilidade do eixo-Y (mg/pol.)}$
- Porcentagem da perda de massa (%m):
$$\%m_{(T_3 - T_4)} = \frac{\text{massa de voláteis (mg) calculada em (b)}}{\text{Massa de amostra}(M_i)\text{(mg)}} \times 100$$

Figura 1.1 - Ilustração do cálculo da perda de massa a partir das curvas TG e DTG.

Cálculo para correção de impurezas metálicas na determinação gravimétrica de urânio em óxidos de alta pureza (4)

Óxidos de urânio de alta pureza são calcinados a $900^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de oxigênio até massa constante. Após resfriamento, a massa do resíduo de calcinação (U_3O_8) é determinada em balança analítica.

Visto que esse resíduo não é totalmente formado por U_3O_8 mas, contém impurezas não voláteis, é necessário que se façam algumas correções, admitindo-se que estas impurezas estão presentes na forma de óxidos metálicos. Se o teor de cada impureza metálica for menor do que 70 ppm, o efeito das impurezas pode ser desprezado, fazendo-se uma correção padrão de 0,01% no teor total de urânio na amostra. Entretanto, se algum elemento - impureza tiver teor superior a 70ppm deve-se somar à correção padrão, um fator de correção calculado para a contribuição total de todos os elementos-impureza, usando a fórmula abaixo:

$$(1) \left| 0,01\% + (\% \text{ total de U não corrigida}) \cdot 10^{-6} \sum_{i=1}^h X_i F \right|$$

onde,

h = número de impurezas não voláteis;

X = concentração de uma dada impureza metálica, em ppm;

F = fator de conversão para calcular a massa da impureza (Tabela 1).

O cálculo do teor de urânio é feito pelo uso da fórmula:

$$\% \text{ Total U} = \left(\frac{\text{Massa do Resíduo (U}_3\text{O}_8)}{\text{Massa da Amostra}} \cdot f \right) - (1)$$

onde,

f = fator para converter a massa de U_3O_8 em U;

$$f = 0,84803$$

TABELA 1 - Fatores de correção para impurezas metálicas
no U_3O_8

Impureza	Fórmula do Óxido	Fator Gravimétrico (F)*
Al	Al_2O_3	1,89
As	As_2O_5	1,30
B	B_2O_3	2,73
Ba	BaO	1,12
Be	BeO	2,78
Bi	Bi_2O_3	1,11
Ca	CaO	1,40
Cd	CdO	1,14
Co	Co_2O_3	1,41
Cr	Cr_2O_3	1,46
Cu	CuO	2,25
Fe	Fe_2O_3	1,43
In	In_2O_3	1,03
Li	Li_2O	2,15
Mg	MgO	1,66
Mn	Mn_2O_3	1,58
Mo	MoO_3	1,50
Na	Na_2O	1,35
Ni	NiO	1,27
P	P_2O_5	2,29
Pb	PbO_2	1,15
Sb	Sb_2O_4	1,26
Si	SiO_2	2,14
Sn	SnO_2	1,27
Ta	Ta_2O_5	1,22
Ti	TiO_2	1,67
Th	ThO_2	0,96
V	V_2O_5	1,79
Zn	ZnO	1,24
Zr	ZrO_2	1,22
W	WO_3	1,26

* $F = \frac{\text{Massa molecular do óxido-impureza}}{\text{Massa atômica}} \cdot \frac{3U}{U_3O_8}$

A P Ê N D I C E 2

RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS DIURANATOS 2-C,
3-C E 12-C, SECADOS A 75°C E 150°C POR 1440, 2880 E
4320 MINUTOS.

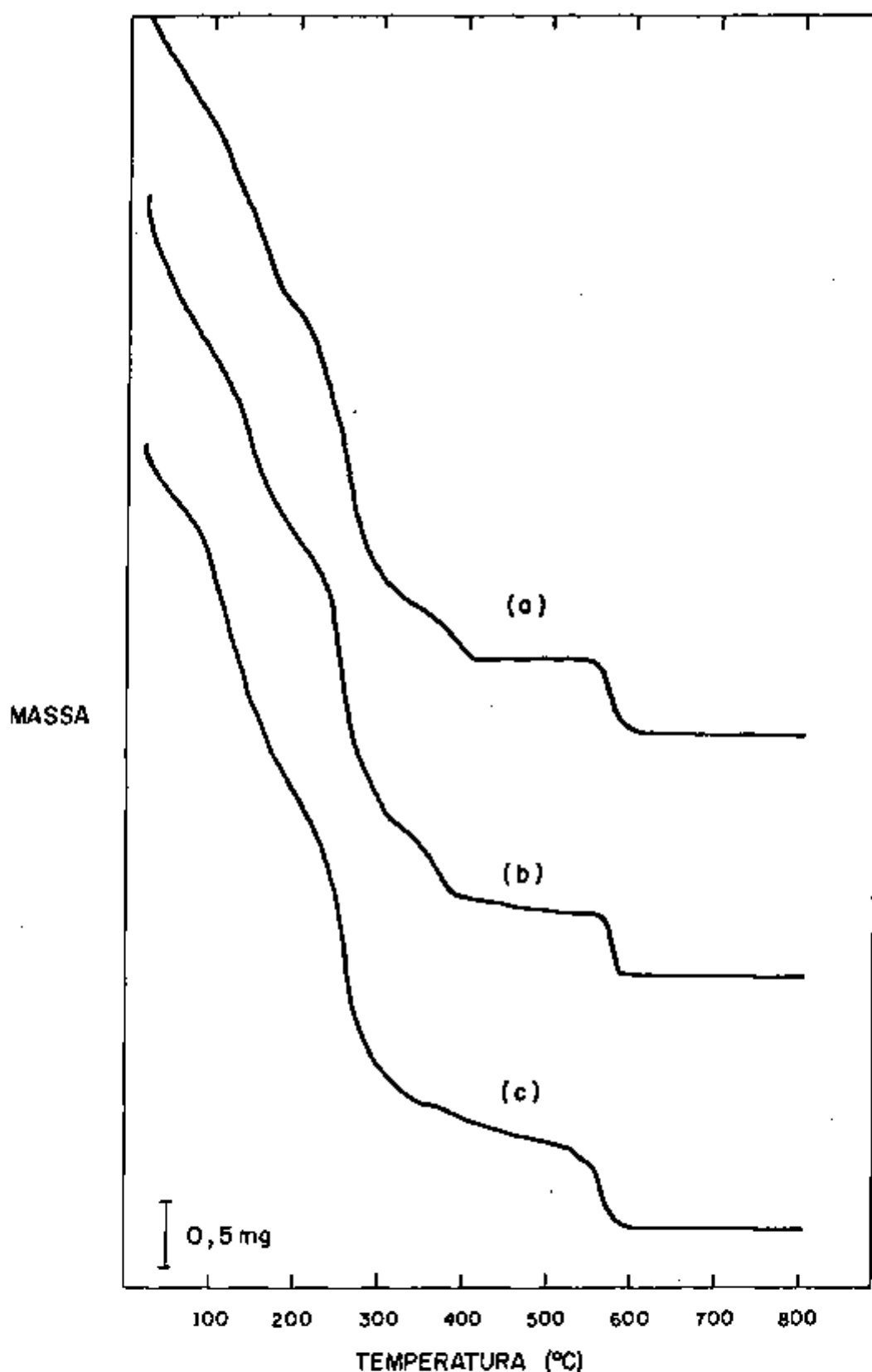


Figura 2.1 - Curvas TG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 75°C por 1440 minutos: (a) 2-C, (b) 3-C e (c) 12-C.

