

BR8714067

NUCLEBRÁS

Empresas Nucleares Brasileiras SA



CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR

CAIXA POSTAL, 1941 - 30.000 - BELO HORIZONTE - BRASIL

EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A. - NUCLEBRÁS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA

ESTUDO DE REAÇÕES PARA PRODUÇÃO DE TETRA-
FLUORETO DE URÂNIO E DE HEXAFLUORETO DE
URÂNIO

Márcia Flávia Righi Guzella

NUCLEBRÁS/CDTN-515

Belo Horizonte
1985

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

ESTUDO DE REAÇÕES PARA PRODUÇÃO DE
TETRAFLUORETO DE URÂNIO E DE HEXA
FLUORETO DE URÂNIO

Marcia Flavia Righi Guzella

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de
Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares.

Julho/1984

Este trabalho foi realizado nas dependências do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, da NUCLEBRÁS e constitui uma tarefa do programa de atividades do Departamento de Tecnologia Química.

AGRADECIMENTOS

A NUCLEBRÁS, por ter possibilitado a realização deste trabalho nas instalações do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.

Ao Químico Edil Reis, pela orientação e sugestão do tema.

Ao Técnico Aluísio Costa Moreira, pela colaboração na parte experimental.

A Engenheira Elizabeth Fátima de Oliveira, pelo auxílio nos cálculos termodinâmicos.

A Myriam de Carvalho Paiano pela cessão de materiais e equipamentos.

Ao Engenheiro José Ribamar Gonçalves pela colaboração nas análises difratométricas.

Ao Fernando Luiz Pugliese e Daniel Funghi de Souza pela execução dos desenhos.

Ao pessoal do Serviço de Documentação Técnica pelo eficiente apoio, em especial à Bibliotecária Maria Mabel de Menezes Scotti.

Ao Olímpio César Bueno dos Santos pelo trabalho de datilografia.

Ao pessoal da Seção de Comunicação e Reprografia, pelo Xerox e composição deste trabalho.

Ao PRONUCLEAR pelo apoio financeiro.

Aos colegas e a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE UF ₆	8
2.1 Introdução	8
2.2 Processos de Obtenção de UF ₆ em Escala de Laboratório	12
2.3 Processos de Obtenção de UF ₆ em Escala Piloto.	18
2.4 Processos Industriais de Produção de UF ₆	20
2.4.1 Processo "British Nuclear Fuels Ltd."	22
2.4.2 Processo "Comurhex"	24
2.4.3 Processo "Eldorado"	29
2.4.4 Processo "Allied Chemical Corporation"	31
2.4.5 Processo "Kerr McGee Corporation"	31
3. ESTUDO DE REAÇÕES ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE FLUORETOS DE URÂNIO	34
3.1 Introdução	34
3.2 Fluoreto de Carbonila	36
3.2.1 Preparo do COF ₂	36
3.2.2 Reações de Compostos de Urânio com COF ₂ para Obtenção de UF ₆ em Laboratório (Pedido de Privilégio - NUCLEBRÁS).....	39
3.3 Hexafluoreto de Enxofre	42
3.3.1 Preparo do SF ₆	45
3.3.2 Reações de Compostos de Urânio com SF ₆ para Obtenção de UF ₆ em Laboratório (Pedido de Privilégio - NUCLEBRÁS).....	45
3.4 Considerações Termodinâmicas	47
4. PARTE EXPERIMENTAL	63
4.1 Introdução	63

4.2	Experimentos Preliminares	64
4.3	Descrição do Equipamento	68
4.4.1	Influência da Temperatura na Fluoretação do U ₃ O ₈	78
4.4.2	Influência do Tempo de Reação na Fluoretação do U ₃ O ₈	80
4.5	Resultados	85
4.5.1	Identificação do UF ₆	89
5.	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
	NORMAS E LEIS CONSULTADAS	102

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UF ₆ ("UNION CARBIDE NUCLEAR COMPANY") 11
2.2	PROCESSO DE CONVERSÃO DE CONCENTRADO DE URÂNIO A HEXAFLUORETO DE URÂNIO ("BRITISH NUCLEAR FUELS LTD") 25
2.3	PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UF ₆ ("COMURHEX") 26
2.4	PROCESSO CANADENSE DE PRODUÇÃO DE UF ₆ ("ELDORADO NUCLEAR LIMITED") 30
2.5	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE UF ₆ NOS ESTADOS UNIDOS 33
3.1	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PRODUÇÃO DE SF ₆ 46
3.2	VARIAÇÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA (REAÇÕES DO U ₃ O ₈ COM SF ₆) 58
3.3	VARIAÇÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA (REAÇÕES DO U ₃ O ₈ COM SF ₆) 59
3.4	VARIAÇÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA (REAÇÕES DO U ₃ O ₈ COM SF ₆) 60
3.5	VARIAÇÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA (REAÇÕES DE ÓXIDOS E FLUORETOS COM SF ₆) 61
3.6	VARIAÇÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA (REAÇÕES DE UF ₄ COM SF ₆) 62
4.1	ESPECTROGRAFIA DE RAIOS X 65
4.2	COMPROVAÇÃO DA FORMAÇÃO DE UF ₄ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X 66
4.3	ASPECTO DA INSTALAÇÃO DE FLUORETAÇÃO DE ÓXIDOS DE URÂNIO COM SF ₆ 69
4.4	INSTALAÇÃO DE FLUORETAÇÃO DE ÓXIDOS DE URÂNIO COM SF ₆ 70
4.5	REATOR DE FLUORETAÇÃO 71
4.6	DIAGRAMA DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL 75

4.7	REATOR DE FLUORETAÇÃO MODIFICADO	76
4.8	FORNO LINDBERG COM O TUBO REATOR	77
4.9	VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE FLÚOR (%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	81
4.10	RENDIMENTO DA REAÇÃO EM UF ₄	88

LISTA DE TABELAS

		<u>Pág.</u>
2.1	Temperatura de fluoretação de compostos de urânio e consumo de flúor	13
2.2	Produção de UF ₆ a partir de diferentes compostos de urânio	14
2.3	Companhias de conversão de concentrados a fluoretos de urânio	21
3.1	Constantes físicas do COF ₂	37
3.2	Constantes físicas do SF ₆	43
3.3	Constantes termodinâmicas tabeladas	51
3.4	Resultados dos cálculos de ΔH, ΔG e ΔS dos compostos a 673K	55
3.5	Constantes termodinâmicas tabelas	56
4.1	Análise do U ₃ O ₈ -Merck (relativo ao urânio) ...	67
4.2	Resultados de análises - fluoretação do U ₃ O ₈ com SF ₆	79
4.3	Resultados de análises quantitativa e por difração de raios X dos produtos obtidos pela fluoretação com SF ₆ do U ₃ O ₈ -Merck	83
4.4	Resultados de análises quantitativa e por difração de raios X dos produtos obtidos pela fluoretação com SF ₆ do U ₃ O ₈ -DUA	86

RESUMO

A partir de uma exaustiva revisão bibliográfica, faz-se a descrição dos principais processos de produção do hexafluoreto de urânio em instalações piloto e industrial. Também com base na literatura são apresentadas e discutidas as reações que levam ao UF_6 ou a algum outro fluoreto intermediário, de obtenção comprovada em escala de laboratório.

Projetou-se e construiu-se uma instalação de laboratório no CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear da NUCLEBRÁS) para a verificação experimental de uma nova reação, termodinamicamente viável, que emprega como fluoretante o hexafluoreto de enxofre. Descrevem-se detalhadamente parâmetros experimentais tais como vazão de gás, temperatura, relações estequiométricas dos reagentes e tempo de reação na síntese do tetrafluoreto de urânio, através da reação entre SF_6 e U_3O_8 .

Apresentam-se sugestões para a continuidade dos estudos com este novo reagente.

ABSTRACT

Based on an exhaustive bibliographical review the main production processes of uranium hexafluoride in pilot plants and industrial facilities are described. The known reactions confirmed in laboratory experiments that lead to UF_6 or other intermediate fluorides are presented and discussed.

For the purpose of determining a new thermodynamically feasible reaction involving the sulfur hexafluoride as fluorinating agent, a mock-up facility was designed and constructed as a part of the R&D work planned at the CDTN (NUCLEBRÁS Center for Nuclear Technology Development). In the uranium tetrafluoride synthesis employing U_3O_8 and SF_6 several experimental parameters were studied. The reaction time, gasflow, temperature and stoichiometric relations among reagents are described in detail.

Finally, suggestions for further investigation regarding this new reagent are made.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho fez parte de um programa de treinamento, que teve como objetivo imediato a aquisição de alguma experiência em reações do tipo gás-sólido, para conversão de óxidos de urânio ao tetrafluoreto de urânio (UF_4) e ao hexafluoreto de urânio (UF_6).

O UF_4 , sólido cristalino verde, estável, de temperatura de fusão elevada ($969^\circ C$) e preparado convencionalmente a partir da fluoretação com fluoreto de hidrogênio (HF) do dióxido de urânio (UO_2), é usado como produto intermediário na fabricação de urânio metálico e na obtenção do hexafluoreto de urânio. A utilização do UF_4 como intermediário é determinada tanto por razões técnicas quanto econômicas. Quando o UF_6 é obtido diretamente a partir dos óxidos, o consumo de flúor elementar é bem maior do que o consumo deste reagente no processo normalmente usado, em que o flúor é utilizado apenas para fluoretar o UF_4 . Já a produção do urânio metálico a partir do tetrafluoreto é mais eficiente devido à maior reatividade deste com o agente redutor e à grande exotermia da reação, que facilita a produção do lingote do metal.

O UF_6 , por suas propriedades, é a substância utilizada nos processos de enriquecimento para a separação dos isótopos de urânio.

Apesar do custo unitário da conversão do óxido ao hexafluoreto de urânio ter pouca influência no custo total do ciclo do combustível, o UF_6 é um produto valioso no mercado internacional. Suas tecnologias de produção e manuseio são sofisticadas.

das, pois ele é bastante reativo, hidrolisa-se com facilidade, produzindo HF, e por isso uma instalação para produção de hexafluoreto de urânio requer equipamentos de materiais especiais como aço inoxidável, cobre, níquel e suas ligas.

Alguns países, como Estados Unidos, França, Reino Unido e Canadá, dominam a tecnologia da conversão e o mercado mundial apresenta um excesso de produção. Em 1983, foi cerca de 70.000 t/a. Além disso, os atuais fornecedores têm capacidade de se expandirem em prazos razoavelmente curtos.

Apesar desta disponibilidade, outros países procuram dominar o ciclo do combustível e também absorver a tecnologia de conversão. Não é interessante que países como o Brasil, com suas grandes reservas de urânio, exportem sua matéria-prima e importem um produto elaborado, como o hexafluoreto de urânio.

Procura-se, aqui, dar alguma contribuição para o desenvolvimento da pesquisa da conversão de óxidos a fluoretos de urânio, em conformidade com os recursos e condições do Brasil nesta área.

No Capítulo 2, faz-se uma revisão bibliográfica dos processos de produção de tetrafluoreto e de hexafluoreto de urânio conhecidos, e uma descrição dos processos de obtenção de UF_6 em escala piloto e em escala industrial.

O UF_6 , composto conhecido desde 1900, foi pela primeira vez, preparado por Ruff e Heinzemann a partir da fluoretação, com flúor elementar, do urânio metálico e do carboneto de urânio. Alguns catalisadores foram usados neste processo.

O UF_6 foi também obtido a partir do tetracloreto de urânio.

Mas o real desenvolvimento da pesquisa nesta área iniciou-se após 1940, com a descoberta da fissão nuclear. Há necessidade de se enriquecer o urânio no seu isótopo fissionável para que este possa ser usado como combustível em reatores a água leve e, para isto emprega-se o UF_6 .

As primeiras companhias a produzi-lo, em escala comercial, "Harshaw Chemical Company" e "Union Carbide Nuclear Company", adotaram o processo de fluoretação do UF_4 .

Processos alternativos podem ser utilizados, em escala de laboratório, para produzir UF_6 a partir de óxidos de urânio, pela reação com fluoretantes fortes como BrF_3 , BrF_5 , ClF_3 , CoF_3 e outros. Algumas vezes, a produção do fluoretante consome flúor elementar e o processo torna-se inviável economicamente.

Entre outros fluoretantes conhecidos, estão o tetrafluoreto de enxofre e o difluoreto de xenônio.

Dois processos, que estão sendo desenvolvidos, não consomem flúor elementar. O primeiro baseia-se na oxidação direta do UF_4 e o outro em reações de desproporcionamento dos fluoretos de urânio, $\alpha-UF_5$ e $\beta-UF_5$.

O processo japonês, PNC, funciona em escala piloto. Sem passar pela fase do concentrado de urânio, o "yellow cake", obtém-se diretamente o UF_4 em meio aquoso, que deve ser desidratado antes de ser transformado em UF_6 . Processos eletrolíticos semelhantes ao PNC são o Excer e o Simo.

Em escala industrial, as companhias empregam dois processos distintos. O processo por via úmida é utilizado pelas companhias "Kerr McGee Corporation", "British Nuclear Fuels

Ltd." e "Eldorado". A indústria americana, "Allied Chemical Corporation" utiliza o processo por via seca. A companhia francesa "Comurhex" emprega os dois processos.

No processo por via úmida a operação de purificação do concentrado é feita através da extração por solvente e no processo por via seca, que exige um concentrado com menor teor de impurezas, a purificação do UF_6 é feita por destilação fracionada.

No Capítulo 3, descrevem-se dois processos alternativos de produção de fluoretos de urânio, com fluoreto de carbonila (COF_2) [1] e hexafluoreto de enxofre (SF_6) [2], testados e objetos de Pedidos de Privilégio pela NUCLEBRÁS. Um estudo termodinâmico detalhado foi realizado, e em forma de gráficos foi demonstrada a viabilidade termodinâmica da maioria das reações envolvidas no processo, que utiliza o SF_6 .

Um exemplo do cálculo de ΔH , ΔS e ΔG de uma reação foi detalhado.

A reação do U_3O_8 com SF_6 foi testada nos laboratórios do Departamento de Tecnologia Química, no CDTN, e constitui a parte experimental deste trabalho (Capítulo 4).

Para os estudos preliminares de comprovação da formação de fluoretos de urânio com SF_6 , utilizou-se uma instalação simples, operando em batelada. Consistiu-se, basicamente, de uma navícula de aço inoxidável, colocada no interior de um forno tubular, contendo o U_3O_8 e mantida em atmosfera de SF_6 . Ocorrendo a reação, o UF_4 sólido era recolhido e analisado. Os produtos gasosos da reação foram recolhidos em frascos coletores.

Os produtos da reação foram analisados no Departamento de Apoio Técnico, através da Divisão de Química e no Depar-

tamento de Tecnologia Mineral, através da Divisão de Estudos Minerais, ambas pertencentes ao CDTN.

Várias experiências foram feitas, modificando-se as condições de operação. O composto principal, UF_6 , não foi identificado devido às dificuldades em armazená-lo e analisá-lo, mas houve fortes indicações de sua formação.

No último capítulo, sugerem-se modificações que poderão ser feitas para continuação desta pesquisa.

2. PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE UF₆

2.1 Introdução

Em 1900, Moissan observou a formação de compostos voláteis de urânio [3].