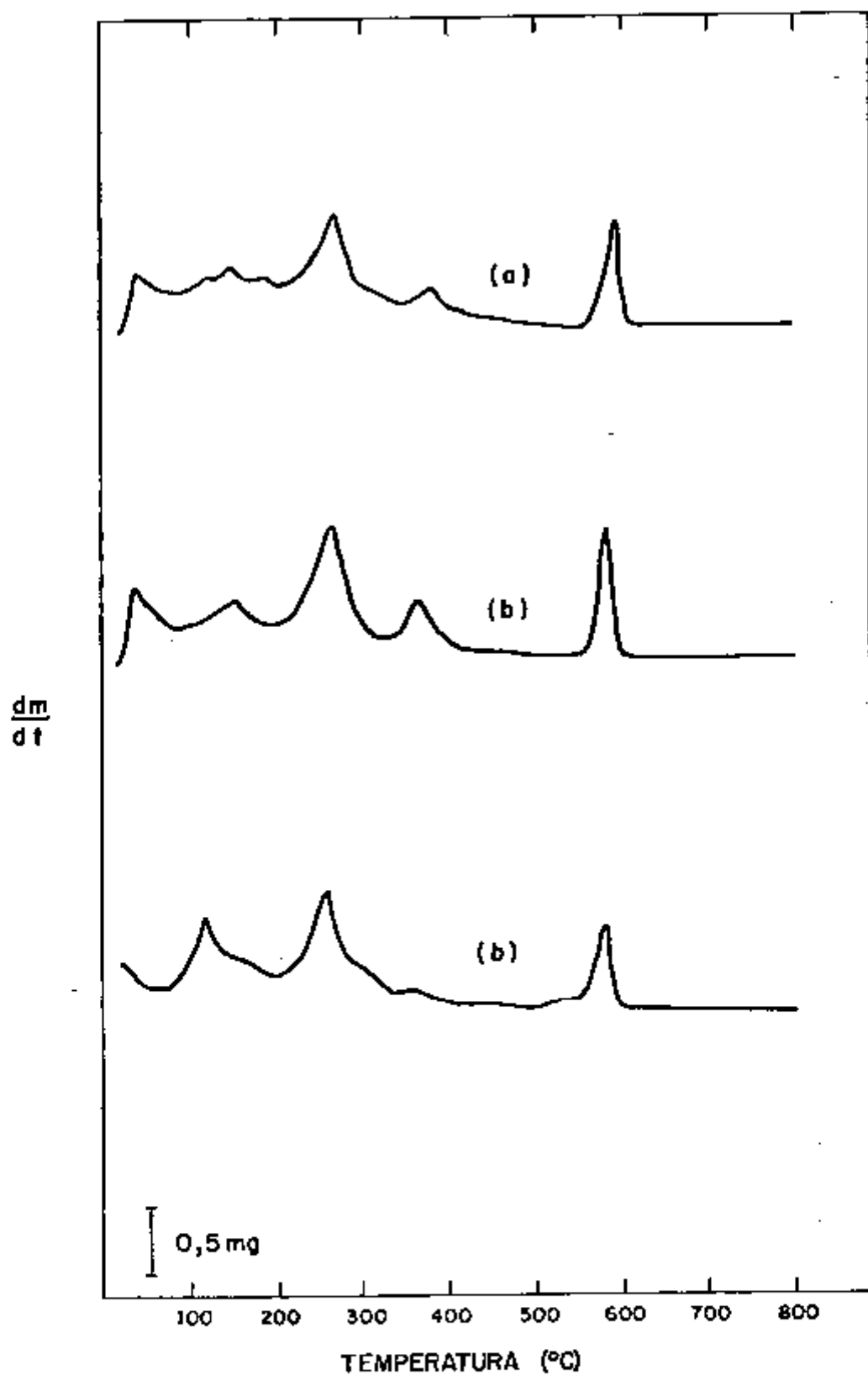


Figura 2.2 - Curvas DTG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 75°C por 1440 minutos: (a) 2-C, (b) 3-C e (c) 12-C.

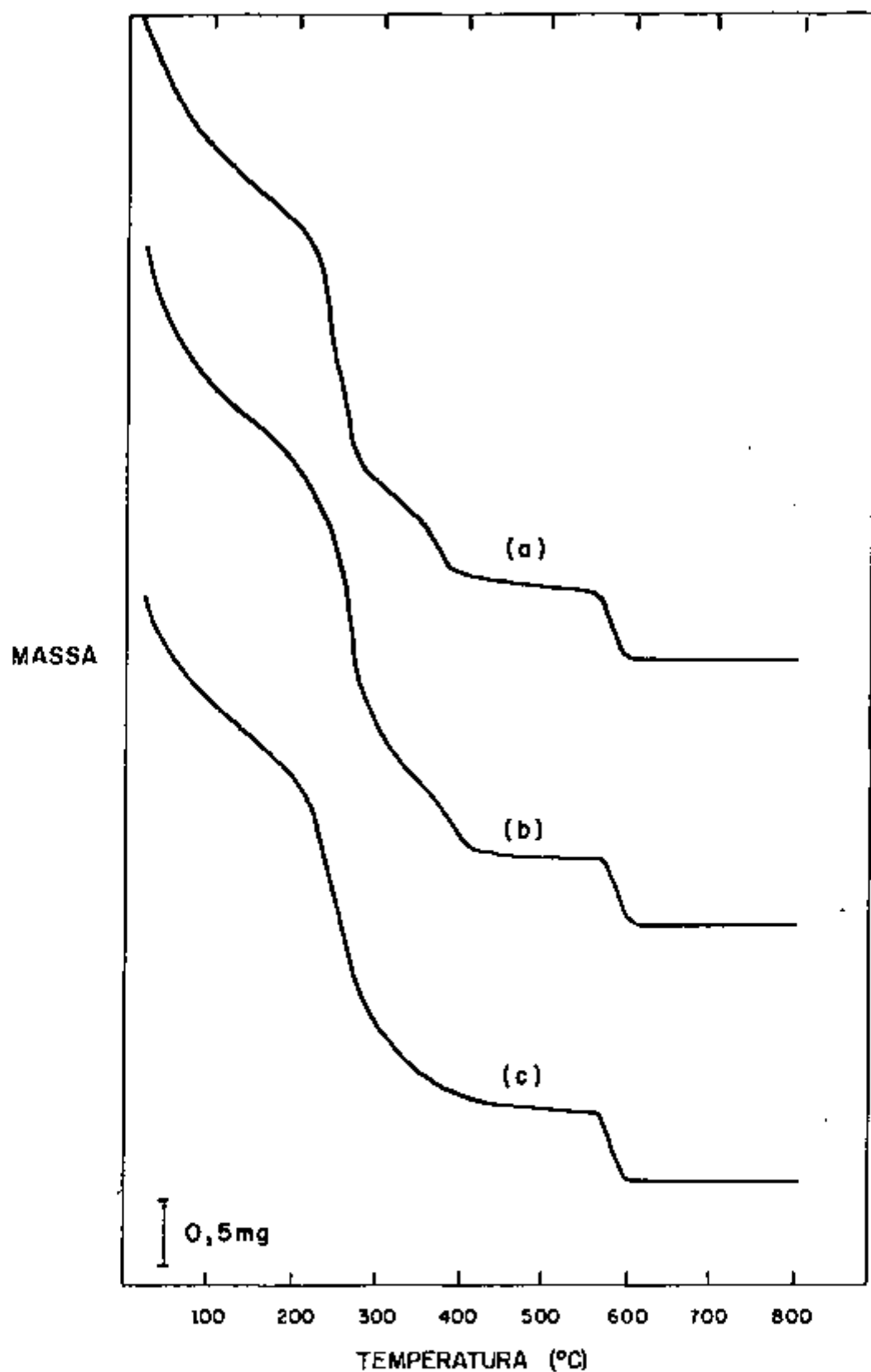


Figura 2.3 - Curvas TG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 150°C por 1440 minutos: (a) 2-C, (b) 3-C, e (c) 12-C.

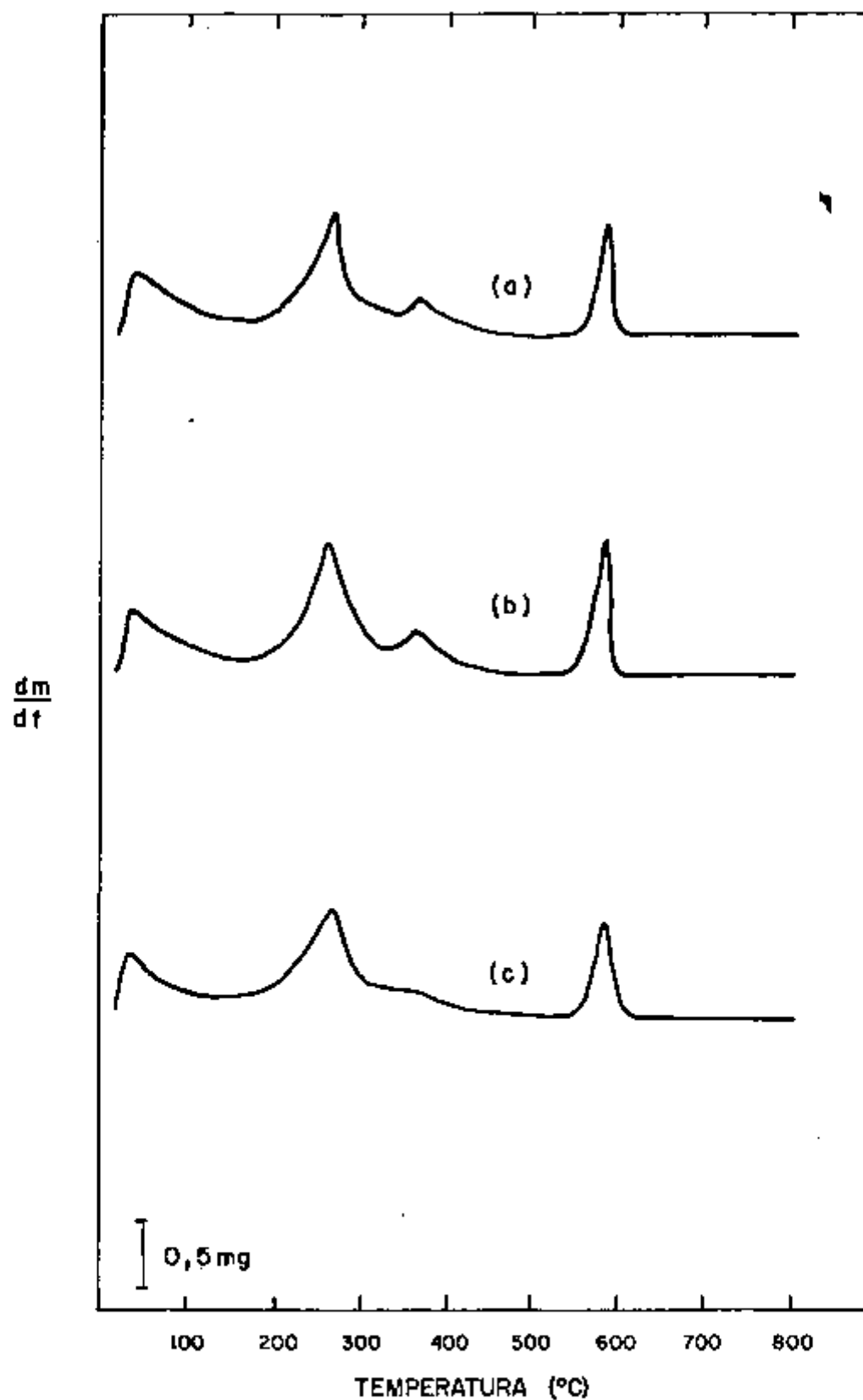


Figura 2.4 - Curvas DTG da decomposição térmica de diuronatos de amônio, pulverizados, secados a 150°C por 1440 minutos: (a) 2 - C, (b) 3 - C e (c) 12 - C.