Ruff, enquanto estudava compostos análogos voláteis (hexafluoreto de molibdênio, MoF₆, e hexafluoreto de tungstênio, WF₆), suspeitou da existência do UF₆ [4]. Este composto foi preparado por Ruff e Heinzemann, em 1909, a partir de flúor elementar e urânio metálico ou carboneto de urânio [5], conforme as equações:



A primeira reação é muito rápida e exotérmica. Se o urânio não estiver finamente dividido, é necessário aquecimento para o início da reação, mas uma vez iniciada ela prossegue rapidamente com a admissão de flúor ao sistema. Foram utilizados cloro gasoso e cloreto de cálcio como catalisadores do processo. Verificou-se mais tarde que a catálise não era necessária e impurificava o produto final [3].

A reação 2.2 ocorre a 350°C e é mais lenta que a reação 2.1, requerendo muito mais flúor [3].

Outra tentativa de obtenção de UF₆ foi feita por Ruff

e colaboradores [3]. Utilizaram o pentacloreto de urânio a-40°C, mas não foi comprovada a composição exata dos produtos. Além disso, há grande consumo de flúor neste processo e dificuldades na separação do UF₆ formado. A reação provável é



Até 1940, foram feitas poucas experiências com o objetivo de produzir o UF₆. A pesquisa teve reinício com a descoberta da fissão nuclear.

O urânio apresenta-se na natureza com um teor de 99,3% do isótopo 238 e apenas 0,7% do isótopo 235, e para ser usado como combustível em reatores a água leve há necessidade de ser enriquecido a uma concentração do isótopo fissionável (U-235) da ordem de 3%. Para o enriquecimento utiliza-se o UF₆. Este composto é um sólido cristalino de aparência esbranquiçada em temperatura ambiente, que sublima sem fundir. Comporta-se praticamente como um gás ideal à temperatura ambiente [5]. O hexafluoreto de urânio é bastante volátil e é um composto excelente para separação do U-235 a partir dos minerais de urânio [6].

Em 1941, Abelson sugeriu a fluoretação catalítica do tetrafluoreto de urânio em substituição ao urânio metálico [3, 5]. Como o UF₄ é normalmente produzido na reação do dióxido de urânio com fluoreto de hidrogênio, a obtenção do UF₆ torna-se econômica, pois o consumo de flúor elementar (eletrolítico) é menor. Cada molécula de UF₄ reage com outra de F₂ na relação 1:1.



Ele recomendou a temperatura de 275°C e usou cloreto de sódio como catalisador, considerado mais tarde desnecessário por pesquisadores americanos e ingleses. O UF_4 deve ser de alta pureza.

Em pequena escala a reação (2.4) havia sido estudada anteriormente por Skinner [7].

Dupont projetou e operou uma unidade baseada neste processo. A reação ocorria em tubos de níquel e o produto era purificado por destilação. As primeiras experiências foram feitas em leito fixo e nada se conhecia a respeito da cinética da reação e dos subprodutos formados [5].

Em escala comercial, a "Harshaw Chemical Company" [5] adotou o processo de fluoretação do UF_4 com flúor em reatores de níquel constituídos de tubos cilíndricos horizontais colocados no interior de fornos, que operam a 300°C . Para economizar o gás reagente, os reatores são recarregados e avançam uma posição, ficando cada vez mais próximos à entrada de flúor. O UF_6 formado é recolhido por condensação [5].

Em 1948, a "Union Carbide Company" desenvolveu um processo contínuo de produção de hexafluoreto de urânio [5].

Um esquema simplificado é apresentado na Figura 2.1.

O tetrafluoreto de urânio, finamente dividido, e flúor entram no topo do reator e reagem quase instantaneamente. Obtém-se um excelente rendimento, cerca de 98% em UF_6 , se for mantido um excesso de flúor e se o UF_4 estiver bem disperso na corrente gasosa [5].

O sólido, que não reage, é retirado em um recipiente colocado na base do reator. Este sólido, depois de moído, é recirculado.

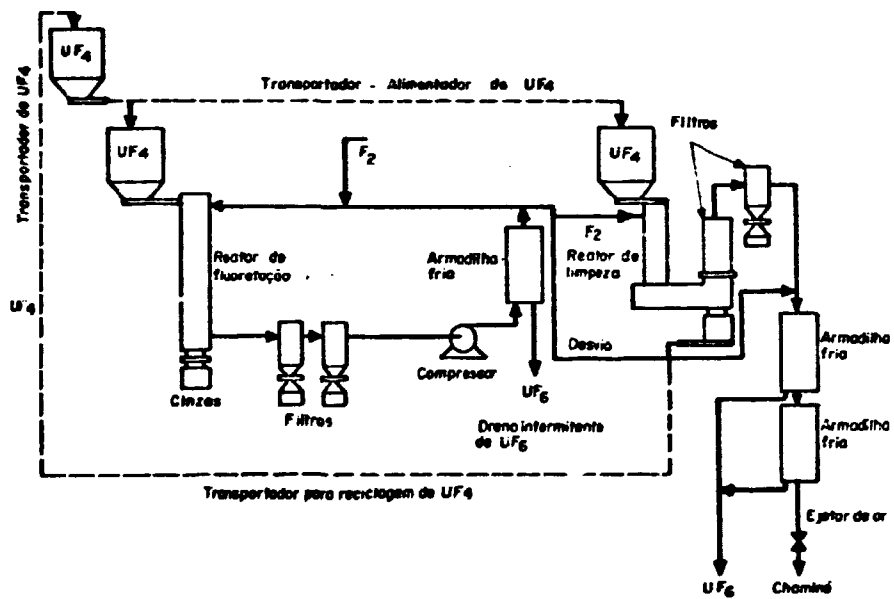


FIGURA 2.1
 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UF_6
 (UNION CARBIDE NUCLEAR COMPANY)

A temperatura do reator é mantida abaixo de 540°C para diminuir a corrosão e acima de 455°C para prevenir a formação de fluoretos intermediários [5].

Os produtos gasosos, UF₆, F₂, H₂, O₂ e N₂ são resfriados até 150°C e passam por um filtro de níquel para remoção dos sólidos [5].

A coleta de UF₆ é feita em armadilha fria.

2.2 Processos de Obtenção de UF₆ em Escala de Laboratório

A maioria dos compostos de urânio são levados a UF₆ quando tratados com flúor elementar (Tabela 2.1) ou com fluoretos fortes como BrF₃, BrF₅, ClF₃, CoF₃ e HgF₂ [7] em condições apropriadas (Tabela 2.2).

O processo mais econômico e usado industrialmente é a fluoretação com F₂ do UF₄, obtido pela fluoretação com HF do dióxido de urânio.



Os óxidos de urânio podem reagir diretamente com flúor levando a UF₆ [4,8] à temperaturas entre 400 e 500°C (equações 2.5, 2.6 e 2.7). Também o U₃O₈ pode ser convertido em UF₆ a 300°C, quando se adiciona carbono à mistura reagente [3], conforme a equação 2.8:

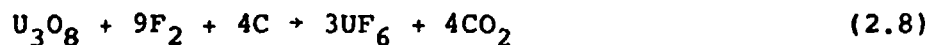
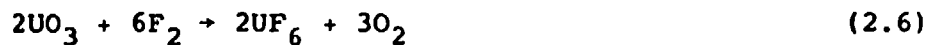


Tabela 2.1 - Temperatura de fluoretação de compostos de urânio e consumo de flúor

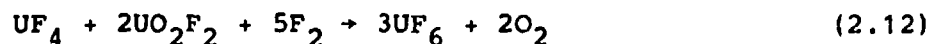
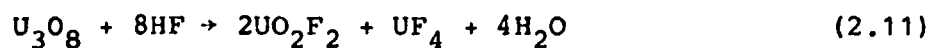
COMPOSTO FLUORETADO	TEMP. DE FLUORETAÇÃO (°C)	CONSUMO DE FLÚOR (molF/molU)
UF_4	250 - 400	1,00
UO_2F_2	270	2,00
$2UO_2F_2 \cdot UF_4$	400	1,67
UO_2	450 - 500	3,00
UO_3	400 - 450	3,00
U_3O_8	370	3,00
$UO_2 \cdot HPO_4$	400	5,00
$2NH_4UF_5$	300 - 500	5,00
KUF_5	200 - 400	1,00
K_2UF_6	200 - 400	1,00

Tabela 2.2 - Produção de UF₆ a partir de diferentes compostos de urânio [7]

COMPOSTO DE URÂNIO REAGENTE	REAÇÃO COM FLUÓR	REAÇÃO COM FLUÓR EM PRESENÇA DE HF	REAÇÃO COM O ₂	REAÇÃO COM OUTROS AGENTES FLUORETANTES	DECOMPOSIÇÃO
U	$U + 3F_2 \rightarrow UF_6$			$U + 2BrF_3 \xrightarrow{50-125^\circ C} UF_6 + Br_2$ $U + 3BrF_5 \xrightarrow{50-75^\circ C} UF_6 + 3BrF_3$ $U + 3ClF_3 \xrightarrow{25-75^\circ C} UF_6 + 3ClF$	
UF ₄	$UF_4 + F_2 \xrightarrow{340^\circ C} UF_6$		$ZUF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2$	$2CoF_3 + UF_4 \xrightarrow{250^\circ C} UF_6 + 2CoF_2$ $2BrF_3 + 3UF_4 \xrightarrow{200^\circ C} 3UF_6 + Br_2$ $2H_2F_2 + UF_4 \xrightarrow{400^\circ C} UF_6 + 2H_2F$	
U ₄ F ₁₇	$2U_4F_{17} + 7F_2 \rightarrow 8UF_6$				$2U_4F_{17} \xrightarrow{270-350^\circ C} 7UF_6 + UF_6$
UF ₅	$2UF_5 + F_2 \xrightarrow{270^\circ C} 2UF_6$				$3UF_5 \xrightarrow{175^\circ C} U_2F_9 + UF_6$
NaUF ₃	$NaUF_3 + F_2 \xrightarrow{340^\circ C} UF_6 + NaF$				
UO ₂	$UO_2 + 3F_2 \xrightarrow{500^\circ C} UF_6 + O_2$	$UO_2 + 4HF \rightarrow UF_4 + 2H_2O$ $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$		$UO_2 + 2BrF_3 \rightarrow UF_6 + Br_2 + O_2$	
UO ₃	$2UO_3 + 6F_2 \xrightarrow{400^\circ C} 2UF_6 + 3O_2$	$UO_3 + 2HF \rightarrow UO_2F_2 + H_2O$ $UO_2F_2 + F_2 \rightarrow UF_6 + O_2$		$2UO_3 + 4BrF_3 \rightarrow 2UF_6 + 2Br_2 + 3O_2$	
U ₃ O ₈	$U_3O_8 + 17F_2 \xrightarrow{350^\circ C} 3UF_6 + 8F_2O$			$U_3O_8 + 6BrF_3 + 3UF_6 \rightarrow 3Br_2 + 4O_2$	
UO ₂ F ₂	$UO_2F_2 + 2F_2 \xrightarrow{340^\circ C} UF_6 + O_2$			$3UO_2F_2 + 4BrF_3 \rightarrow 3UF_6 + 2Br_2 + 3O_2$	$9UO_2F_2 \xrightarrow{270^\circ C} 3UF_6 + 2U_3O_8 + O_2$
Ca ₂ U ₂ O ₇	$2Ca_2U_2O_7 + 14F_2 \rightarrow 4UF_6 + 4NaF + 7O_2$				
CaU ₂ O ₇	$2CaU_2O_7 + 14F_2 \rightarrow 4UF_6 + 2CaF_2 + 7O_2$				
UCl ₅	$2UCl_5 + 5F_2 + UF_4 \rightarrow UF_6 + 5Cl_2$	$UCl_5 + 5HF \rightarrow UF_5 + 5HCl$ $2UF_5 + F_2 \rightarrow 2UF_6$			
UO ₂ (PO ₄) ₂	$UO_2HPO_4 + 5F_2 \xrightarrow{370^\circ C} UF_6 + (PF_3/PF_5)$				
UF ₂	$UF_2 + 7F_2 \xrightarrow{350^\circ C} UF_6 + 2CF_4$				



A fluoretação indireta com HF do UO_3 [8] e do U_3O_8 [3] são também processos conhecidos. Os compostos intermediários obtidos são, a seguir, fluoretados com flúor elementar.



Outros fluoretantes como ClF_3 , BrF_3 e BrF_5 , podem ser empregados para produzir UF_6 . À temperatura ambiente é possível fluoretar o UF_4 com trifluoreto de cloro gasoso.



A velocidade da reação é máxima a 50°C e a temperaturas mais elevadas formam-se outros fluoretos de urânio como U_4F_{17} , U_2F_9

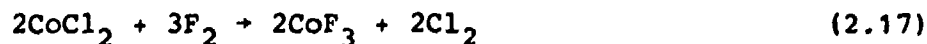
e UF₅ [8].

Em pequena escala utiliza-se trifluoreto de cobalto (CoF₃) e difluoreto de prata (AgF₂) na síntese do UF₆, com a vantagem da recuperação dos subprodutos da reação. Não são processos industriais porque a produção do fluoretante e a recuperação dos subprodutos CoF₂ e AgF [8] consomem flúor, reagente obtido eletroliticamente, de custo elevado, inviabilizando, portanto o processo.

As reações 2.14 e 2.15 ocorrem entre 250 e 400°C [8].



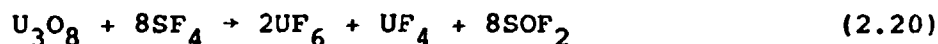
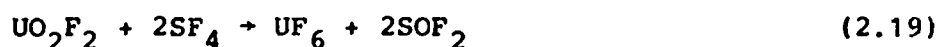
O AgF₂ é um fluoretante mais forte que o CoF₃ e pode ser facilmente obtido em laboratório. Apesar disto, ele é menos usado, porque é mais difícil de ser manuseado [9]. O AgF₂ é muito higroscópico e deve ser mantido sempre em atmosfera seca. Ambos são obtidos a partir de cloretos [8,9], conforme as equações:



As reações inversas não ocorrem, embora estes fluoretantes sejam usados para preparar fluoretos voláteis em substituição ao flúor elementar.

Segundo Galkin [8], é possível fluoretar UO₃, UO₂F₂

(fluoreto de uranila) e U_3O_8 com tetrafluoreto de enxofre (SF_4) em laboratório. Os compostos hexavalentes são levados a UF_6 (eq. 2.18 e 2.19), e o U_3O_8 reage com SF_4 para produzir UF_4 e UF_6 . A partir de UO_2 , mesmo em temperaturas superiores a $450^\circ C$, só se obtém UF_4 .



Não é possível fluoretar o UF_4 a UF_6 usando o SF_4 [8].

Um novo processo de preparação do hexafluoreto de urânio foi desenvolvido recentemente (1977) na Alemanha. Baseia-se na reação de um ou mais compostos de urânio UO_3 , U_3O_8 , UO_2F_2 e UF_4 com difluoreto de xenônio gasoso, XeF_2 , à temperaturas na faixa de 57 a $150^\circ C$ [10].

O processo não requer o uso de catalisadores, o UF_6 obtido é bastante puro, o rendimento do processo é excelente e o xenônio liberado pela decomposição do fluoreto é condensado para uso posterior.

Em pequena escala, a temperaturas elevadas ($800^\circ C$), é possível oxidar o UF_4 e obter UF_6 e UO_2F_2 .



O UO_2F_2 pode ser aproveitado fazendo sua redução com H_2 a dióxido de urânio, seguida de fluoretação com HF a UF_4 [11].



A temperatura requerida para este processo favorece a corrosão excessiva dos equipamentos e a sinterização do UF_4 [11].

O outro processo, que não emprega o flúor elementar, utiliza o $\alpha\text{-UF}_5$, obtido do UCl_5 com HF líquido ou o $\beta\text{-UF}_5$, preparado com HF gasoso a 300°C [8].



2.3 Processos de Obtenção de UF_6 em Escala Piloto

Em diferentes países existem instalações piloto de produção de UF_6 . Vários processos estão sendo desenvolvidos, entre eles o processo japonês, "PNC", Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp. Este processo eletrolítico apresenta co-

mo vantagem a redução do número de etapas necessárias para transformar o concentrado do minério em UF_4 , eliminando produtos intermediários. Consiste das operações de lixiviação do minério, extração da uranila por solvente orgânico, conversão do sulfato de uranila a cloreto, retroextração do cloreto de uranila, redução eletrolítica, fluoretação, precipitação do $UF_4 \cdot 3/H_2O$ e desidratação do tetrafluoreto [12].

Outros processos eletrolíticos conhecidos apresentam pequenas diferenças. No processo "Excer" a redução da uranila pode ser também realizada com ferro elementar e no processo "Flurex" as operações de redução do UO_2^{2+} para U^{4+} e a precipitação do UF_4 são contínuas [13].

O processo "J.E.N.", Junta de Energia Nuclear, desenvolvido na Espanha, era bem semelhante ao processo "Excer". Havia diferenças nos materiais usados na construção da célula eletrolítica e nas operações auxiliares de lavagens para remoção do sulfato e de moagem do fluoreto para facilitar a desidratação. Uma nova instalação piloto, que utiliza o processo convencional foi recentemente construída. Algumas adaptações foram feitas devido a presença de sílica no minério [14].

O processo francês "Simo" é também eletrolítico, sendo a redução feita em três células em cascata. A eficiência do processo depende da conversão do nitrato de uranila, proveniente da extração por solvente, em sulfato de uranila [13].

Outras instalações piloto conhecidas são a "EBO", que utiliza ClF_3 como fluoretante [15] e a "ENC", "Exxon Nuclear Company", cujo processo baseia-se na fluoretação direta do UO_3 , obtido da decomposição térmica do nitrato de uranila [16].

2.4 Processos Industriais de Produção de UF_6

É muito conhecida a indústria da conversão de óxidos de urânio e fluoretos, composta de cinco companhias [17, 18] , sendo duas nos Estados Unidos e as outras no Reino Unido , Canadá e França (Tabela 2.3).

Elas empregam dois processos distintos:

- a via úmida e
- a via seca.

O processo por via úmida utiliza operações de dissolução do concentrado de urânio, purificação do nitrato de uranila por solvente, precipitação do diuranato de amônia (DUA), filtração, calcinação, redução e fluoretação com HF seguida de F_2 . As companhias "Comurhex", "Kerr McGee Corporation", "British Nuclear Fuels Ltd.", e "Eldorado" usam este processo.

As companhias americana e francesa, "Allied Chemical Corporation" e "Comurhex", utilizam o processo por via seca . Neste processo o "yellow cake" é inicialmente tratado para remoção do sódio presente, de modo a adequá-lo ao uso em leite fluídizado [19]. A seguir o DUA é calcinado a UO_3 e este é reduzido a UO_2 com hidrogênio. Os fluoretos UF_4 e UF_6 são também obtidos pela fluoretação com HF do UO_2 e com flúor do UF_4 .

Os dois processos diferem principalmente na operação de purificação. Quando esta é feita através de extração por solvente, no início do processo, pode-se obter compostos intermediários de alta pureza, como UO_2 e UF_4 , partindo-se de uma grande variedade de concentrados de urânio. O processo por via seca exige um concentrado de maior grau de pureza, sendo feita a pu

Tabela 2.3 - Companhias de conversão de concentrados a fluoretos de urânio

LOCALIZAÇÃO	PROPRIETÁRIO	INÍCIO DE OPERAÇÃO	CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (tU/a)
Estados Unidos	Allied Chemical Corp.	1959	12.700
Metropolis	Kerr McGee Corporation	1970	9.000
Sequoyah			
Canadá			
Port Hope (Ontário)	Eldorado	1970	4.500
Reino Unido			
Springfields	British Nuclear Fuels Ltd.	1960-1968	9.000
França			
Malvesi e Pierrelate	Société pour la Conversion de l'Uranium en Metal et en Hexafluorure	1964	12.500

rificação do UF_6 na última etapa do processo, por meio de destilação fracionada.

2.4.1 Processo "British Nuclear Fuels Ltd."

O concentrado usado no processo "BNFL", com teor de 60 a 80% em urânio, é obtido por calcinação do diuranato de sódio ou de amônio proveniente do Canadá, África do Sul, Austrália e Estados Unidos [20].

A dissolução do concentrado de urânio é feita em ácido nítrico a $100^\circ C$ [20] em recipientes de aço inoxidável. São controlados o teor de urânio na solução e no ácido nítrico, o pH e as vazões do ácido e da água. São usados três filtros na remoção de impurezas insolúveis.

A solução de nitrato de uranila é purificada em um misturador-decantador com 8 estágios e fosfato de tributílica (TBP) em querosene é usado como agente extrator. Entre as impurezas removidas pelo solvente estão:

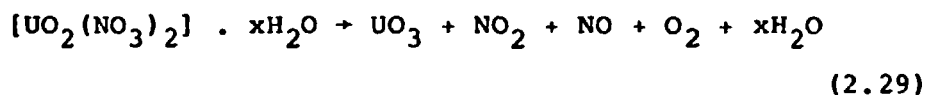
- elementos com alta seção de choque para nêutrons , como boro e cádmio;
- elementos que formam fluoretos voláteis como o molibdênio;
- elementos com propriedades semelhantes ao urânio , como o tório.

Esta etapa é fundamental para a produção do composto de urânio nuclearmente puro.

A solução pura de nitrato de uranila é concentrada por

evaporação. Inicialmente a solução passa por preaquecedor e a seguir por 4 evaporadores colocados em série. Ao nitrato de uranila concentrado é adicionado ácido sulfúrico, cuja função é aumentar a porosidade das partículas de UO_3 e UO_2 , aumentando dessa maneira a taxa de fluoretação com HF do UO_2 [20].

O nitrato de uranila hidratado é decomposto termicamente a UO_3 [20], conforme a equação:



A reação ocorre, a $300^\circ C$, em um reator de leito fluidizado e a redução é feita em um reator do mesmo tipo, a $500^\circ C$ aproximadamente.

A reação de redução é exotérmica e o processo é semi-contínuo.



O hidrogênio consumido na redução é gerado no local por eletrólise da solução de NaOH.

A seguir o UO_2 é fluoretado com HF (eq. 2.31), cuja reação é exotérmica e ocorre em 8 reatores de Inconel.



A temperatura do leito fluidizado alcança $450^\circ C$ e os sensores são termopares.

Se a redução do UO_3 não for completa, haverá formação de UO_2F_2 , indesejável, que neste processo nunca ultrapassa a 1,2%. O UF_4 analisado não deve conter UO_2 acima de 1% [20].

O UF_6 é obtido pela reação de UF_4 com F_2 (eq. 2.4) em um reator cilíndrico, de Monel, e a temperatura do leito também é controlada automaticamente



A Figura 2.2 representa o processo de conversão "BNFL". O flúor é obtido por eletrólise do sal $KF \cdot 2HF$.

2.4.2 Processo "Comurhex"

Duas usinas fazem a transformação do concentrado de urânio francês (Bessines, Ecarpière, Forez, Gueugnon) ou estrangeiro (Nigéria, Gabão, África do Sul) para hexafluoreto de urânio.

Na usina de Malvesi, com capacidade de processar 12.000 t, são feitas as operações de extração, purificação do urânio, obtenção de tetrafluoreto e redução deste a urânio metálico (Figura 2.3). Cerca de 11.000 t destinam-se à produção de UF_4 e 1.000 t à produção do metal. A obtenção do flúor e a síntese do hexafluoreto de urânio são feitas na usina de Pierrelatte (Figura 2.3). O hexafluoreto obtido é enviado em recipientes especiais às usinas americana, soviética e francesa de enriquecimento.

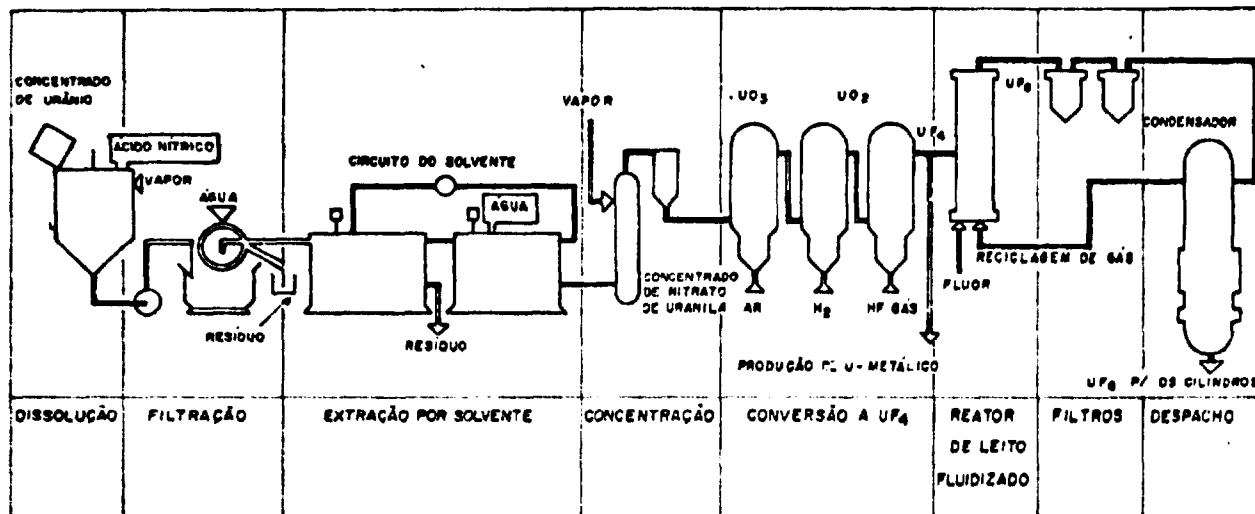


FIGURA 2.2
 PROCESSO DE CONVERSÃO DE CONCENTRADO DE URÂNIO
 A HEXAFLUORETO DE URÂNIO
 (BRITISH NUCLEAR FUELS LTD)

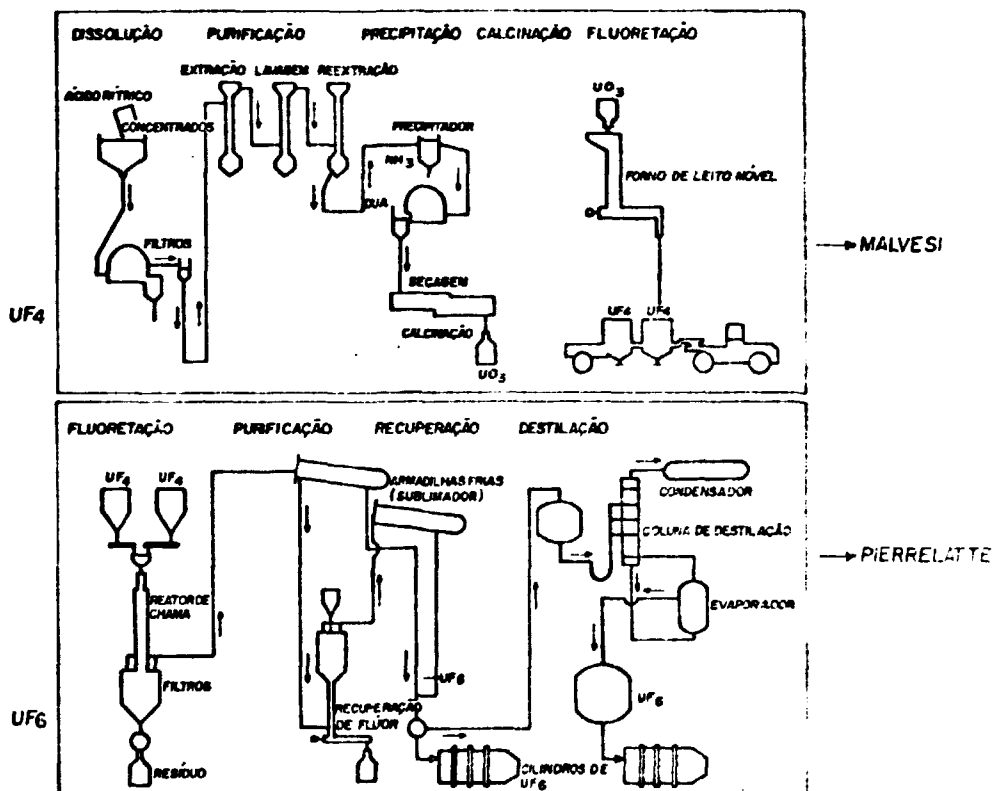


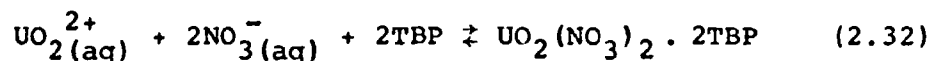
FIGURA 2.3
PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UF_6
(COMURHEX)

eimento por difusão gasosa e às usinas de enriquecimento por ultracentrifugação do Grupo Urenco.

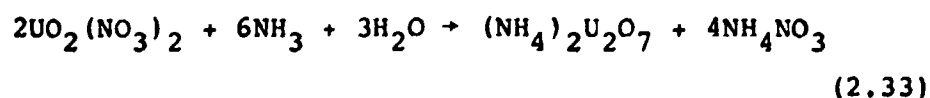
O processo por via úmida é o mais usado, totalizando 80% da produção, e é mais econômico, pois o composto intermediário, UF_4 , destina-se tanto à produção de UF_6 quanto à do metal. Neste processo, o concentrado de urânio é dissolvido em ácido nítrico a 90% [21] para formar uma solução de nitrato de uranila, sendo os compostos insolúveis eliminados por filtração.

A operação de extração é feita em três colunas pulsadas e os solventes utilizados são o fosfato de tributila e o do decano.

O TBP forma um complexo estável com nitrato de uranila, como mostra a equação 2.32. Nesta operação acontece a separação de impurezas que permaneceram na fase aquosa.



O solvente orgânico é recuperado em uma coluna de lavagem e a solução de nitrato de uranila purificada é analisada e estocada. O diuranato de amônio é obtido por adição de NH_3 à solução de nitrato de uranila preaquecida, como mostra a equação (2.33):

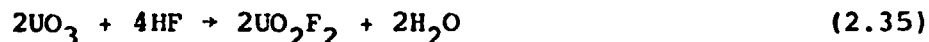


O DUA é filtrado em filtros rotativos e depois de seco é calcinado, transformando-se em um sólido alaranjado (UO_3).

O trióxido é, a seguir, reduzido a UO_2 (eq. 2.30) com hidrogênio, obtido da decomposição térmica da amônia.



O dióxido de urânio é fluoretado com HF a UF_4 (eq. 2.31) e o trióxido de urânio não reduzido reage com fluoreto de hidrogênio para formar UO_2F_2 .



O tetrafluoreto de urânio produzido na usina de Malvesi contém em média 1,5% de UO_2 e 1,5% de UO_2F_2 , que não interfere na pureza nuclear do composto, mas consomem reagentes caros (flúor e magnésio, respectivamente) nas etapas seguintes do processo [21].

O flúor, agente fluoretante do UF_4 , é obtido por eletrólise do $KF.HF$ à temperatura próxima de $100^\circ C$ em uma célula construída com Monel, em que os anodos são de carbono amorfo e os catodos de aço. A produção de flúor é, em média, 3,5 kg/h por célula eletrolítica [21].