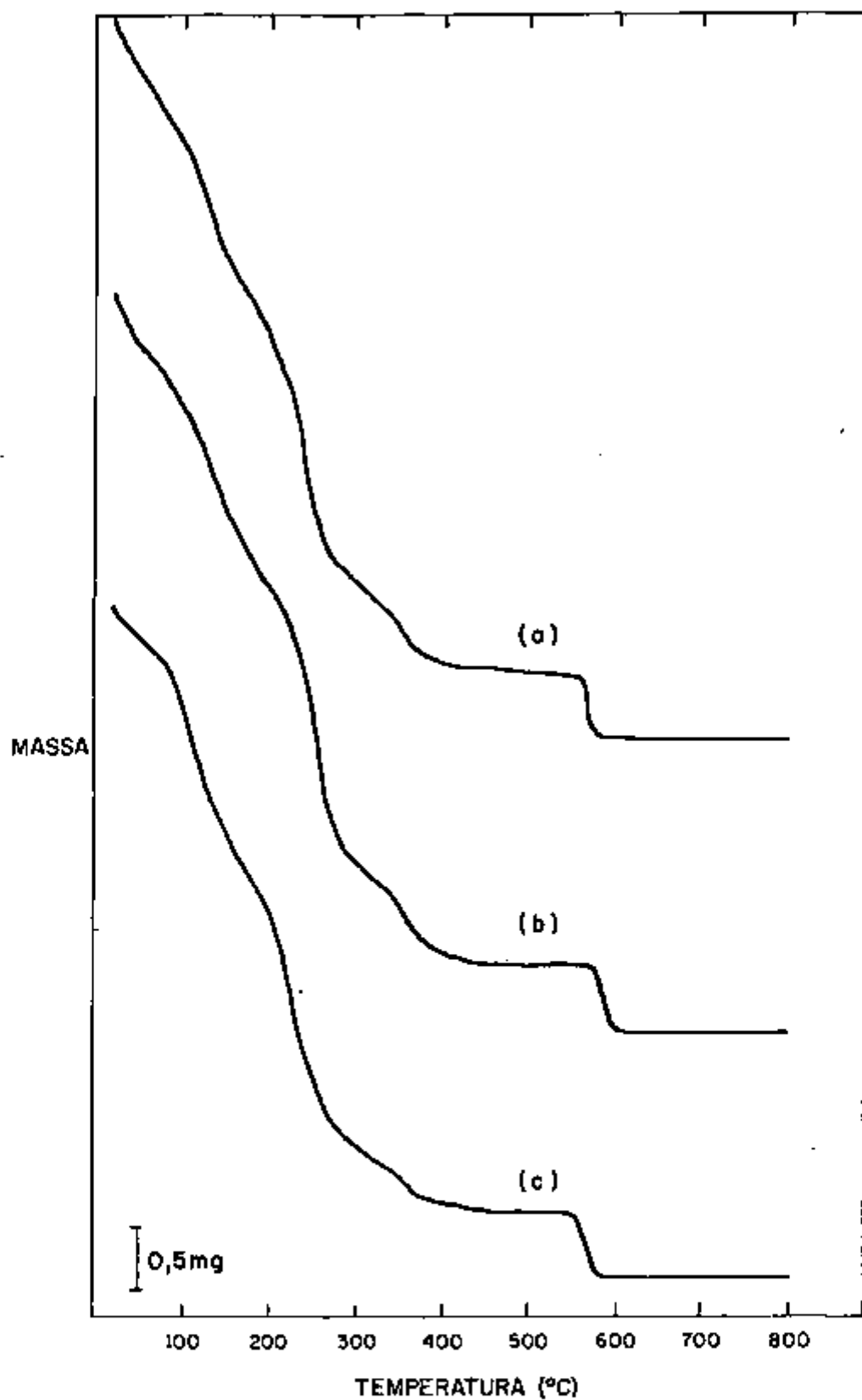


Figura 2.5 - Curvas TG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 75°C por 2880 minutos: (a) 2 - C, (b) 3 - C e (c) 12 - C.

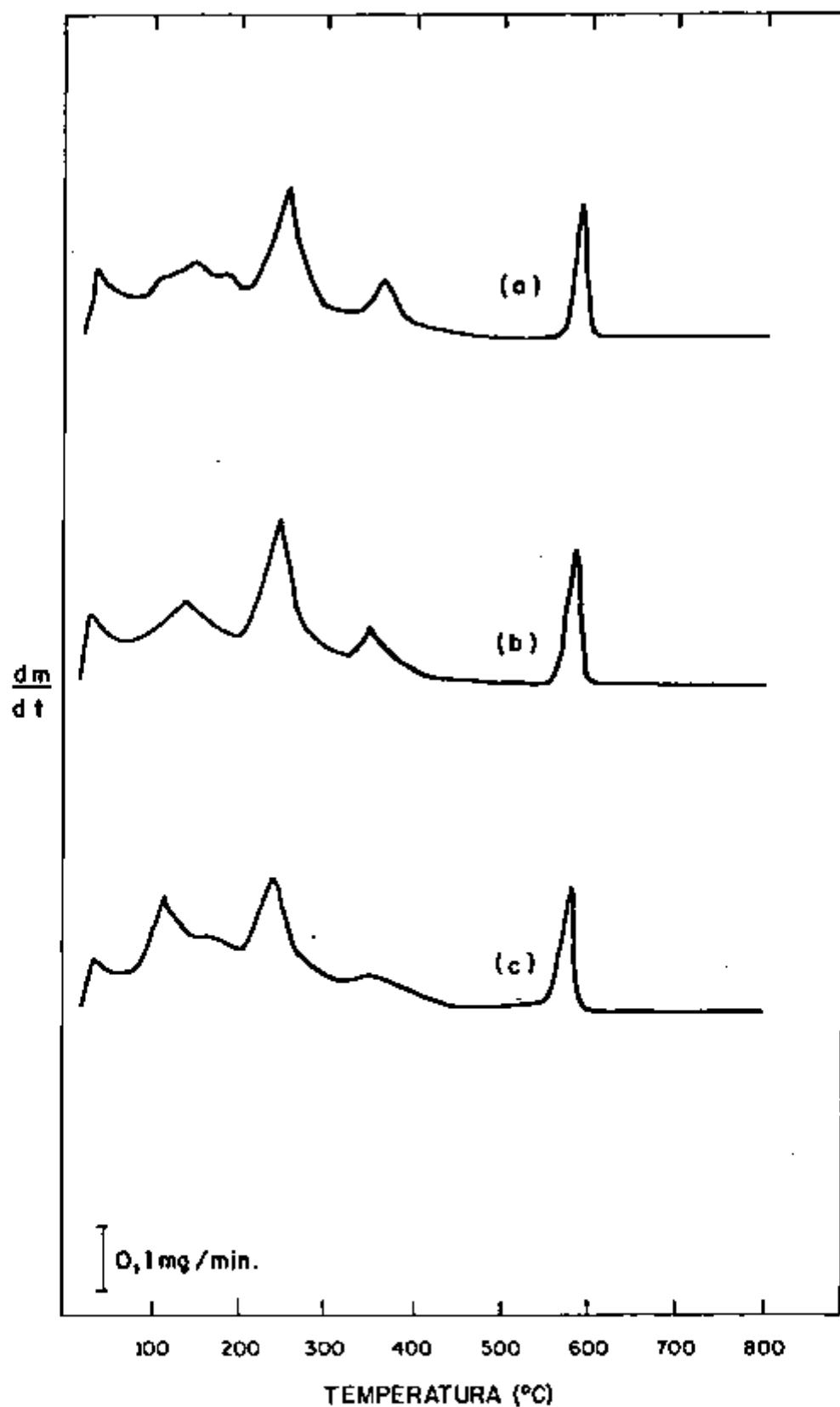


Figura 2.6 - Curvas DTG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 75°C por 2880 minutos: (a) 2 - C, (b) 3 - C e (c) 12 - C.

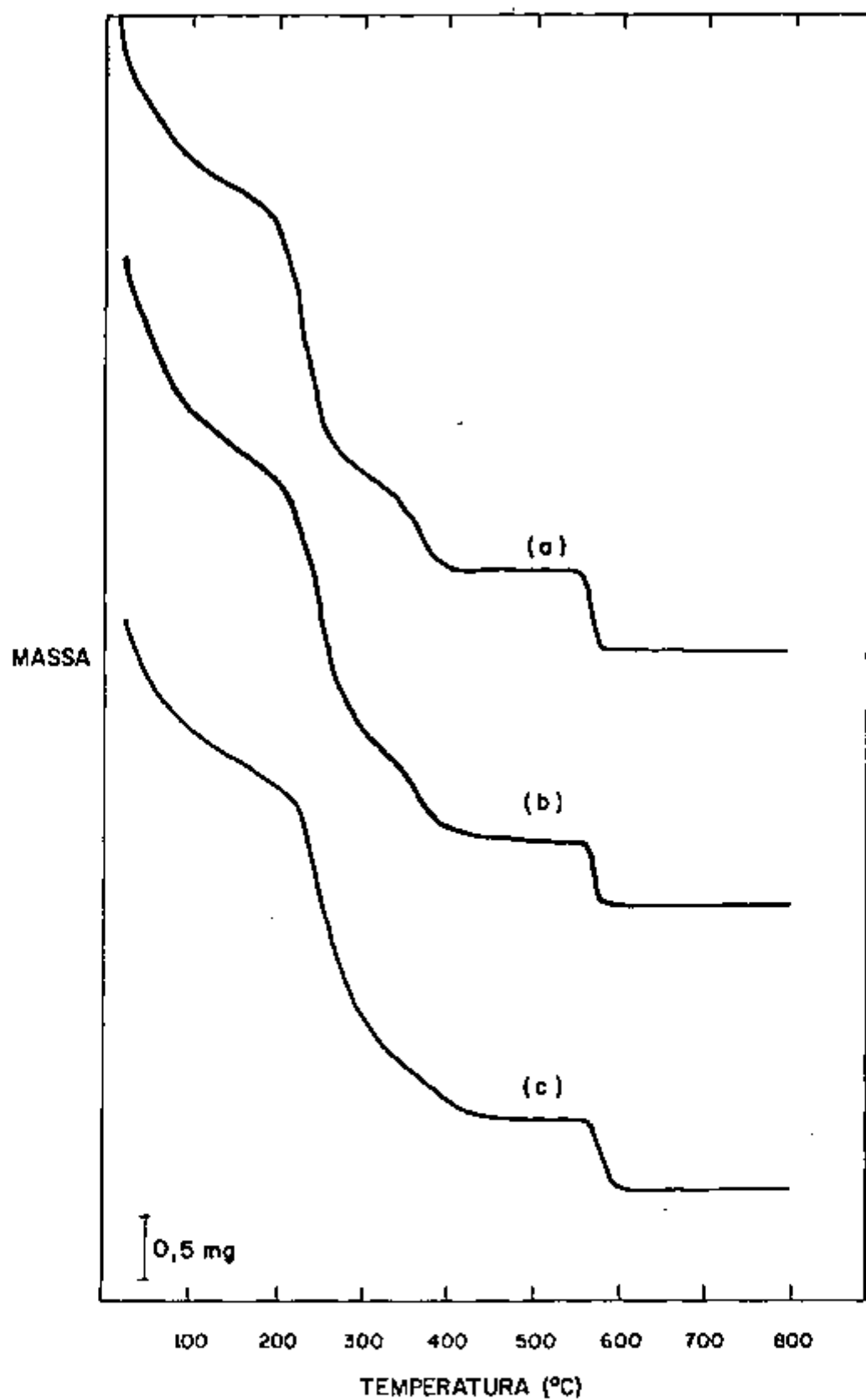


Figura 2.7 - Curvas TG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 150°C por 2880 minutos: (a) 2-C, (b) 3-C e (c) 12-C.

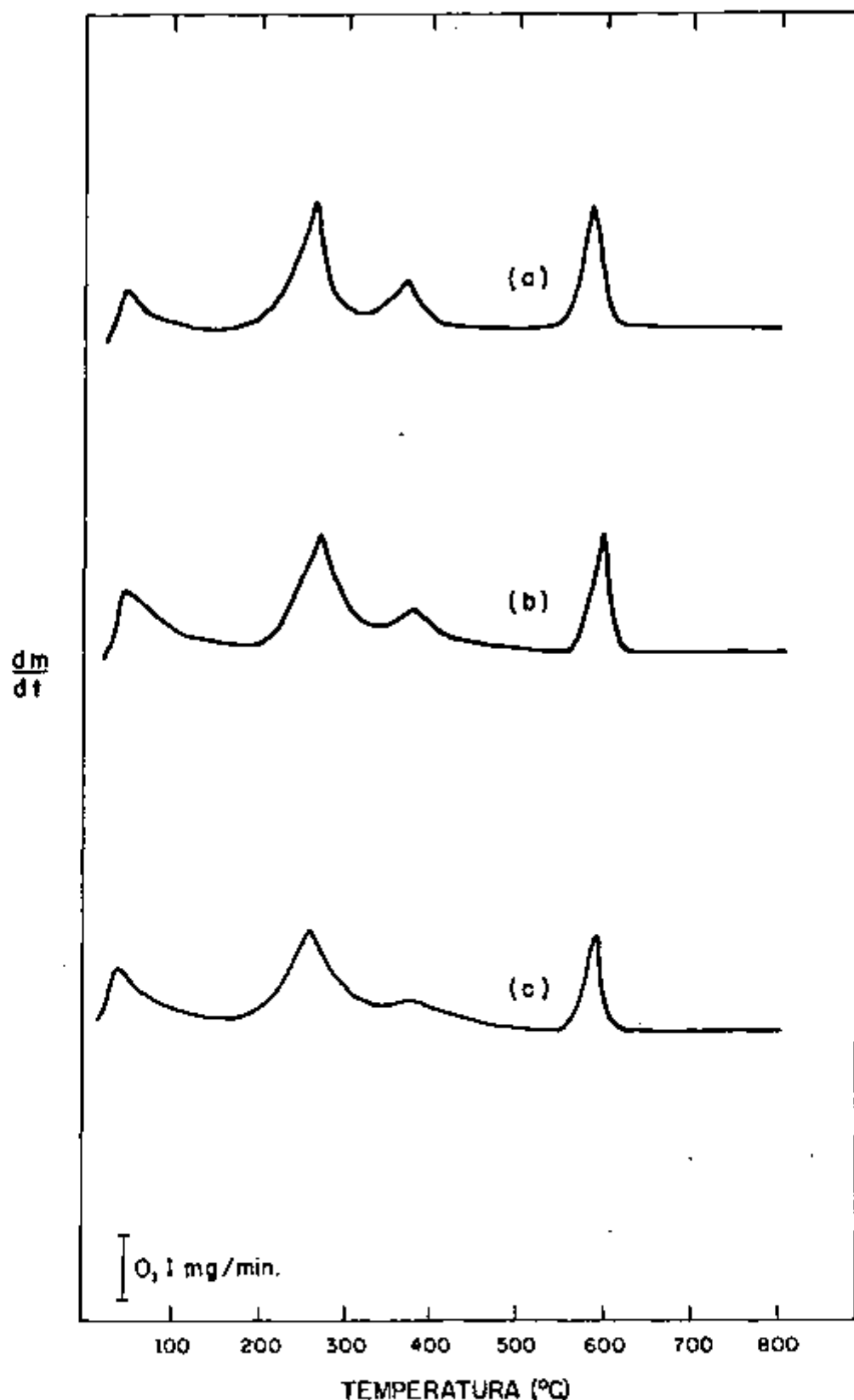


Figura 2.8 - Curvas DTG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 150° C por 2880 minutos: (a) 2-C, (b) 3-C e (c) 12-C.