A fluoretação com F_2 a UF_6 (eq. 2.4) é feita em um reator de chama também construído em Monel. No reator, o excesso de flúor reagindo com UF_4 produz uma chama que pode atingir até $1.500^\circ C$ [21].

O UF_6 coletado em armadilhas resfriadas a $-15^\circ C$ e os gases que saem do reator, contendo HF, F_2 e UF_6 , são neutralizados em uma solução de carbonato de potássio.

2.4.3 Processo "Eldorado"

A companhia canadense, "Eldorado", começou a produzir UF_6 a partir de 1970 [22].

Neste processo, a dissolução do concentrado é feita em 4 tanques com ácido nítrico 13M e uma pequena quantidade de ácido fosfórico para complexar o tóric presente. A solução resultante contém sólidos em suspensão, ácido nítrico livre e nitrato de uranila. Esta solução não é filtrada antes de entrar no circuito de extração por solventes, como acontece nos processos do Reino Unido e França.

A extração é feita em colunas. O TBP em Exxon DX 3641 é o solvente usado. A solução é concentrada por evaporação a nitrato de uranila hexaidratado e decomposta termicamente em desnitradores contínuos a UO_3 . O UO_2 é obtido em reatores de leito móvel por redução do UO_3 com hidrogênio, proveniente principalmente da dissociação da amônia. O hidrogênio, gerado na célula de flúor, é também usado [22].

O UO_2 é fluoretado com HF a UF_4 em reatores verticais, e finalmente o UF_4 é fluoretado a UF_6 em reatores de chama [17] com o flúor obtido em células eletrolíticas.

A Figura 2.4 representa o processo da companhia "Eldorado".

Depois de filtrado o UF_6 gasoso é resfriado e cristalizado como sólido em armadilhas frias.

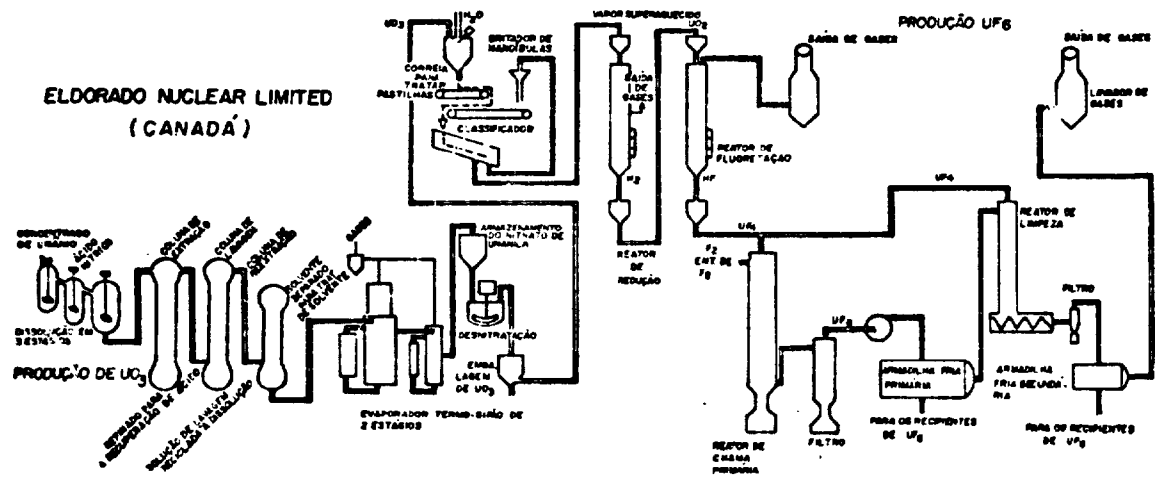


FIGURA 2.4
PROCESSO CANADENSE DE PRODUÇÃO DE UF_6
(ELDORADO NUCLEAR LIMITED)

2.4.4 Processo "Allied Chemical Corporation"

A "Allied Chemical Corporation" emprega o processo por via seca.

O concentrado de urânio, com baixo teor de sódio, é inicialmente moído [10], obtendo-se, dessa forma, uma carga de alimentação uniforme. A seguir, o concentrado é colocado em um leito fluidizado e reduzido com amônia a UO_2 [17]. O dióxido de urânio é então fluoretado com HF a UF_4 , que em um reator de leito fluidizado é fluoretado com flúor elementar para produzir UF_6 à temperatura próxima de $540^\circ C$ [17].

O concentrado de urânio não é purificado no início do processo, como nos outros processos industriais conhecidos [18]. As impurezas não voláteis são eliminadas na fluoretação com F_2 e as impurezas residuais por destilação fracionada do UF_6 na última etapa do processo de conversão.

2.4.5 Processo "Kerr McGee Corporation"

A companhia "Kerr McGee" emprega o processo por via úmida.

O concentrado de urânio é inicialmente dissolvido em ácido nítrico, sendo a solução de nitrato de uranila purificada pelo processo de extração por solvente, e a seguir concentrada por evaporação à composição aproximada de nitrato de uranila hexaidratado. Este é termicamente decomposto a UO_3 .

A redução do trióxido a UO_2 é feita com amônia [18].

O dióxido reage com HF e o UF_4 obtido é fluoretado com F_2 a UF_6 em um reator de leito fluidizado [17].

A Figura 2.5 mostra um esquema dos dois processos americanos.

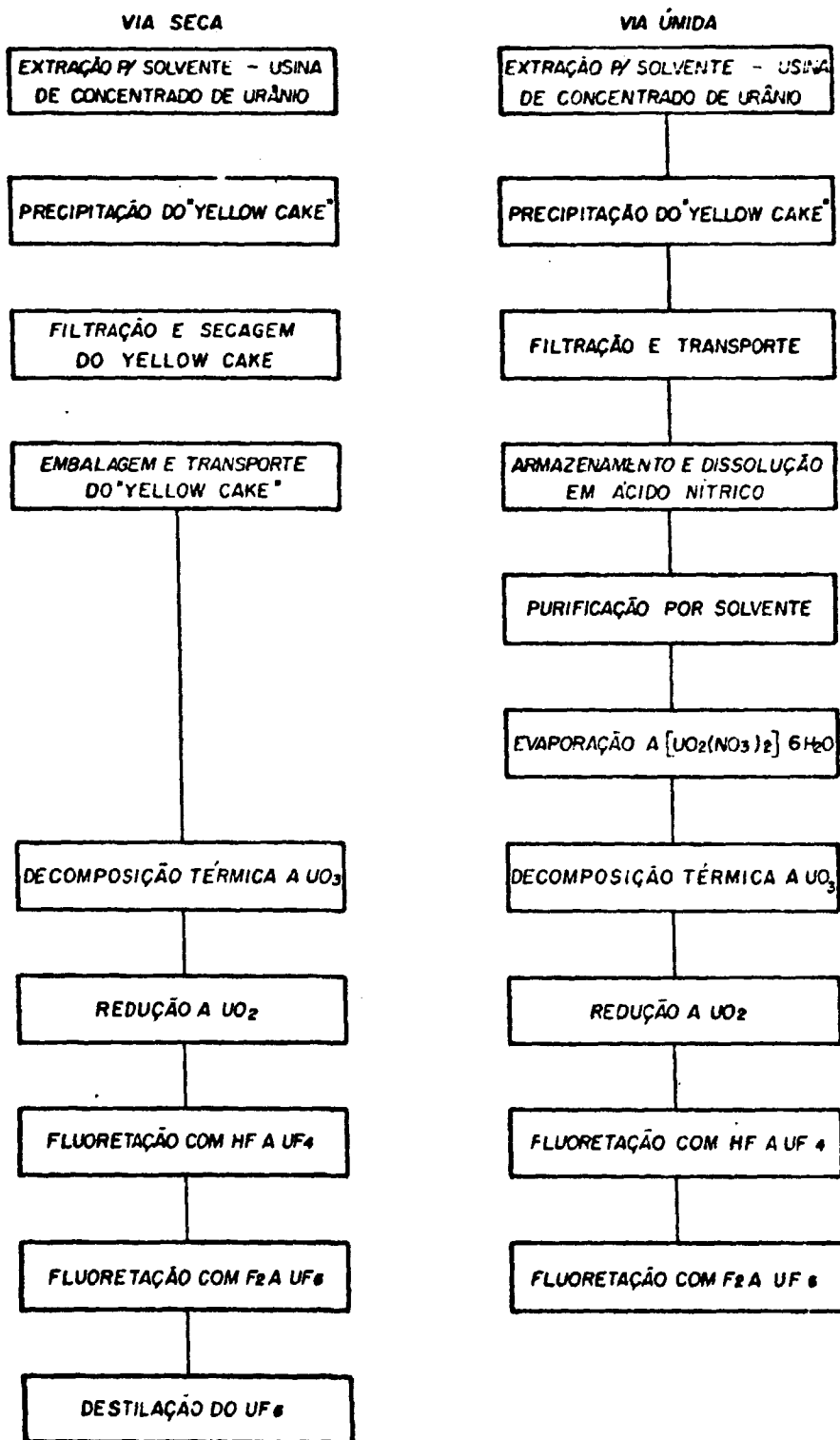


FIGURA 2.5
PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE UF_6 NOS ESTADOS UNIDOS

3. ESTUDO DE REAÇÕES ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE FLUORETOS DE URÂNIO

3.1 Introdução

Através de processos químicos planeja-se a obtenção de um determinado produto do modo mais econômico possível.

Para produção de tetrafluoreto e de hexafluoreto de urânio a partir de óxidos as grandes companhias utilizam HF e F_2 como fluoretantes. Estes gases são bastante tóxicos, corrosivos e de manuseio difícil.

A obtenção de flúor é feita preferencialmente pela eletrólise de fluoretos fundidos, do tipo $KF \cdot 2HF$ [25,26]. Sua preparação exige tecnologia bem sofisticada, que é monopólio dos países altamente industrializados.

Em toda a América Latina a indústria de compostos fluoretados limita-se somente à fabricação de um reduzido número de compostos, obtidos a partir do fluoreto de hidrogênio anidro ou do ácido fluorídrico.

Todo o flúor consumido no Brasil tem que ser importado e seu custo é consideravelmente alto.

A busca de soluções alternativas e, entre estas, o estudo de novas reações para produção de tetrafluoreto e hexafluoreto de urânio como fluoretantes alternativos é, portanto, plenamente justificável.

Assim, dois novos processos foram testados e objetos de Pedido de Privilégio pela NUCLEBRÁS. O primeiro [1] fun-

damenta-se na reação de óxidos, fluoretos ou outros compostos de urânio com o reagente gasoso fluoreto de carbonila, para produção de fluoretos de urânio. Este processo apresenta uma grande vantagem em relação aos demais processos industriais no que se refere a tolerância à umidade, que decompõe o UF_6 formado no sistema de reação.

O outro processo [2], que utiliza o hexafluoreto de enxofre como fluoretante, está sendo estudado e constitui o principal objetivo deste trabalho.

O SF_6 está entre os mais estáveis compostos conhecidos e possui acentuada inércia química. Não é um gás tóxico, é praticamente insolúvel em água e não é inflamável nem explosivo [27]. Comporta-se como gás ideal.

É amplamente empregado na indústria elétrica e eletrônica, em capacitores, transformadores, em componentes de microondas e nos disjuntores; esta, uma tecnologia moderna que apresenta muitas vantagens técnicas [28].

Há grande possibilidade de o Brasil vir a produzir o SF_6 , pois sua demanda tende a aumentar [25]. Segundo a ELETROBRÁS, o consumo médio no país é de 120.000 kg/a. Existe facilidade em adquiri-lo no mercado nacional.

Devido às características físicas e químicas do SF_6 e a sua disponibilidade no mercado, iniciou-se o estudo de viabilidade termodinâmica de produção de fluoretos de urânio a partir de sua reação com óxidos.

Os cálculos, bastante favoráveis, incentivaram o estudo experimental descrito no Capítulo 4.

Não se fez uma estimativa de custos dos processos que

utilizam os fluoretantes alternativos devido à fase ainda preliminar dos estudos. Acredita-se que haverá economia, principalmente em instalações, no processo que utiliza o SF₆, que é praticamente inerte. Entretanto, a grande importância do desenvolvimento deste trabalho deve-se ao fato destes processos alternativos estarem sendo patenteados pela NUCLEBRÁS.

3.2 Fluoreto de Carbonila

O fluoreto de carbonila é um gás incolor, tóxico, de cheiro picante e muito irritante à pele, olhos e vias respiratórias. É bastante utilizado na preparação do tetrafluoretileno [29]. O composto hidrolisa-se rapidamente a CO e HF e por esta razão deve ser considerado tão perigoso quanto o HF. Sua toxicidade é comparável ao fosgênio (cloreto de carbonila)

Algumas constantes físicas do COF₂ estão na Tabela 3.1.

Sanitaristas americanos recomendam a concentração máxima de 0,1 ppm de COF₂ no ar. Nesta concentração, trabalhadores podem ficar expostos [30]. No entanto, é aconselhável sempre trabalhar com este gás em uma capela com sistema de exaustão e os usuários deverão ser instruídos sobre os procedimentos apropriados a serem tomados no caso de exposição ao COF₂.

3.2.1 Preparo do COF₂

Existem muitos processos de preparo do fluoreto de

Tabela 3.1 - Constantes físicas do COF₂

Peso molecular	66,01g/mol
Pressão de vapor (21°C)	56,2 kg/cm ²
Volume específico (21°C)	355,8 cm ³ /g
Temperatura de ebulição (1,01 x 10 ⁵ Pa)	-84,58°C
Ponto triplo	-111,27°C
Densidade do líquido	1,139g/cm ³
Calor específico do gás (25°C, 1,01x10 ⁵ Pa)	0,7164 J/(g.°C)
Entropia do gás (25°C)	258,96 J/(mol.°C)
Calor de formação do gás (25°C)	635,1 kJ/mol

carbonila. Este composto foi inicialmente obtido por Ruff e Miltschitzky a partir de monóxido de carbono e fluoreto de prata, processo ainda hoje usado para o seu preparo em laboratório [31]. O produto obtido por este processo é de alta pureza e não há necessidade de ser destilado [32].

Pode-se obter COF_2 a partir de monóxido de carbono e flúor elementar, mas neste processo ocorre a formação desfavorável do subproduto gasoso CF_4 [32].

Um processo econômico de produção do COF_2 utiliza o cloreto de carbonila (COCl_2) e HF sob pressão [29]. Há dificuldade em separar por destilação os produtos da reação, COF_2 e HCl, pois ambos têm seus pontos de ebulição praticamente iguais (-83,1 e -83,7) [33].

A reação pode ocorrer em presença de SO_3 , P_2O_5 , de certos fluoretos metálicos ou carvão ativo [34].

Obtém-se também COF_2 substituindo o HF por trifluoreto de antimônio, SbF_3 [31] ou por NaF [29]. No primeiro processo há formação de 5 a 10% de CO_2 , indesejável em alguns casos. O COF_2 , obtido no processo que utiliza NaF, é de boa pureza e outros produtos eventualmente formados são facilmente separados por destilação.

No processo, objeto de Pedido de Privilégio, o fluorentante deverá ser produzido. Seria interessante um dos processos que não utilizasse o flúor na obtenção do COF_2 .

Uma reação a ser estudada seria a oxidação do C_2F_4 , conforme a equação 3.1:



A reação deverá ser conduzida de maneira tal que não se forme subprodutos indesejáveis ao processo.