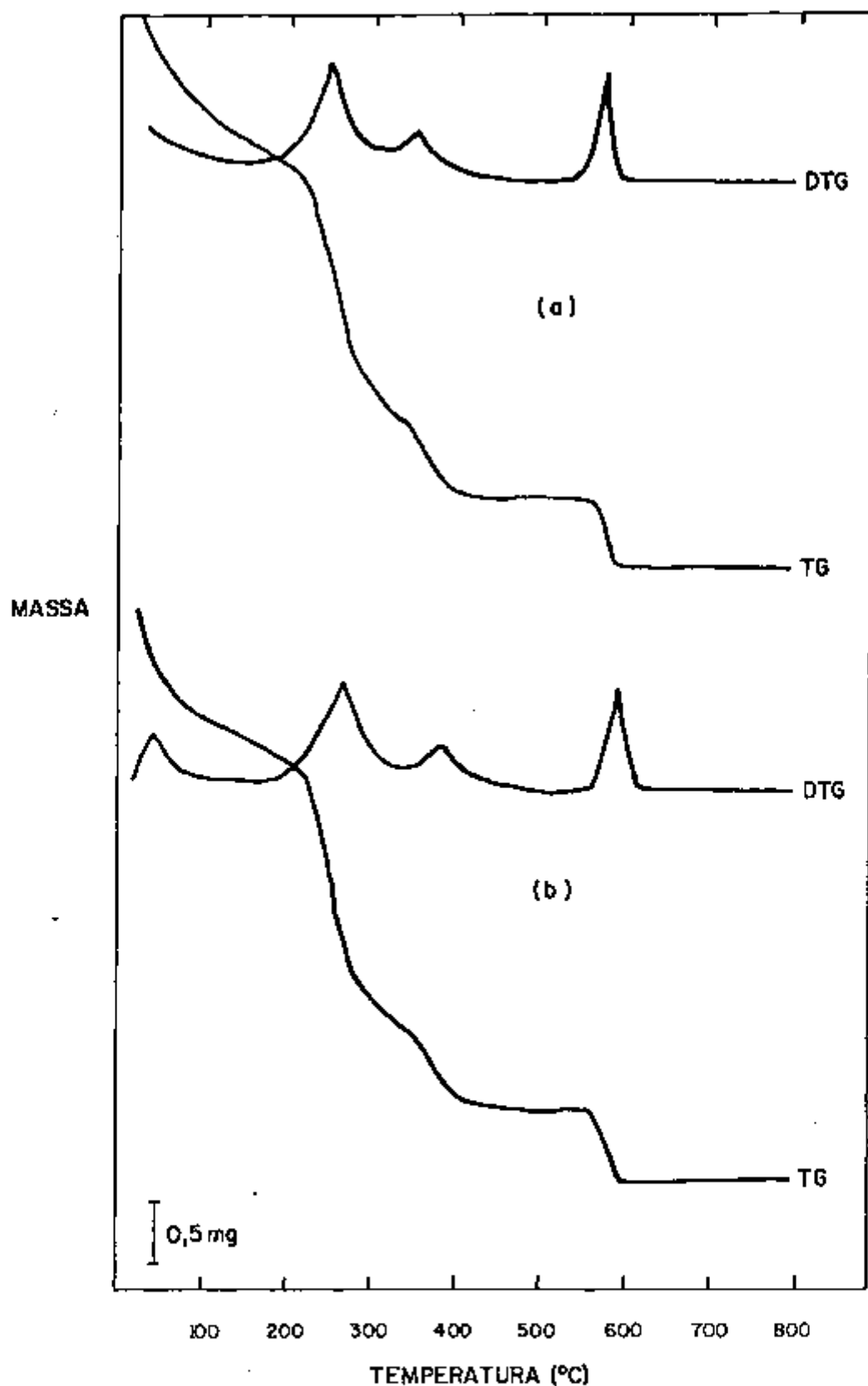


Figura 2.9 - Curvas TG e DTG da decomposição térmica de diuranatos de amônio, pulverizados, secados a 150°C por 4320 minutos: (a) 2-C e (b) 2-C.

TABELA 2.1 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, na forma pulverizada, secados a 75°C por 1440 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da de composição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	20 - 75	30	2,23	2,23		
	75 - 119	103	1,57	3,80		
	119 - 166	142	1,98	5,78		
	166 - 205	180	1,31	7,09	86,87	85,26
	205 - 360	265	6,70	13,79		
	360 - 460	376	1,46	15,25		
	460 - 567	-	0,11	15,36		
3-C	567 - 625	592	1,61	16,97		
	20 - 75	30	2,90	2,90		
	75 - 200	138	5,00	7,90		
	200 - 345	262	7,29	15,19	85,97	84,41
	345 - 480	368	1,73	16,92		
	480 - 561	-	-	-		
12-C	561 - 612	585	1,56	18,48		
	20 - 75	-	1,74	1,74		
	75 - 137	119	3,64	5,38		
	137 - 202	-	2,35	7,73		
	202 - 305	261	5,98	13,71	86,14	84,20
	305 - 370	-	1,05	14,76		
	370 - 442	390	0,55	15,31		
	442 - 515	-	0,29	15,60		
	515 - 555	542	0,38	15,98		
555 - 607	588	1,56	17,54			

- Sem pico e sem perda de massa...

TABELA 2.2 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, na forma pulverizada, secados a 150°C por 1440 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	20 - 150	35	3,82	3,82		
	150 - 350	270	7,33	11,15		
	350 - 480	368	1,43	12,58	91,24	89,59
	480 - 563	-	-	-		
	563 - 614	588	1,65	14,23		
3-C	20 - 150	35	4,07	4,07		
	159 - 347	265	8,41	12,48		
	347 - 485	370	1,76	14,24	89,83	88,24
	485 - 567	-	-	-		
	567 - 611	587	1,59	15,83		
12-C	20 - 150	35	3,41	3,41		
	150 - 360	277	7,81	11,22		
	360 - 500	390	0,95	12,17	91,24	89,53
	500 - 568	-	-	-		
	568 - 615	593	1,71	13,88		

- Sem pico e sem perda de massa.

TABELA 2.3 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, na forma pulverizada, secados a 75°C por 2880 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	20 - 75	35	2,00	2,00	86,30	84,80
	75 - 125	115	1,80	3,80		
	125 - 175	148	2,30	6,10		
	175 - 210	192	1,20	7,30		
	210 - 345	260	6,70	14,00		
	345 - 460	372	1,58	15,58		
	460 - 575	-	0,12	15,70		
	575 - 618	600	1,50	17,20		
3-C	20 - 75	35	1,90	1,90	85,75	84,25
	75 - 205	148	5,30	7,20		
	205 - 340	260	7,10	14,30		
	340 - 460	370	1,70	16,00		
	460 - 575	-	0,15	16,15		
	575 - 625	600	1,50	17,65		
12-C	20 - 75	40	1,20	1,20	86,61	85,01
	75 - 150	124	3,60	4,80		
	150 - 210	185	2,40	7,20		
	210 - 350	260	6,29	13,49		
	350 - 470	375	1,10	14,59		
	470 - 565	-	-	-		
	565 - 610	598	1,60	16,19		

- Sem pico e sem perda de massa

TABELA 2.4 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C, 3-C e 12-C, na forma pulverizada, secados a 150°C por 2880 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	20 - 150	35	3,70	3,70		
	150 - 350	265	7,10	10,80		
	350 - 480	365	1,63	12,43	91,27	89,62
	480 - 563	-	-			
	563 - 614	588	1,65	14,08		
3-C	20 - 150	35	4,31	4,31		
	150 - 366	268	7,60	11,91		
	366 - 490	368	1,68	13,59	90,72	89,08
	490 - 567	-	-			
	567 - 611	589	1,64	15,23		
12-C	20 - 150	35	3,36	3,36		
	150 - 360	265	7,29	10,65		
	360 - 480	390	1,22	11,87	91,49	89,79
	480 - 567	-	-			
	567 - 618	592	1,70	13,57		

- Sem pico e sem perda de massa

TABELA 2.5 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica dos diuranatos 2-C e 12-C, na forma pulverizada, secados a 150°C por 4320 minutos.

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
2-C	20 - 150	-	2,90	2,90		
	150 - 342	260	6,55	9,45		
	342 - 470	362	1,73	11,18	91,72	90,06
	470 - 563	-	-	-		
	563 - 615	588	1,66	12,84		
12-C	20 - 150	-	3,30	3,30		
	150 - 360	265	7,00	10,30		
	360 - 480	390	1,55	11,85	91,45	89,75
	480 - 565	-	-	-		
	565 - 616	590	1,70	13,55		

- Sem pico e sem perda de massa

A P Ê N D I C E 3

RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS DIURANATOS 2-C,
3-C e 12-C, SECADOS A 75°C POR 2880 MINUTOS E A 150°C
POR 4320 MINUTOS (2-C) E 2880 MINUTOS (3-C E 12-C).

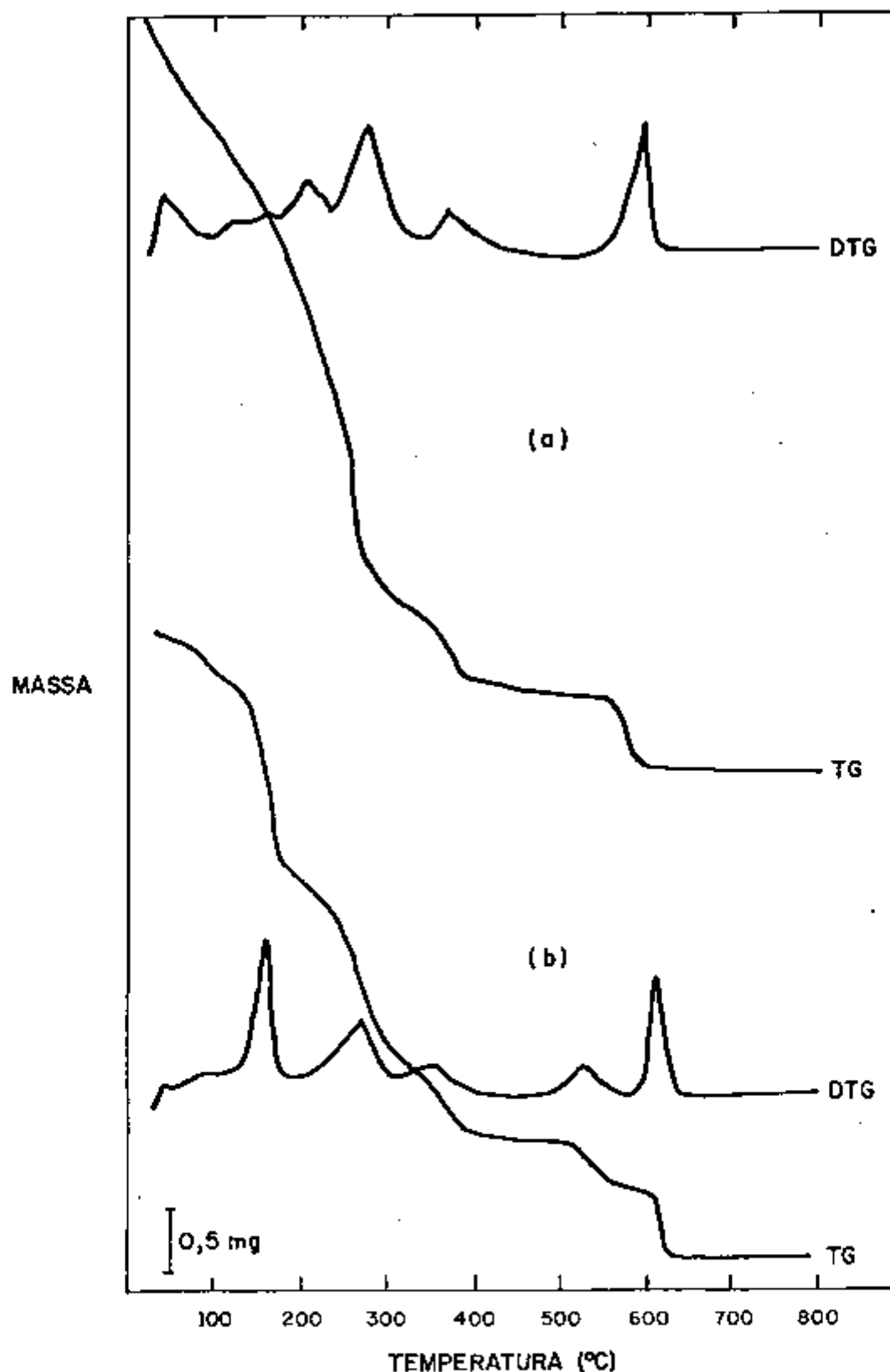


Figura 3.1 - Curvas TG e DTG da decomposição térmica do diuranato de amônio, 2 - C, após 1 ano de envelhecimento: (a) secado a 75°C por 2880 minutos e (b) secado a 150°C por 4320 minutos.

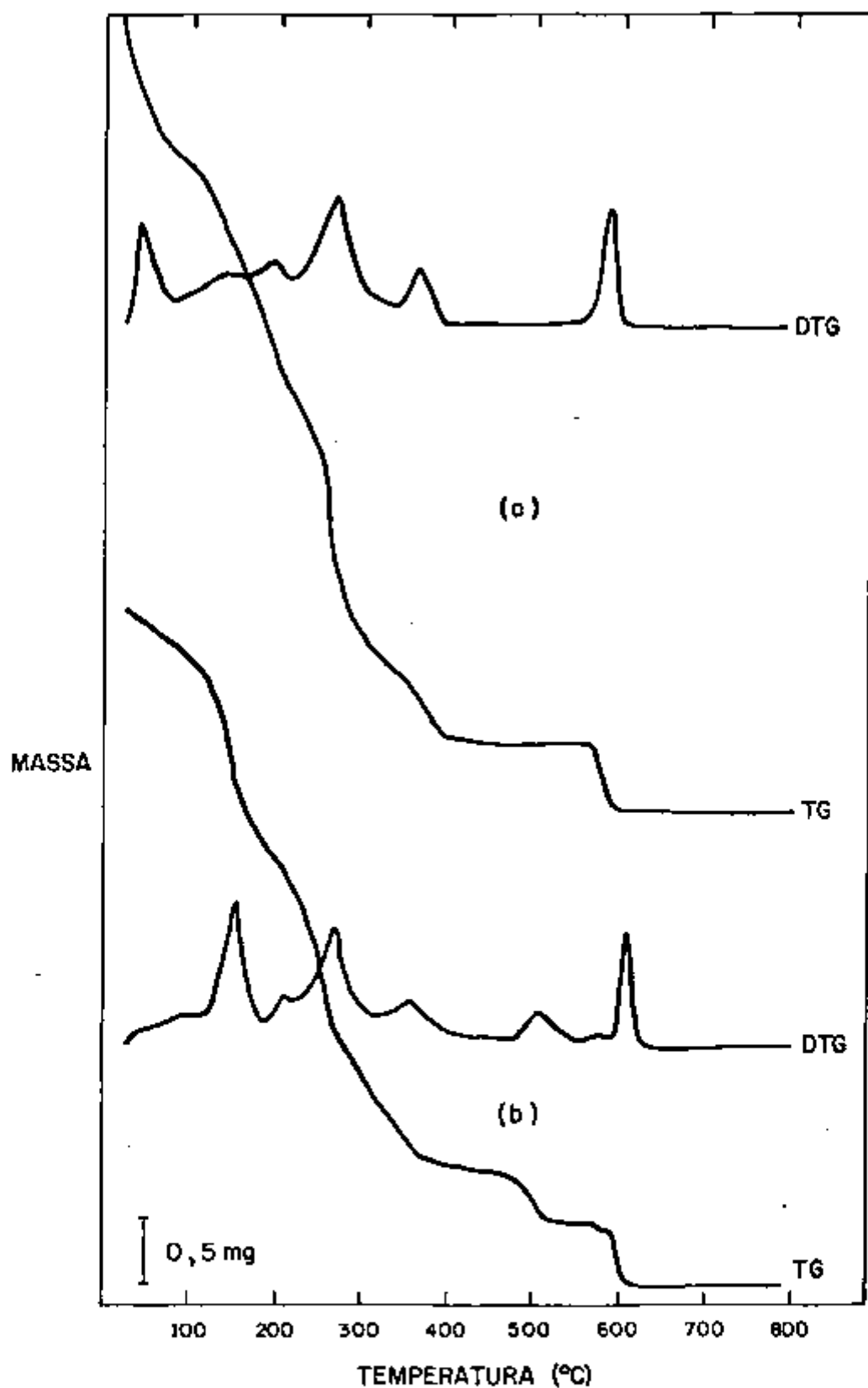


Figura 3.2 - Curvas TG e DTG da decomposição térmica do diuranato de amônio 3-C, após 1 ano de envelhecimento: (a) secado a 75°C por 2880 minutos e (b) secado a 150°C por 4320 minutos.

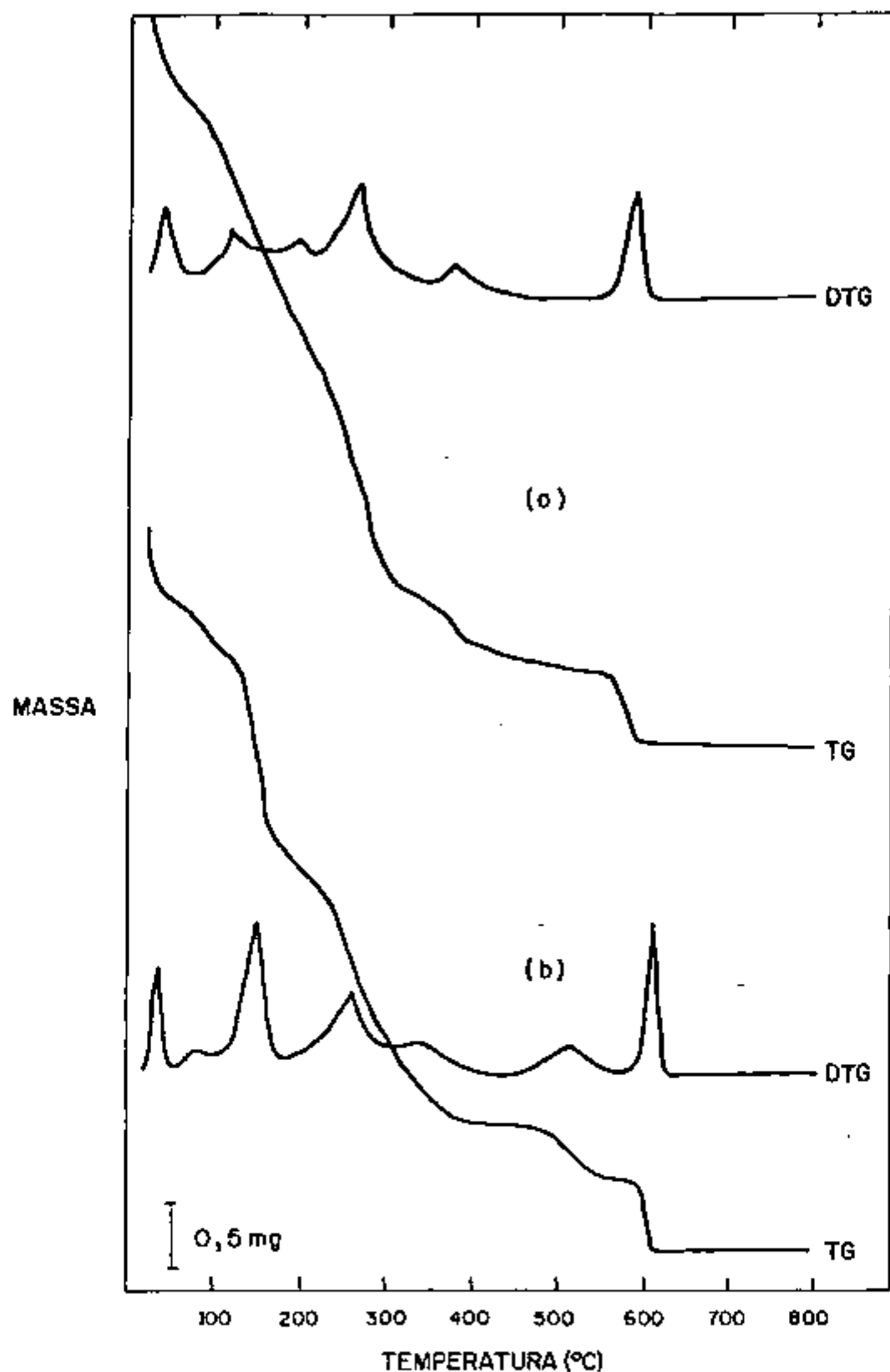


Figura 3.3 – Curvas TG e DTG da decomposição térmica do diuronato de amônio 12-C; após 1 ano de envelhecimento: (a) secado a 75 °C por 2880 minutos e (b) secado a 150 °C por 2880 minutos.