O processo de obtenção do C_3F_6 a partir do tetrafluoretileno com oxigênio atômico é conhecido e ocorre segundo o provável mecanismo [34]:



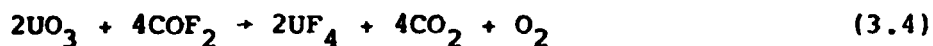
Outros processos conhecidos são a combustão do metano em uma mistura de flúor e oxigênio, a fluoretação de diversas cetonas e a oxidação fotoquímica de derivados do metano como CF_3H , CF_3Cl , CF_3Br e CF_3I [35].

3.2.2 Reações de Compostos de Urânio com COF_2 para Obtenção de UF_6 em Laboratório (Pedido de Privilégio-NUCLEBRÁS).

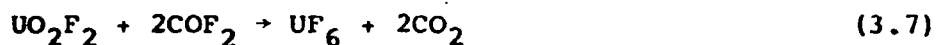
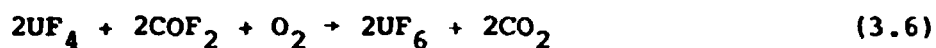
O processo de produção do hexafluoreto de urânio com fluoreto de carbonila, que a NUCLEBRÁS requereu Pedido de Privilégio de Invenção, fundamenta-se na reação heterogênea não catalítica, de óxidos, fluoretos ou outros compostos de urânio com o reagente gasoso fluoreto de carbonila. A reação pode ser conduzida em um ou dois estágios de temperatura, com ou sem injeção de oxigênio.

Para a produção de UF_6 a temperaturas abaixo de $450^{\circ}C$, inferiores ao desproporcionamento do UO_3 em U_3O_8 e O_2 , a reação

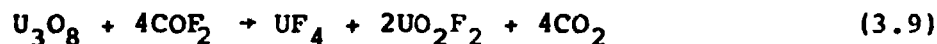
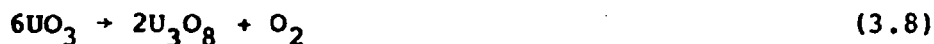
é lenta e ocorre segundo o mecanismo:



Os fluoretos produzidos reagem com COF_2 (eq. 3.6 e 3.7) para levar a UF_6 :



Se a reação ocorre a temperaturas superiores ao desproporcionamento do UO_3 (eq. 3.8) os fluoretos UF_4 e UO_2F_2 são formados, conforme a equação 3.9 e estes também reagem com COF_2 .



A equação 3.10 representa a reação global do processo em ambas as faixas de temperatura.

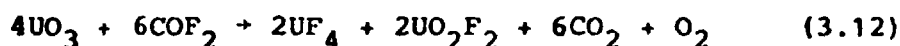


A reação pode ocorrer também em um estágio de temperatura com injeção de oxigênio e apresenta elevado rendimento. A

temperaturas inferiores à faixa de desproporcionamento do UO_3 , o mecanismo é semelhante ao anterior, mas ocorre a formação secundária do UO_2F_2 (eq. 3.11).



Em dois estágios de temperatura a reação ocorre segundo o mecanismo:



Os fluoretos UF_4 e UO_2F_2 reagem com COF_2 , conforme as equações 3.6 e 3.7 a temperaturas superiores à faixa de desproporcionamento do UO_3 .

A equação 3.10 representa também a reação final do processo. Do mesmo modo, a injeção de oxigênio promove a aceleração da reação, além de promover a reação secundária de oxidação direta do UF_4 (eq. 3.11).

O UO_2F_2 , eventualmente produzido, reage com COF_2 minimizando os sérios problemas de rendimento, que ocorrem em outros processos.

Para a comprovação experimental deste processo foi utilizado um equipamento que consiste em um reator tubular de níquel inserido em um forno. As tubulações e conexões usadas no sistema são em Monel, o controle de temperatura é feito por um termopar de Cromel-Alumel, encapsulado em Monel, cuja extremidade fica no interior de um cadinho de níquel, que contém a amostra de UO_3 .

A vazão dos gases foi controlada por rotâmetros espe

cíficos.

Na saída do forno foi instalada uma armadilha fria , para coletar o UF_6 formado, e frascos lavadores de gases.

Foi obtido o rendimento de 97% em uma experiência com uma amostra seca de 3,015 g de UO_3 colocada no reator. Durante 2 h passou-se o gás COF_2 e durante este tempo foi controlada a temperatura do forno em $750^{\circ}C$. Após o resfriamento do sistema foi identificado o UF_6 puro no frasco coletor.

3.3 Hexafluoreto de Enxofre

O SF_6 é um gás incolor, inodoro e aproximadamente cinco vezes mais denso que o ar. Por resfriamento se condensa em uma massa cristalina branca, que funde a $-50,8^{\circ}C$ [28].

De acordo com Clegg e outros, determina-se a pressão de vapor do gás, em atmosferas, através da equação [27].

$$\log p = 4,38846 - \frac{899,46}{T (K)} \quad (3.13)$$

Outras constantes físicas do gás são apresentadas na Tabela 3.2.

A estabilidade do SF_6 se explica por sua configuração estrutural, onde os seis átomos de flúor são dispostos nos vértices de um octaedro regular e o átomo de enxofre ocupa a posição central [27].

O SF_6 não reage com halogênios, boro, carbono, potássio, amônia e com a maioria dos metais e não se dissocia a tem

Tabela 3.2 - Constantes físicas do SF₆

Peso molecular	146,054 g/mol
Volume específico (21°C; 1,01x10 ⁵ Pa)	156,1 cm ³ /g
Temperatura de congelamento (2,2x10 ⁵ Pa)	-50,8°C
Temperatura de sublimação (1,01x10 ⁵ Pa)	-63,8°C
Temperatura crítica	45,55°C
Entropia do gás (25°C, 1,01x10 ⁵ Pa)	292 J/(mol . °C)
Calor de formação do gás (25°C)	1.208 kJ/mol

peraturas inferiores a 800°C [36]. À temperaturas superiores, com sua exposição a centelhas elétricas, ele se decompõe com formação de produtos tóxicos como monofluoreto, difluoreto, tetrafluoreto e decafluoreto de enxofre. Estes são hidrolisados pela água e reagem com umidade para produzir HF [36]. Se houver vidro na instalação deve-se tomar cuidado para evitar a formação deste fluoreto. O HF também é formado quando o SF_6 reage com H_2S .

A oxigenação do SF_6 ocorre pela passagem de centelhas elétricas com formação dos fluoretos de tionila, SOF_2 , e sulfúria, SO_2F_2 , compostos bastante tóxicos [27].

A 250°C , o SF_6 reage com sódio metálico [28].

Alguns cuidados deverão ser tomados no manuseio de SF_6 , embora ele seja experimentalmente inerte. O gás deve ser colocado em locais ventilados e deve-se sempre verificar se não há vazamentos. Sendo o SF_6 muito denso, ele desloca o ar e pode agir como asfixiante. O valor limite da concentração do SF_6 no ar foi fixado em 1972 por sanitaristas americanos em 1000 ppm ou 6000 mg/m^3 [36]. Obedecidos estes limites de concentração, qualquer trabalhador pode se expor diariamente ao gás sem sofrer qualquer dano.

Entretanto, maiores cuidados deverão ser tomados se no processo houver formação de produtos tóxicos, provenientes da decomposição térmica ou elétrica do SF_6 .

3.3.1 Preparo do SF₆

O SF₆ é obtido comercialmente a partir dos elementos enxofre e flúor [27], ambos muito reativos, com liberação de grande quantidade de calor (1,10 MJ/mol de SF₆).

Neste processo, utiliza-se um reator tubular de cobre ou Monel, onde o enxofre finamente dividido é colocado. Passa-se, a seguir, o flúor e a reação ocorre lentamente à temperatura ambiente. São formados, além do SF₆, fluoretos inferiores como S₂F₂ e SF₄, que são condensados em armadilhas frias, instaladas na saída do reator (Figura 3.1).

A purificação do SF₆ consiste na decomposição térmica do S₂F₁₀ em SF₄ e SF₆, pela passagem do gás por um reator tubular de níquel ou Monel, aquecido a 400°C [37].

O SF₆ obtido é secado em P₂O₅ [38] e possui elevado grau de pureza. Pequenas quantidades de CF₄, O₂ e N₂ [39] podem estar presentes no gás.

3.3.2 Reações de Compostos de Urânio com SF₆ para Obtenção de UF₆ em Laboratório (Pedido de Privilégio-NUCLEBRÁS).

O processo baseia-se na fluoretação direta de compostos de urânio com hexafluoreto de enxofre, para produção de tetrafluoreto e de hexafluoreto de urânio.

Obtém-se UF₄ a partir do U₃O₈ a temperaturas superiores a 300°C, com elevado rendimento, conforme o seguinte mecanismo:

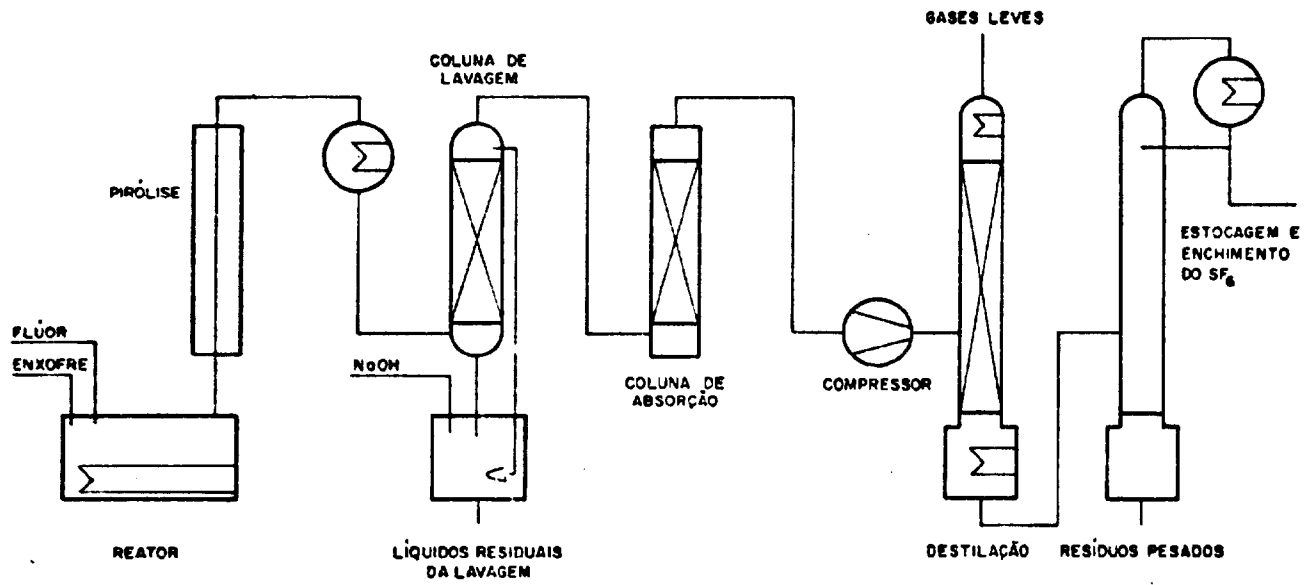
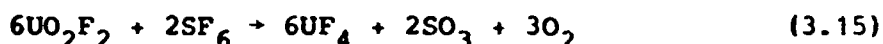
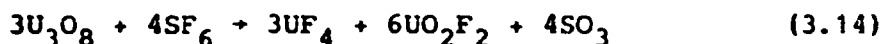
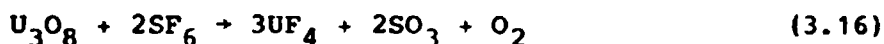


FIGURA 3.1
 DIAGRAMA ESQUEMATICO DA PRODUÇÃO DE SF_6



que resulta na reação final:



O UF_4 é também obtido a temperaturas inferiores a 300°C a partir dos óxidos, UO_2 e UO_3 .

Para obtenção do UF_6 , deve-se utilizar um forno vertical. A temperaturas inferiores ao desproporcionamento do UO_3 em U_3O_8 e O_2 , a reação pode ser representada pela equação:



Este processo apresenta muitas vantagens. A produção direta de UF_6 a partir dos óxidos, a facilidade de aquisição do fluoretante no mercado, a simplicidade das instalações, devido às características do SF_6 , que minimizam os sérios problemas de corrosão dos equipamentos são algumas das vantagens. Deve-se considerar que o custo do SF_6 é bastante elevado, pois ele é produzido a partir do flúor.

3.4 Considerações Termodinâmicas

Para se iniciar o estudo de um processo químico deve-se primeiramente verificar a viabilidade termodinâmica das

reações.

As equações fundamentais da Termodinâmica com aplicação no estudo da possibilidade das reações são bastante conhecidas [43].

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T C_p dT \quad (3.18)$$

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3.19)$$

$$G_T = H_T - TS_T \quad (3.20)$$

onde H, S, G e C_p são a entalpia, a entropia, a energia livre de Gibbs e a capacidade calorífica isobárica por mol de uma substância, sendo a temperatura T em kelvins.

De acordo com a terceira lei da Termodinâmica [43].

$$S_{298} = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT \quad (3.21)$$

H₂₉₈ é zero para os elementos em estado de equilíbrio a 25°C, e para os compostos o seu valor é igual ao calor de formação destes a partir dos elementos, calculados à temperatura ambiente.

Para uma reação, os valores correspondentes a entalpia, entropia e energia livre são ΔH, ΔS e ΔG.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{(produtos)}} - \sum \Delta H_{\text{(reagentes)}} \quad (3.22)$$

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (3.23)$$

$$\Delta S = S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3.24)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.25)$$

Considerando a reação 3.26 representada pela equação



$$C_{pA} = \alpha_A + \beta_A T + \gamma_A T^2; \quad C_{pR} = \alpha_R + \beta_R T + \gamma_R T^2 \quad ;$$

$$C_{pS} = \alpha_S + \beta_S T + \gamma_S T^2; \quad \Delta C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 \quad ;$$

$$\Delta\alpha = r\alpha_R + s\alpha_S - a\alpha_A; \quad \Delta\beta = r\beta_R + s\beta_S - a\beta_A \quad ;$$

$$\Delta\gamma = r\gamma_R + s\gamma_S - a\gamma_A$$

Pode-se também calcular a constante de equilíbrio K , a partir da energia livre padrão ΔG° , dos materiais reagentes [42].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3.27)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura em kelvins, em que ocorre a reação.

Para a equação 3.26 a variação da energia livre padrão ΔG° para esta reação será

$$\Delta G^\circ = rG_R^\circ + sG_S^\circ - aG_A^\circ$$

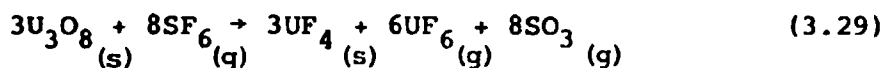
Desse modo, pode-se calcular o valor da constante de equilíbrio.

Para o cálculo do ΔG de uma reação é necessário conhecer a variação de C_p com a temperatura de cada uma das substâncias envolvidas e também a faixa de temperatura em que a equa-

ção de Cp se aplica.

Um exemplo do cálculo de ΔG e ΔH para uma reação será mostrado a seguir.

Cálculo de ΔG e ΔH da reação de fluoretação, a 673K (400°C)



Deve-se inicialmente conhecer os valores de ΔH° , ΔS° e Cp das substâncias envolvidas (Tabela 3.3).

O ΔH_R^{673} e o ΔG_R^{673} da reação serão:

$$\begin{aligned} \Delta H_R^{673} &= 3\Delta H_{\text{UF}_4}^{673} + 6\Delta H_{\text{UF}_6}^{673} + 8\Delta H_{\text{SO}_3}^{673} - 3\Delta H_{\text{U}_3\text{O}_8}^{673} - \\ &\quad - 8\Delta H_{\text{SF}_6}^{673} \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_R^{673} &= 3\Delta G_{\text{UF}_4}^{673} + 6\Delta G_{\text{UF}_6}^{673} + 8\Delta G_{\text{SO}_3}^{673} - 3\Delta G_{\text{U}_3\text{O}_8}^{673} - \\ &\quad - 8\Delta G_{\text{SF}_6}^{673} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Cada termo envolvido deve ser calculado conforme as equações 3.23, 3.24 e 3.25.

Como exemplo, será detalhado o cálculo de $\Delta H_{\text{SF}_6}^{673}$, $\Delta S_{\text{SF}_6}^{673}$ e $\Delta G_{\text{SF}_6}^{673}$.

$$\Delta H_{\text{SF}_6}^{673} = \Delta H_{\text{SF}_6}^{298} + \int_{298}^{673} \text{CpdT} \quad (3.32)$$

Tabela 3.3 - Constantes termodinâmicas tabeladas

SUBSTÂNCIA	ΔH° (298K) (kcal/mol)	S° (298K) cal/(mol·K)	C_p cal/(mol·K)	REFE REN CIA
U_3O_8 (s)	-854,0	67,5	$67,5 + 8,83 \times 10^{-3}T - 11,94 \times 10^5 T^{-2}$	[43]
SF_6 (g)	-289,0	70,0	$31,89 + 4,20 \times 10^{-3}T - 9,01 \times 10^5 T^{-2}$	[44]
UF_6 (g)	-511,0	54,4	$35,61 + 2,02 \times 10^{-3}T - 4,63 \times 10^5 T^{-2}$	[44]
UF_4 (s)	-453,0	36,3	$25,7 + 7,00 \times 10^{-3}T - 0,06 \times 10^5 T^{-2}$	[41]
SO_3 (g)	-94,4	61,2	$13,7 + 6,42 \times 10^{-3}T - 3,12 \times 10^5 T^{-2}$	[41]

$$\begin{aligned}
\int_{298}^{673} C_p dT &= \int_{298}^{673} [31,89 + 4,20 \times 10^{-3} T - \\
&\quad - 9,01 \times 10^5 T^{-2}] dT = \\
&= [31,89T + \frac{4,20 \times 10^{-3}}{2} T^2 + \\
&\quad + 9,01 \times 10^5 T^{-1}]_{298}^{673} \\
&= 31,89(673 - 298) + 2,10 \times 10^{-3} (673^2 - 298^2) + \\
&\quad + 9,01 \times 10^5 \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{298} \right)
\end{aligned}$$

$$\int_{298}^{673} C_p dT = 11,0 \quad \text{kcal/mol} \quad (46,0 \text{ kJ/mol}) \quad (3.33)$$

Substituindo em 3.32 o valor tabelado de $\Delta H_{SF_6}^{298}$ e o valor encontrado em 3.33, obtém-se:

$$\begin{aligned}
\Delta H_{SF_6}^{673} &= -289,0 + 11,0 = 278,0 \quad \text{kcal/mol} \\
&\quad (-1.163 \quad \text{kJ/mol}) \quad (3.34)
\end{aligned}$$

De acordo com a equação 3.24:

$$\Delta S_{SF_6}^{673} = S_{SF_6}^{298} + \int_{298}^{673} \frac{C_p}{T} dT \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned}
 \int_{298}^{673} \frac{C_p}{T} dT &= \int_{298}^{673} \left[\frac{31,89}{T} + 4,20 \times 10^{-3} - \right. \\
 &\quad \left. - 9,01 \times 10^5 T^{-3} \right] dT \quad (3.36) \\
 &= [31,89 \ln T + 4,20 \times 10^{-3} T + \\
 &\quad + \frac{9,01 \times 10^5 T^{-2}}{2}] \Big|_{298}^{673}
 \end{aligned}$$

$$\int_{298}^{673} \frac{C_p}{T} dT = 23,5 \text{ cal (mol} \cdot \text{K)} \quad (98,4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)})$$

Substituindo em 3.35, o valor de $S_{SF_6}^{298}$ (Tabela 3.3) e o valor encontrado na equação 3.36

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{SF_6}^{673} &= 70,0 + 23,5 = 93,5 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)} = \\
 &= (392 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}) \quad (3.37)
 \end{aligned}$$

Conforme a equação 3.25

$$\Delta G_{SF_6}^{673} = \Delta H_{SF_6}^{673} - T \Delta S_{SF_6}^{673}$$

Então

$$\Delta G_{SF_6}^{673} = [-278,0 \times 10^3 - 673(93,5)] \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{SF_6}^{673} = -341 \text{ kcal/mol } (-1,43 \text{ MJ/mol})$$

Todos estes cálculos devem ser feitos para as diversas substâncias da reação. Para simplificar, serão transcritos na Tabela 3.4 apenas os resultados desses cálculos.

Substituindo os valores calculados nas equações 3.30 e 3.31, determina-se ΔH e ΔG da reação a 673K.

$$\Delta H_R^{673} = [3(-1.850) + 6(-2.085) + 8(-371)] - \\ - 3(-3.472) - 8(-1.163) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_R^{673} = -1,31 \text{ MJ/mol}$$

$$\Delta G_R^{673} = [3(-2.019) + 6(-2.316) + 8(-578)] - \\ - 3(-3.811) - 8(-1.427) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_R^{673} = -1,73 \text{ MJ/mol}$$

A reação 3.29 é exotérmica, isto é, há liberação de calor, quando a reação ocorre. A constante de equilíbrio K deverá ser maior que 1 (a concentração dos produtos deverá ser maior que a concentração dos reagentes) para que o valor de ΔG seja negativo (-1,73 MJ/mol). Portanto, pelos cálculos termodinâmicos é possível que a reação ocorra nesta temperatura.

No estudo de viabilidade da produção de fluoretos de urânio a partir do SF_6 foram feitos os cálculos de ΔG , ΔH e ΔS das reações envolvidas no processo em diferentes temperaturas.

As constantes termodinâmicas estão nas Tabelas 3.3 e 3.5.

Tabela 3.4 - Resultados dos cálculos de ΔH , ΔG e ΔS dos compostos a 673K

COMPOSTO	ΔH^{673} (kJ/mol)	ΔG^{673} (kJ/mol)	ΔS^{673} (J/(mol·K))
U ₃ O ₈ (s)	-3.472	-3.811	504
SF ₆ (g)	-1.163	-1.427	391
UF ₄ (s)	-1.850	-2.019	250
UF ₆ (g)	-2.085	-2.316	343
SO ₃ (g)	-371	-578	307

Tabela 3.5 - Constantes termodinâmicas tabeladas

SUBSTÂNCIA	ΔH° (298K) (kcal/mol)	S° (298K) cal/(mol·K)	C_p cal/(mol·K)	REFERÊNCIA
UO ₃ (s)	-294,0	23,6	$22,09 + 2,54 \times 10^{-3}T - 2,97 \times 10^5 T^{-2}$	[41]
UO ₂ (s)	-259,0	18,6	$19,2 + 1,62 \times 10^{-3}T - 3,96 \times 10^5 T^{-2}$	[43]
UO ₂ F ₂ (s)	-399,0	32,4	$24,88 + 10,65 \times 10^{-3}T - 2,48 \times 10^5 T^{-2}$	[43]
O ₂ (g)	0,0	49,0	$7,16 + 1,00 \times 10^{-3}T - 0,4 \times 10^5 T^{-2}$	[44]
SO ₂ (g)	-71,0	59,2	$10,38 + 2,54 \times 10^{-3}T - 1,42 \times 10^5 T^{-2}$	[41]
SOF ₂ (g)	-113,0	66,6	$13,85 + 6,89 \times 10^{-3}T - 2,07 \times 10^5 T^{-2}$	[45]
SO ₂ F ₂ (g)	-205,0	68,9	$19,12 + 5,52 \times 10^{-3}T - 4,32 \times 10^5 T^{-2}$	[45]

As Figuras 3.2 a 3.6 mostram a variação de ΔG com a temperatura para várias reações com SF_6 , sendo a maioria delas termodinamicamente possíveis.

Na Figura 3.6 pode-se verificar a inviabilidade termodinâmica da fluoretação com SF_6 do UF_4 , semelhante ao processo que utiliza o tetrafluoreto de enxofre [8].