TABELA 3.1 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica de amostras do diuranato 2-C, após 1 ano de envelhecimento, secadas a 75°C por 2880 minutos (a) e 150°C por 4320 minutos (b).

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da de composição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
(a)	20 - 75	30	2,13	2,13	86,93	85,32
	75 - 125	110	1,35	3,48		
	125 - 145	138	0,58	4,06		
	145 - 222	198	3,22	7,28		
	222 - 344	277	6,12	13,40		
	344 - 455	375	1,62	15,02		
	455 - 567	-	0,18	15,20		
	567 - 614	594	1,61	16,81		
(b)	20 - 60	30	2,46	2,46	87,71	84,94
	60 - 112	85	0,98	3,44		
	112 - 192	160	4,55	8,09		
	192 - 318	277	4,69	12,78		
	318 - 422	355	1,83	14,61		
	422 - 500	-	0,14	14,75		
	500 - 575	533	1,10	15,85		
	575 - 596	-	-	-		
596 - 632	620	1,67	17,52			

- sem pico e sem perda de massa

TABELA 3.2 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica de amostras do diurenato 3-C, após 1 ano de envelhecimento, secadas a 75°C por 2880 minutos (a) e 150°C por 2880 minutos (b).

Amostra	D T G		T G			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da de composição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
(a)	20 - 75	30	3,12	3,12		
	75 - 166	137	3,37	6,49		
	166 - 215	196	2,19	8,68	85,75	84,21
	215 - 345	266	6,91	15,59		
	345 - 435	371	1,82	17,41		
	435 - 563	-	-			
	563 - 612	587	1,50	18,91		
(b)	20 - 65	-	0,37	0,37		
	65 - 112	90	0,73	1,10		
	112 - 190	160	3,96	5,06		
	190 - 230	218	1,22	6,18		
	230 - 332	281	4,82	11,00	87,54	85,01
	332 - 438	368	1,68	12,68		
	438 - 485	-	0,15	12,83		
	485 - 550	518	1,03	13,86		
	550 - 582	-	-			
	582 - 602	595	0,06	13,92		
602 - 640	622	1,44	15,36			

- sem pico e sem perda de massa

TABELA 3.3 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos das curvas DTG (T_p), as perdas de massa (%) e o teor de óxidos formados (%) (curvas TG) correspondentes à decomposição térmica de amostras do diuranato 12-C, após 1 ano de envelhecimento, secadas a 75°C por 2880 minutos (a) e 150°C por 2880 minutos (b)

Amostra	DTG		TG			
	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa (%)		Produtos da decomposição (%)	
			Em cada reação	Total	UO_3	U_3O_8
(a)	20 - 75	30	2,48	2,48	86,32	84,62
	75 - 147	107	3,37	5,85		
	147 - 218	194	2,92	8,77		
	218 - 355	266	5,81	14,58		
	355 - 456	383	1,27	15,85		
	456 - 559	-	0,31	16,16		
	559 - 610	592	1,70	17,86		
(b)	20 - 50	25	1,73	1,73	88,02	85,18
	50 - 100	70	0,93	2,66		
	100 - 173	148	4,36	7,02		
	173 - 308	265	4,67	11,69		
	308 - 405	345	1,91	13,60		
	405 - 460	-	0,11	13,71		
	460 - 593	520	1,21	14,92		
593 - 630	612	1,53	16,55			

- sem pico e sem perda de massa

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Thermogravimetric behaviour of some uranium compounds. Application to O:U ratio determination. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1965. (IEA-Pub-105).
2. ABRÃO, A; ARAUJO, J.A.; FRANÇA JR., J.M. Precipitação reversa de diuranato de amônio a partir de soluções de sulfato de urânio: descontaminação do íon sulfato. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (IEA-Pub-278).
3. ALTMANN, C.J.G.; DE HEER, B.H.J.; HERMANS, M.E.A. A Modified Conway method for determining ammonia in uranium compounds. Anal. Chem., 35:696-7, 1963.
4. ✓ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard methods for chemical, mass spectrometric and spectrochemical analysis of nuclear grade, uranium dioxide powders and pellets: surface area by nitrogen absorption method. May 30 1980. (ASTM-C-696-80). In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards part 45: nuclear standards. p.235-8.
5. ✓ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for ammonia nitrogen in water. (ASTM-D-1426-79). In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards part-31. water. p.283-92.
6. ARAUJO, J.A. Estudo da precipitação contínua de DUA para implantação na instalação piloto do CEQ-IEA. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1970. (IEA Pub-339).
7. ARMSON, F.J.; DIBBEN, H.E.; MANSON, H. An investigation into the formation and composition of ammonium diuranate by potentiometric titration of uranyl salts with ammonium hydroxide. Risley, UKAEA, 1949. (Declassified 1959). (SCS-R-30).

8. ASSIS, M.D. & GIOLITO, I. Estudo termoanalítico de três séries de compostos de adição entre iodetos de lantanídeos (III) e ítrio (III) e o tetrametileno-sulfóxido (TMSO) e óxido de tioxano (TSC). São Paulo, 1981. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
9. BABA, S. Operação de uma unidade semi-industrial de produção de UO_3 . São Paulo, 1983. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
10. BALL, M.C.; BIRKETT, C.R.G.; BROWN, D.S.; JAYCOCK, M. J. The thermal decomposition of ammonium diuranate. J. Inorg. Nucl. Chem., 36:1527-29, 1974.
11. BARRCROFT, R. & WATSON, L.C. Preparation of uranium dioxide for use in ceramic fuels. Pt.3 ammonium diuranate reduction studies. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada 1958. (AECL-757).
12. BOURNS, W.T. & WATSON, L.C. Preparation of uranium dioxide for use in ceramic fuels. Pt.1 Batch precipitation of ammonium diuranate. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada, 1958. (AECL-757).
13. CHATELIER, H.L. Bull. Soc. Franc. Mineral., 10:204, 1877 apud opus cit ref., 7.
14. COATS, A. W. & REDFERN, J.P. Thermogravimetric analysis. A review. Analyst, 88:906-25, 1963.
15. CORKFUNKE, E.H.P. On the uranates of ammonium. 1. The ternary system $NH_3-UO_3-H_2O$. J. Inorg. Nucl. Chem. 24:303-07, 1962.
16. CORKFUNKE, E.H.P. & VAN DER GIESSEN, A.A. Texture and reactivity of uranium oxides. In: REACTIVITY of solids, international symposium held in Munich, 1964. Amsterdam, Elsevier, 1965. p.456-66. (separata).

17. DANTAS, J.M. & ABRÃO, A. Estudo da caracterização e da decomposição térmica de compostos de urânio por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1981. (IPEN-Pub-21).
18. DEANE, A.M. The infra-red spectra and structures of some hydrated uranium trioxides and ammonium diuranates. J. Inorg. Nucl. Chem., 21:238-52, 1961.
19. DEPTULA, A. A study of composition of ammonium uranates. Nukleonika, 4:255-75, 1962.
20. DRAGULESCU, C. & JULEAN, I. Study of the precipitation of ammonium uranates. 1. Reaction between uranyl nitrate and ammonia. apud NSA; 14:21438, 1960.
21. DURA, J. Description of ammonium diuranate produced in the pilot plant at Kalna. apud NSA, 21:40681, 1967.
22. DUVAL, C. Historique de la thermogravimetrie. In: REDFERN, J.P. ed. Thermal analysis, 1965, proceedings of the first international conference on held in Aberdeen, Scotland, 6-9 Sept., 1965. London, Mac Millan, 1965. p. 37.9.
23. DUVAL; C. Inorganic Thermogravimetric analysis. Amsterdam, Elsevier, 1953.
24. EL-FEKEY, S.A.; EL-HAKIM, M.N.A.; ROFAIL, N. H.; KHJUMA, M.A. Solid phase decomposition of ammonium uranate. Thermochim. Acta, 54:327-36, 1982.
25. EL-FEKEY, S.A.; FARAH, M.Y.; ROFAIL, N.H. Stoichiometry of the U_3O_8 phase form during calcination of ammonium uranate. Anal. Chim. Acta, 89: 413-17, 1977.

26. ERDEY, L. The examination of materials by means of derivation thermogravimetry. Washington, D.C., USAEC, 1960. (AEC-tr-3940).
27. ERDEY, L.; PAULIK, F.; PAULIK, J. Differential thermogravimetry. Nature, 174:885-6, 1954.
28. FARAH, M.Y. & EL-FEKEY, S.A. Effect of tolerance in mode of ammonium uranate preparation on the particle size distribution and surface area of the intermediate U_3O_8 oxide. Arab. J. Nucl. Sci. Appl., 8(2): 67-73, 1975.
29. FARAH, J.Y. & EL-FEKEY, S.A. Thermal and chemical analysis of ammonium uranates and intermediate oxides Arab. J. Nucl. Sci. Appl., 10:1-10, 1972.
30. FEDERGRÜN, L. & ABRÃO, A. Determinação volumétrica da relação O/U em pastilhas de óxidos cerâmicos UO_{2+x} e $UO_{2+x}.ThO_2$. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (IEA-Pub-276).
31. FODOR, M. & POKÓ, Z. On the formation, thermal decomposition and structure of ammonium uranates. Proceed. Anal. Chem. Conf., 3: 281-88, 1965.
32. FOGAÇA FILHO, N.; GENTILE, E.F.; MOURÃO, M.B.; SANTOS, T.D.S.; HAYDT, H.M. Contribuição ao estudo da fabricação de pastilhas de UO_2 . São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977. (IEA-Pub-460).
33. FRANÇA, J.M: Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (IEA-Pub-277).
34. GARN, P.D. Thermoanalytical methods of investigation. New York, Academic, 1965.