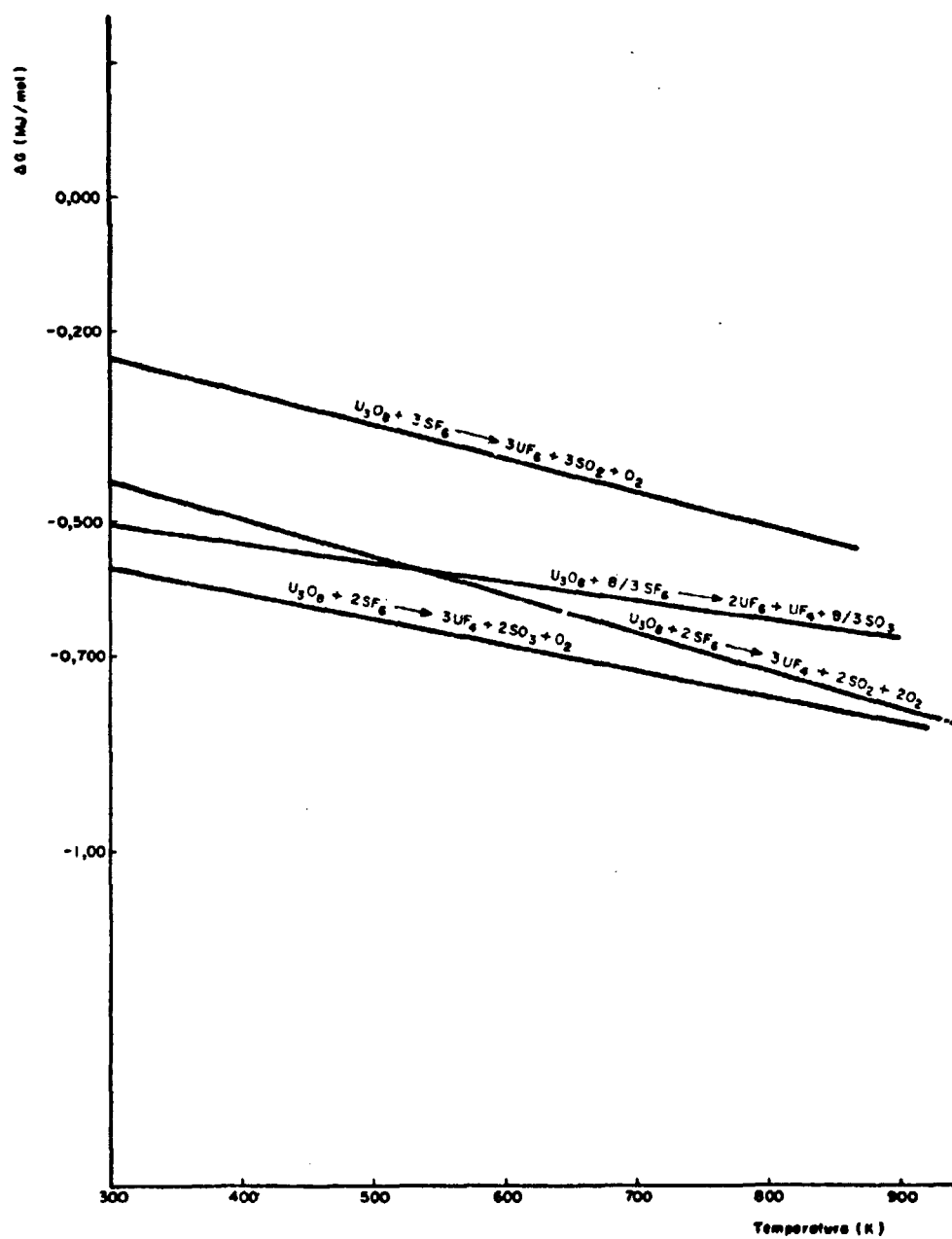


FIGURA 3.2
VARIACÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA

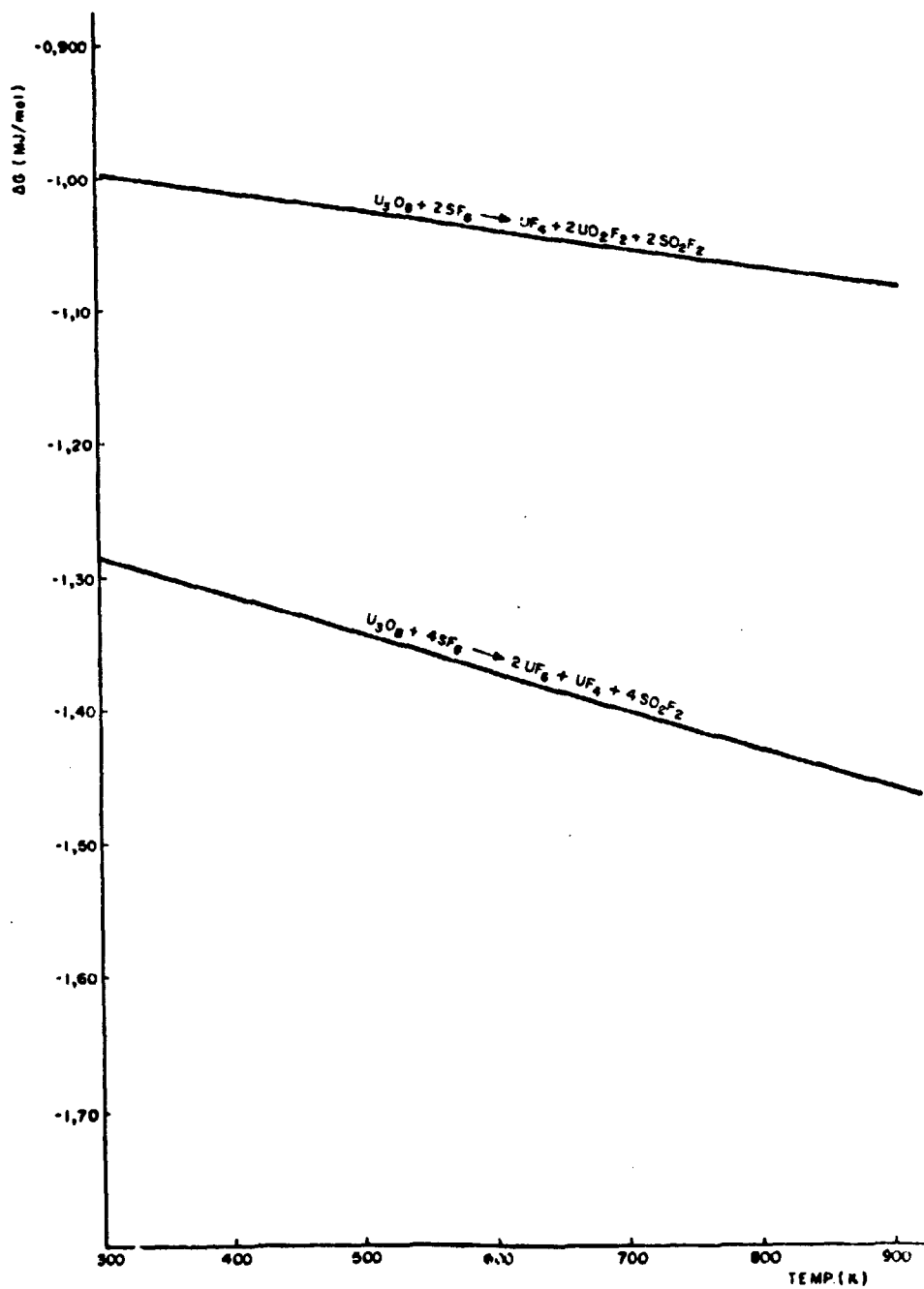


FIGURA 3.3
VARIACÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA

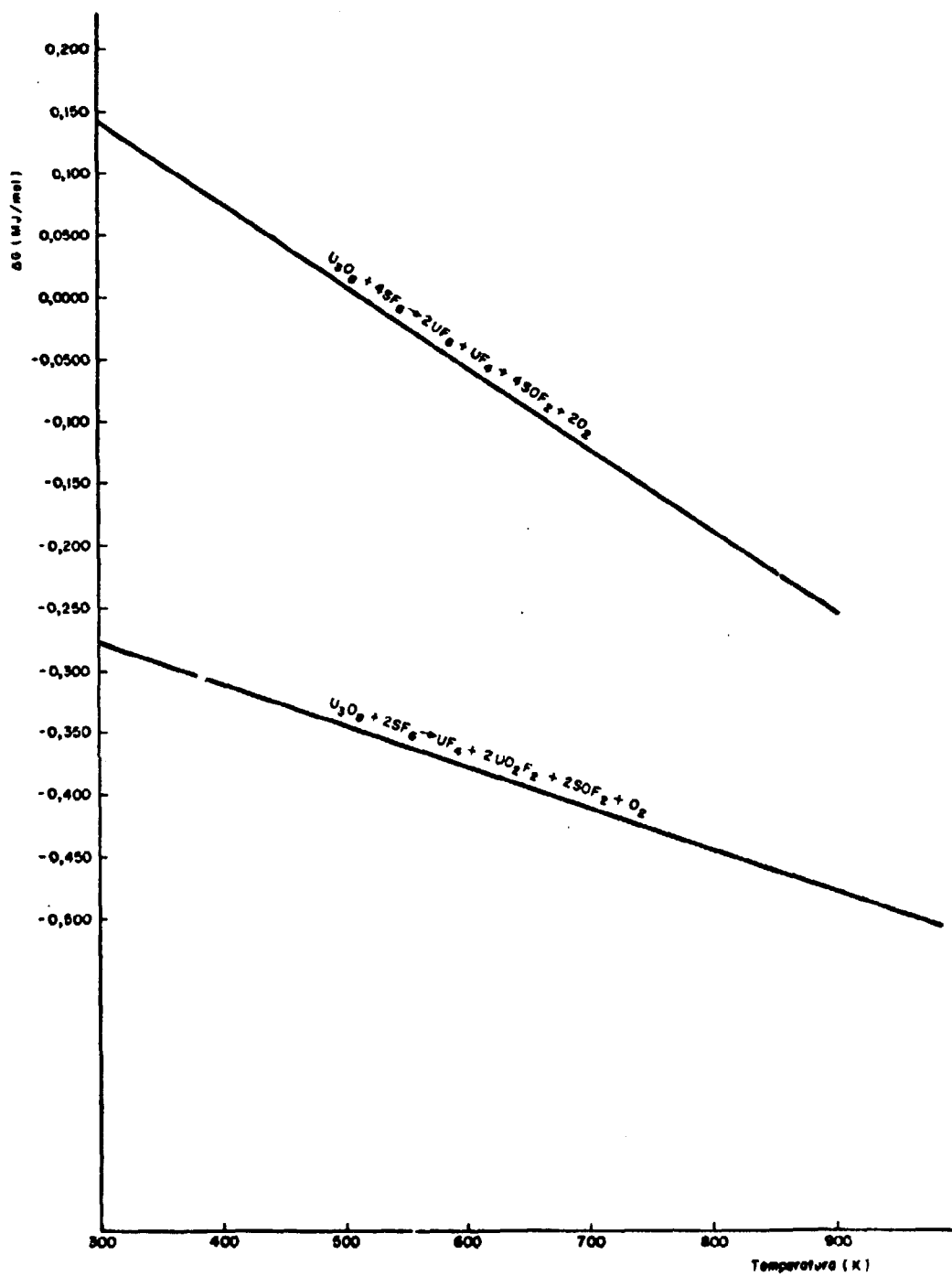


FIGURA 3.4
VARIACÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA

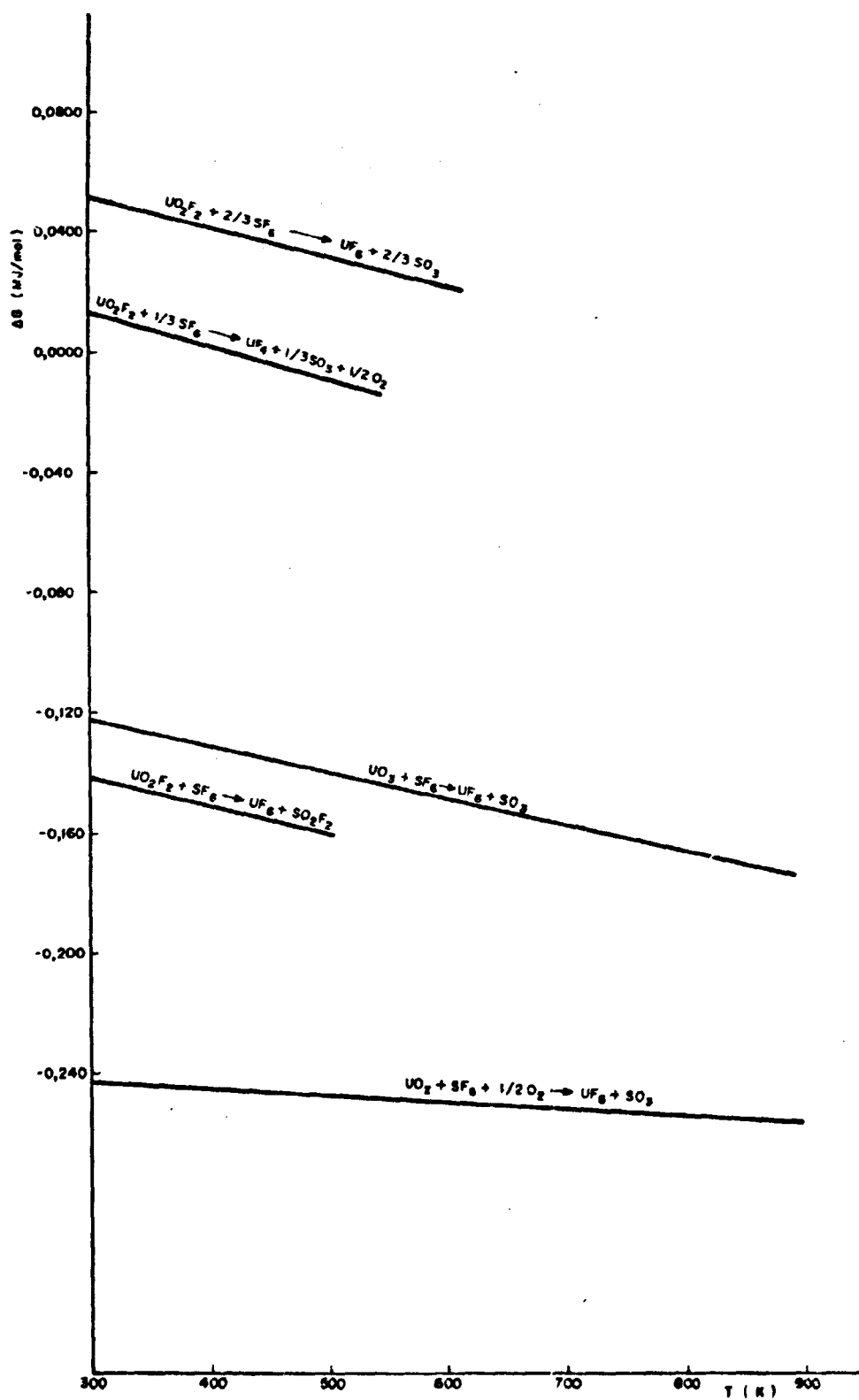


FIGURA 3.5
VARIAÇÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA

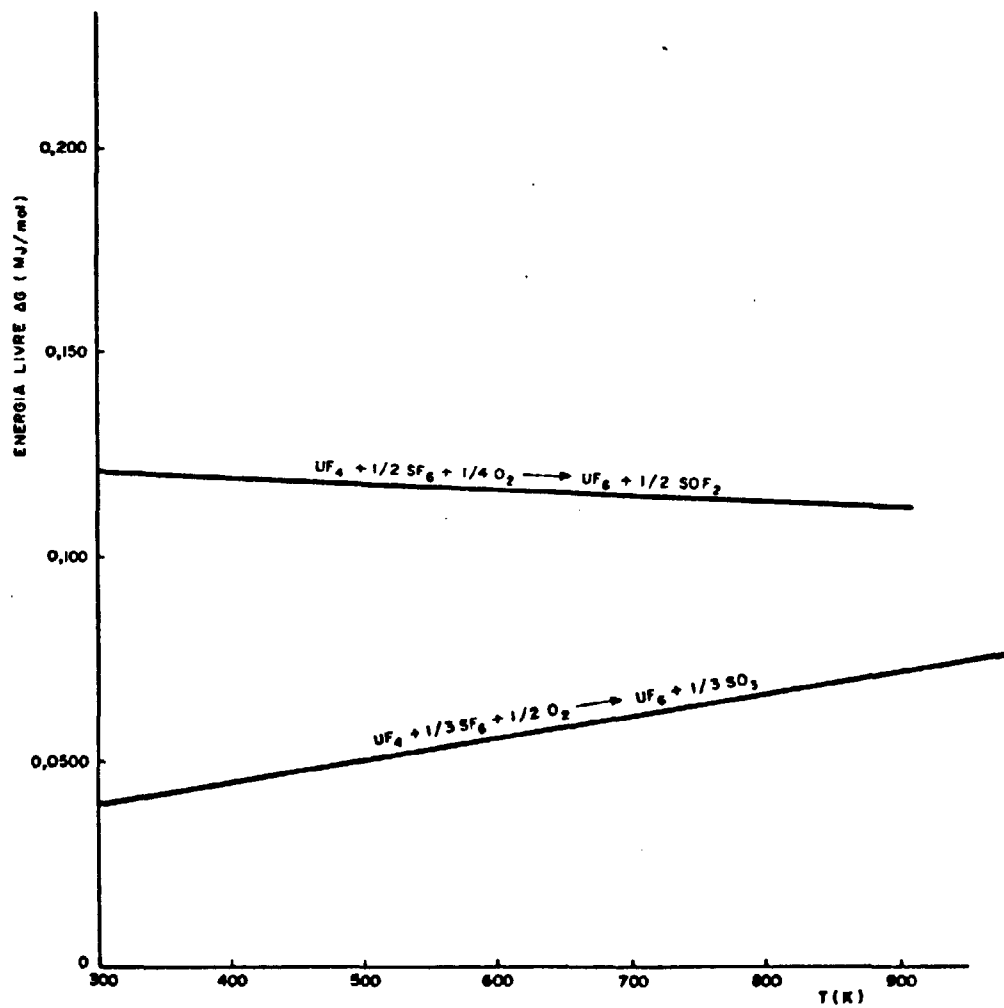


FIGURA 3.6
VARIACÃO DE ΔG COM A TEMPERATURA

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Introdução

Concluídos os cálculos termodinâmicos de reações do SF_6 com óxidos de urânio, que se mostraram bastante favoráveis à formação de fluoretos, decidiu-se iniciar o estudo experimental pela fluoretação do U_3O_8 .

Este óxido é bastante estável, pode ser obtido pela calcinação do DUA ou sais de uranila, e quando fluoretado produz mistura de compostos de urânio tetra e hexavalente.

O UF_4 , um dos produtos prováveis da fluoretação do U_3O_8 , é também estável com ponto de fusão de $969^\circ C$ [8] e tem coloração verde bem característica.

Os produtos hexavalentes, possíveis de serem formados na reação, são o UO_2F_2 e o UF_6 . O primeiro é um sólido amarelo pálido, estável até $300^\circ C$, e indesejável ao processo. Segundo Harrington e Ruehle os produtos prováveis de sua decomposição são o UF_6 e o U_3O_8 [5]: O hexafluoreto de urânio é muito denso, volátil e qualquer traço de vapor o decompõe a UO_2F_2 e HF. Ele deve, portanto, ser manuseado em recipientes resistentes, herméticos e não deve estar em contato com o ar atmosférico. Existem dificuldades para armazená-lo e identificá-lo; assim, a maioria dos processos de produção de UF_6 exigem instalações bem sofisticadas.

Nas experiências realizadas confirmou-se a formação do UF_4 , mas não se conseguiu identificar o UF_6 . Algumas modifica

ções poderão ser feitas no equipamento para comprovação da formação do hexafluoreto de urânio.

4.2 Experimentos Preliminares

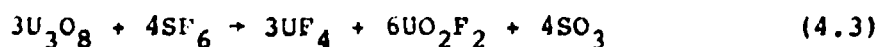
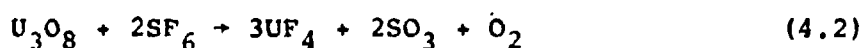
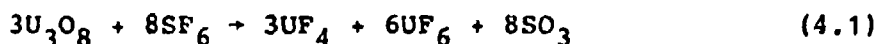
Alguns testes foram feitos para se verificar a formação do UF_4 . Utilizou-se 1,000 g de U_3O_8 , reagente Merck, em uma experiência realizada no equipamento mostrado na Figura 4.3. A Tabela 4.1 apresenta a análise do reagente sólido.

A temperatura do forno foi controlada em $400^{\circ}C$ e durante 3 h passou-se o SF_6 . Porque o contato entre o sólido e o gás ficou limitado no reator de leito fixo, trabalhou-se com algum excesso do gás, sem preocupação rigorosa com o consumo de SF_6 .

O produto obtido nessa experiência, de coloração esverdeada foi analisado por espectrografia e difratometria de raios X, que revelaram, respectivamente, a presença de urânio como elemento principal e de tetrafluoreto de urânio (Figuras 4.1 e 4.2).

A água destilada, contida no frasco coletor na saída do forno, tornou-se bastante ácida, indicativo da presença do SO_3 .