- X 35. GENTILE, P. & COLLOPY, T.J. Ammonia precipitation and filtration studies from uranyl nitrate solution. Cincinnati, National Lead Company of Ohio, 1961. (NLCO-645).
- ✓ 36. GIOLITO, I. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. São Paulo, USP, 1974.
37. HALLDAHL, L. & SÖRENSEN, O.T. Thermal analysis of the decomposition of ammonium uranyl carbonate (AUC) in different atmospheres. Thermochim. Acta, 29:253-9, 1979.
38. HARTLAND, S. & NESBITT, R.J. Thermal decomposition of uranyl nitrate hexahydrate. J. Apl. Chem., 14: 406-12, 1964.
39. IONASHIRO, M. & GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Cerâmica, 26(121):17-24, 1980.
40. IPPOLITOVA, E.A.; PECHUROVA, N.I.; GRIBENNIK, E. N. Investigation of the reaction process between uranyl nitrate and ammonium hydroxide. Argonne, Il. Argonne National Lab., 1961. p.114 (ANL-Trans-33).
41. IWAMOTO, K. Thermal decomposition of uranyl nitrate hexahydrate in the presence of graphite. J. Nucl. Sci. Tech., 1(4):113-19, 1964.
42. JAKES, D. & LANDSPERSKY, H. Development of ceramic nuclear fuel in Czechoslovakia. (A-CONF-28/8350). apud NSA 18:38368, 1964.
- X 43. JANOV, J.; ALFREDSON, P.G.; VILKATTIS, V.K. The influence of precipitation conditions on the properties of ammonium diuranate and uranium dioxide powders. J. Nucl. Mat., 44:161-74, 1972.

44. KOZHINA, I.I.; RADIONOVA, L.P.; TOLMACHEV, Y.M. Study of the thermal decomposition of ammonium uranates. Sov. Radiochem., 22(2):206-9, 1980.
45. KRTO, J.; VACHUSKA, J.; SPEYACKOVA, V.; KUVIK, V.; LUKAVSKY, J. The determination of uranium content in the real samples of ammonium diuranate. Radiochem. Radioanal. Lett., 30:7-12, 1977.
46. LANDSPERSKY, H.; SEDLAKOVA, I.; JAKES, D. Thermal decomposition of hydrated UO_3 . J. Appl. Chem., 14: 559-63, 1964.
47. LEVY, P.F. Thermal analysis. An overview. Amer. Lab. Jan. 1970 (separata).
48. LODDING, W. & OJAMAA, L. Dehydration and thermal decomposition of uranyl nitrates in the presence of steam. J. Inorg. Nucl. Chem., 27:1251-8, 1965.
49. MACKENZIE, R.C. Fundamental and quantitative applications of DTA and DSC. Anal. Proc., 17(6):215-52, 1980.
50. MINTZ, M.H.; VAKNIN, S.; KREMENER, A.; HADARI, Z. Nuclear fuel research and development. Influence of various manufacturing parameters on some characteristics of UO_2 powders and their sintering behaviour. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1977. (INIS-mf-4052).
51. MURPHY, C.B. Differential thermal analysis. Review. Anal. Chem., 30:867-72, 1958.
52. MURPHY, C.B. Thermal analysis review. Anal. Chem., 36:347 R-54R, 1964.
53. Natl. Bur. Stand. Tech. News Bull., 47:131, 1963 apud opus cit ref n° 51.

54. NEWKIRK, A.E. & SIMONS, E.L.: Comment on the interpretation of dynamic derivative thermogravimetric curves. Talanta, 13:1401-4, 1966.
55. NICOLAS-JARLETON, J. The role of alfa- UO_3 in the production of UO_2 and UF_4 from beta- $UO_3 \cdot 0,5H_2O$. Saclay, Fr. CEA, Centre d'études nucléaires, 1970. (CEA-R-4074).
56. NOTZ JR., K.J. Thermal decomposition of uranyl sulfate. Cincinnati, OH, National Lead Company, of Ohio, 1960. (NLCO-814).
57. NOTZ, K.J.; MENDELL, M.G.; HUNTINGTON, C.W.; COLLOPY, T.J. On the structure and thermal decomposition of ammonium diuranate. Oak Ridge, Tn. USAEC Technical Information Center, 1960. (TED-6228).
58. ONDREJCIN, R.S. & GARRET JR., T.F. Thermal decomposition of anhydrous uranyl nitrate and uranyl nitrate dihydrate. J. Phys. Chem., 65:470-73, 1961.
59. OOLMAN, T. Characterization of ammonium polyuranate powders from a continuous precipitation. Ames, Iowa state University of Science and Technology, Jan. 1979. (IS-T-846).
60. PAULIK, F.; PAULIK, P.; ERDEY, L. Derivatography. A complex method in thermal analysis. Talanta, 13: 1495-30, 1966.
61. PEDREGAL, J.D. & SOLANO, R.R. Self-reduction of ammonium diuranate to uranium dioxide. apud NSA 13: 6526, 1959.
62. PIRES, M.A.F.; ATALLA, L.T.; ABRÃO, A. Separação de nitrato em compostos de urânio por troca iônica, sua determinação espectrofotométrica e por cromatografia de íons. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Química: 23º Congresso brasileiro realizado em Blumenau S.C. 10-15 out. 1982. (preprint).

63. PRICE, G.H. Self-reduction in ammonium uranates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32:4085-92, 1971. *
64. RAMAKRISHNAM, E.S. Determination of the composition of the U_3O_8 phase from the decomposition of beta- UO_2 . *Anal. Chím. Acta*, 67:209-12, 1973.
65. RIBAS, A.G. & ARRÃO, A. Preparação de UO_2 apropriada para obtenção de UF_4 . São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-318).
66. SAPACU, P. & CISMARU, G.D. Behaviour of uranium compounds on heating: Thermal decomposition of ammonium uranates. *Rev. Roum. Phys.*, 17(6):947-59, 1972 apud *NSA* 26:55910, 1972.
67. SATO, T. Thermal decomposition of uranium peroxide hydrates. *J. Appl. Chem. Biotech.*, 26:207-13, 1975 apud *INIS* 7:267830, 1976.
68. STUART, W.I. Thermal decomposition of ammonium uranate an IR study. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38(7):1378-9, 1976. <
69. STUART, W.I. & MILLER, D.J. The nature of ammonium uranates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35:2109-11, 1973. --
- X 70. STUART, W.I. & PRICE, G.H. Thermal decomposition of ammonium uranates. Lucas Heights, Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, 1973. (AAEC-E-276). <
71. STUART, W.I. & WHEATELEY, T.L. Composition and structure of ammonium uranates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31:1639-47, 1959. <
72. TRIDOT, G. Recherches sur les conditions de précipitation et de stabilité en milieu aqueux des uranates d'ammonium de sodium et de potassium. *Ann. Chim.*, 5:358-97, 1950.

73. TURCANU, C.N. & DEJU, R. Thermal analysis of ammonium diuranate. Nucl. Techn., 45:188-92, 1979.
74. TURCANU, C.N.; CORNESCU, M.; DEJU, R. Thermal analysis of ammonium diuranate. Romania, Institute Pentru Tehnologii Nucleare, Pitesti-Colibasi, 1976. (ITN-107).
75. UKAJI, R. On the reactivity of uranouranic oxide. 1. The thermal decomposition of uranyl nitrate (UNH), ammonium diuranate (ADU) and uranium peroxide (UPO). Washington, D.C. USAEC, 1959. (AEC-tr-4939).
76. URBANEK, V.; SARA, V.; MORAVEC, J. Study of formation and composition of ammonium uranates. J. Inorg. Nucl. Chem., 41(4):537-40, 1979.
77. VIDAUSKII, L.M.; BYAKHIVA, N.I.; KOVAILCHUK, V.Y.; IPPOLITOVA, E.A. Preparation of amorphous uranium trioxide by thermal decomposition of uranium peroxide dihydrate. Vestn. Mosk. Univ. Ser. II, Khim 4:33-34 1964 apud NSA 19:11321, 1965.
78. VIUJLEMEY, R. Contribution a l'etude chimique et technologique de la precipitation de diuranate d'ammonium. Gif-sur-Yvette, Fr., CEA, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 1962. (CEA-2204).
79. WARREN, H.S. Thermal dehydration of uranyl nitrate hydrates. J. Inorg. Nucl. Chem., 30:1761-8, 1968.
80. WATSON, L.C. Preparation of UO₂ for ceramic fuels. Oak Ridge, Tr., USAEC Technical Information Center, 1957. p.384. (TID-7546).
81. WATSON, E.S.; O'NEILL, M.J.; JUSTIN, J.; BRENNER, N. A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis. Anal. Chem., 36(7) : 1233-8, 1964.