Provavelmente ocorreu uma das seguintes reações, cujos cálculos termodinâmicos foram bastante favoráveis



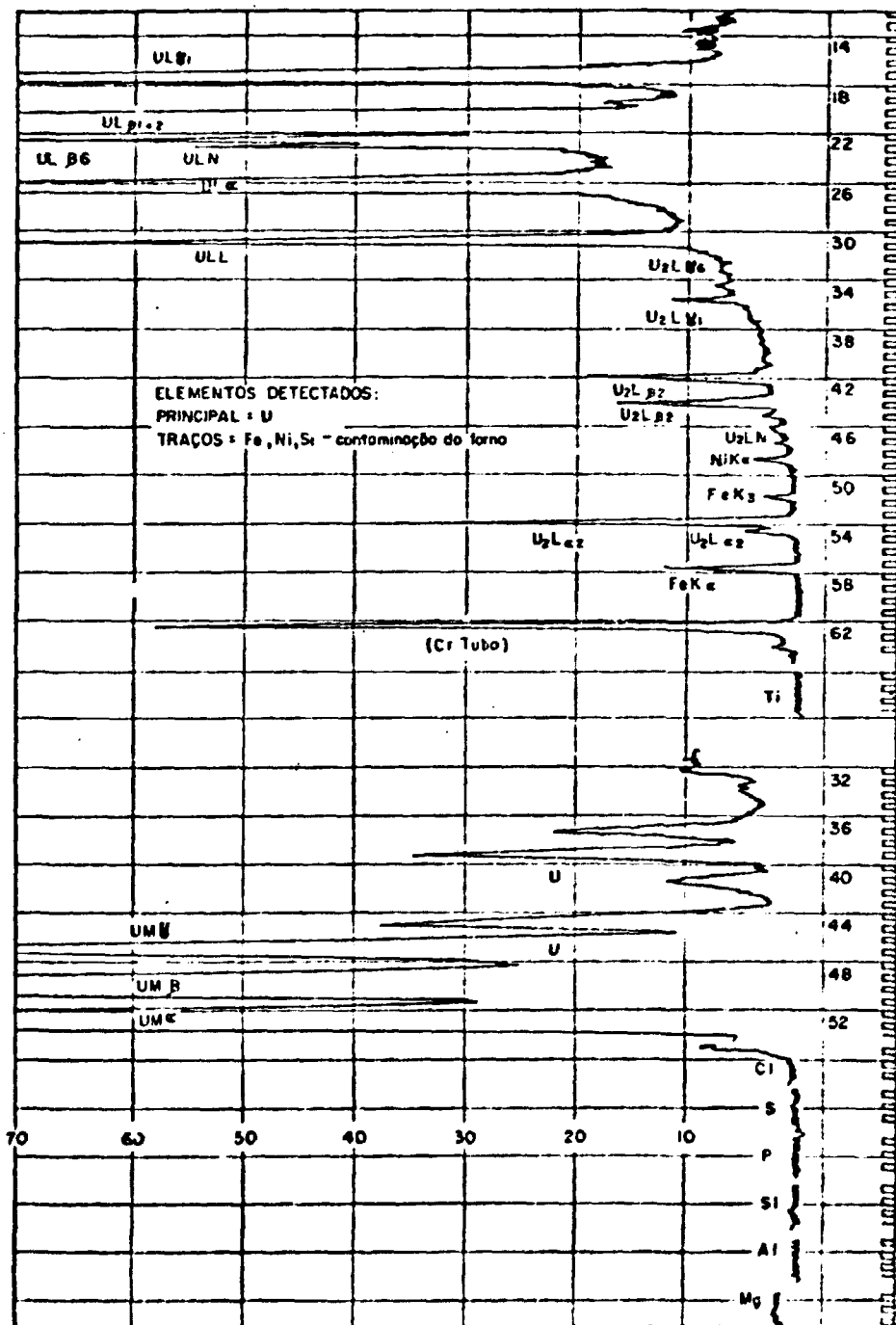


FIGURA 4.1
 ESPECTROGRAFIA DE RAIOS X

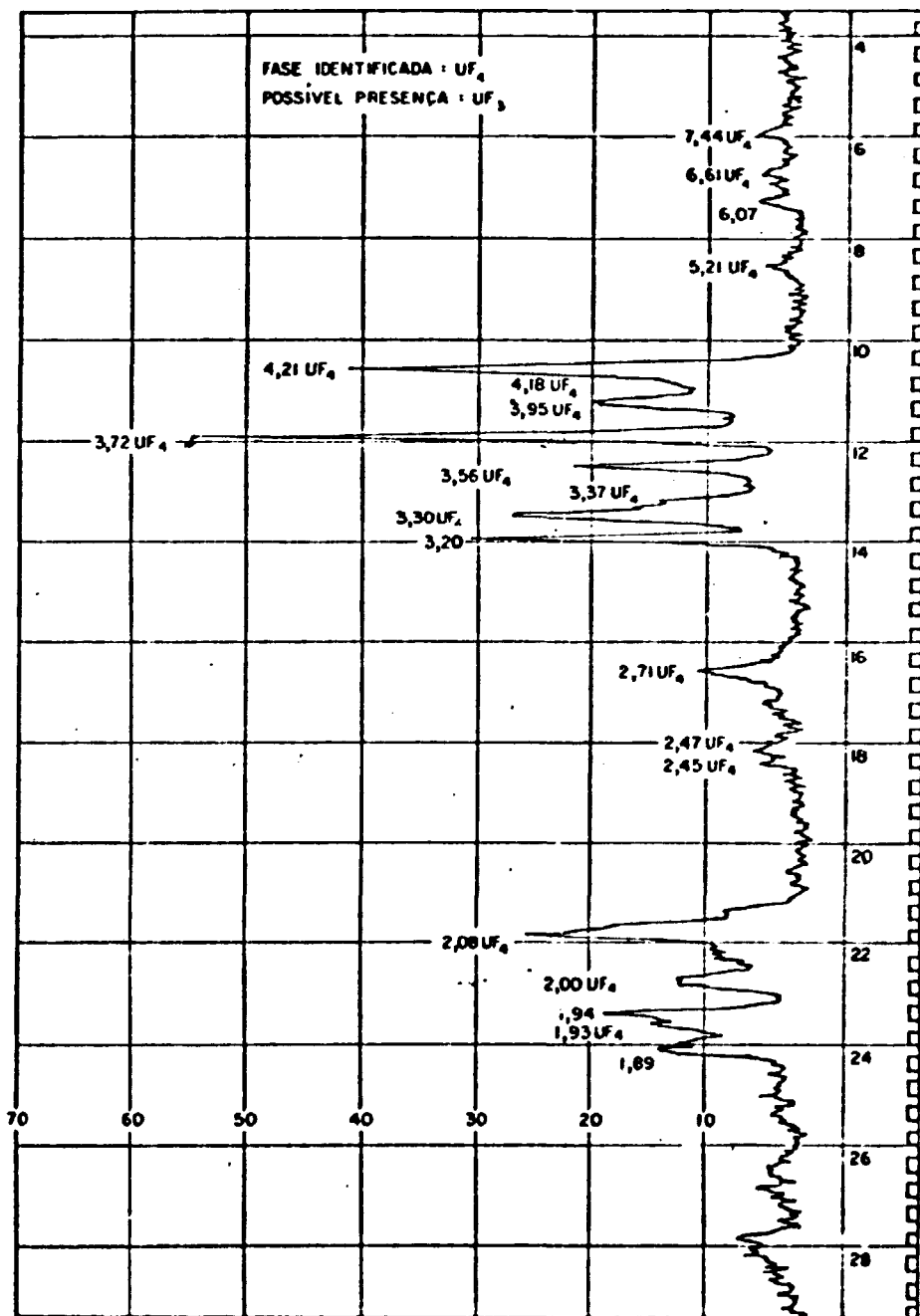


FIGURA 4.2
 COMPROVAÇÃO DA FORMAÇÃO DE UF_4 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Tabela 4.1 - Análise do U_3O_8 -Merck (relativo ao urânio)

ELEMENTO	EM %
Gadolínio	5×10^{-6}
Boro	1×10^{-5}
Cádmio	1×10^{-5}
Lítio	1×10^{-5}
Cobalto	5×10^{-4}
Prata	1×10^{-4}
Manganês	$1,5 \times 10^{-3}$
Vanádio	1×10^{-3}
Níquel	8×10^{-4}
Cobre	5×10^{-4}
Cromo	8×10^{-4}
Ferro	4×10^{-3}
Molibdênio	5×10^{-4}
Alumínio	$2,5 \times 10^{-3}$
Fósforo	5×10^{-3}
Silício	5×10^{-3}

4.3 Descrição do Equipamento

Os trabalhos iniciais de fluoretação do U_3O_8 com SF_6 foram feitos em um equipamento bem simples (Figuras 4.3 e 4.4).

Consiste de um reator (tubo de aço inoxidável 316) (Figura 4.5) de diâmetro interno igual a 24,2 mm, parede de 1,8 mm e comprimento de 155 mm). Em uma das extremidades foi feita a soldagem de uma peça cônica, conectada à tubulação também de aço inoxidável 316 com diâmetro de 10,2 mm e parede de 1,5 mm.

O tubo é flangeado na outra extremidade. O diâmetro dos flanges é de 56 mm e sua espessura é de 2,5 mm. O flange externo é conectado à tubulação de entrada de gases e aos termopares. Entre os dois flanges há uma gaxeta de cobre, para permitir melhor vedação, sendo este conjunto fixado em seis pontos, dispostos de modo hexagonal, pelo sistema porca-parafuso (Figura 4.5-corte AA).

O reator é aquecido em um forno elétrico, marca Lindberg, bipartido, de 0,8 kW de potência. Na região central do forno, no interior do reator, fica a navícula de tela de aço inoxidável forrada com papel de alumínio, onde é colocado o sólido. A temperatura do forno é controlada por um termopar de Ferro-Constantan, ligado a um pirômetro, marca Hartmann & Braun, com controlador automático.

Nos primeiros testes, o gás reagente era preaquecido em um forno, marca Lavoisier, bipartido, com potência de 2,4 kW, havendo entre os dois fornos um isolamento de lã de vidro coberto por uma chapa de alumínio.

Verificou-se, experimentalmente, que trabalhando com

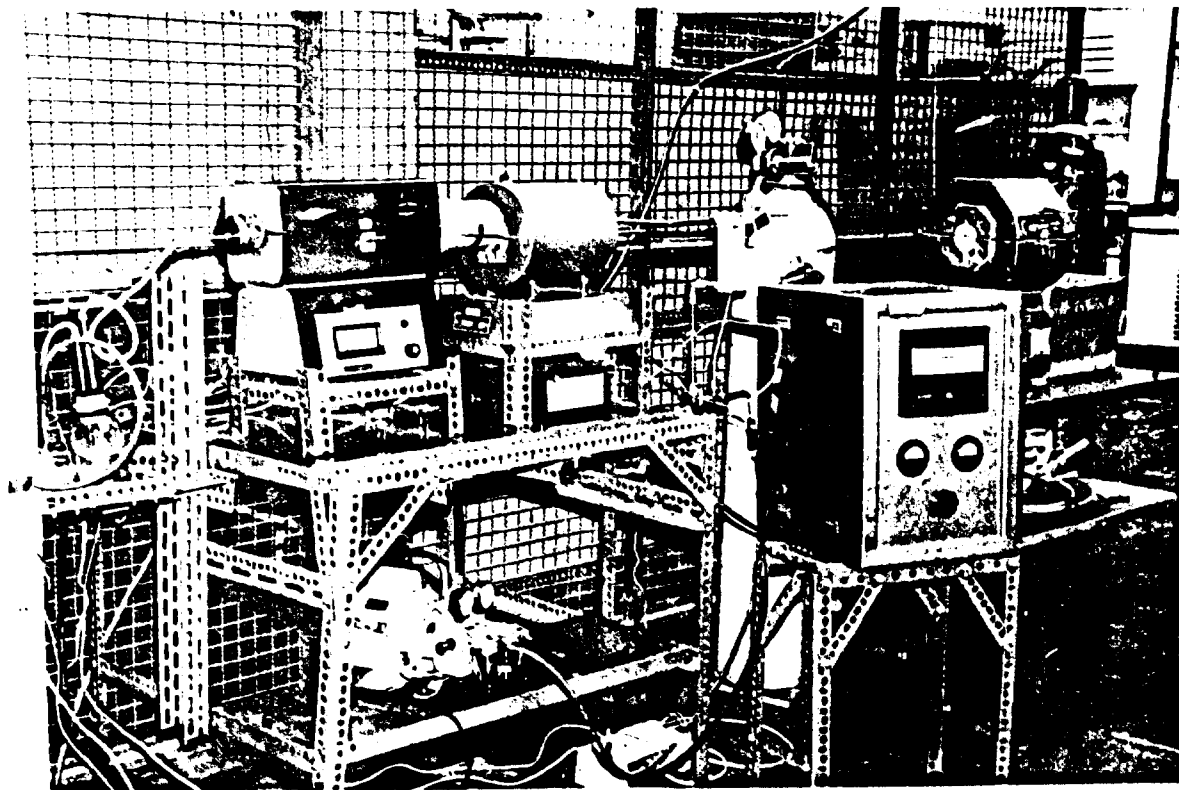


FIGURA 4.3

ASPECTO DA INSTALAÇÃO DE FLUORETAÇÃO DE ÓXIDOS DE URÂNIO COM SF_6

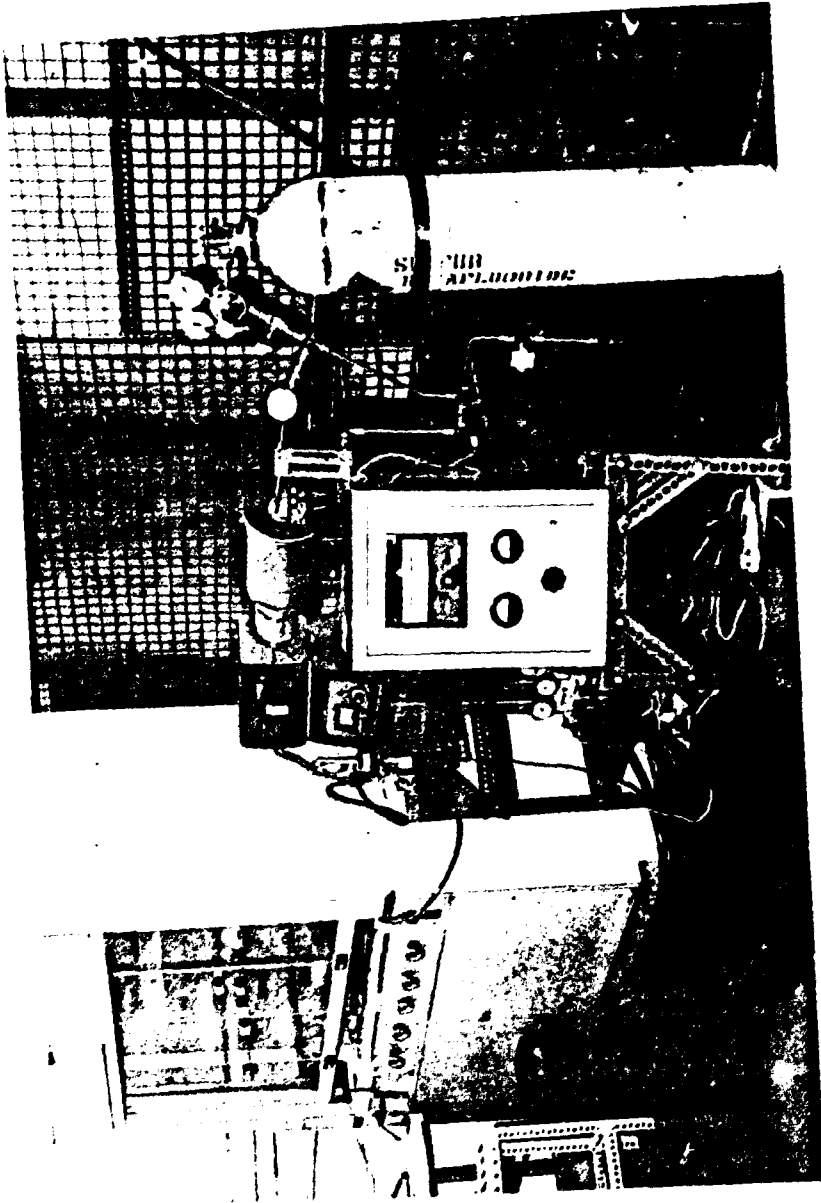
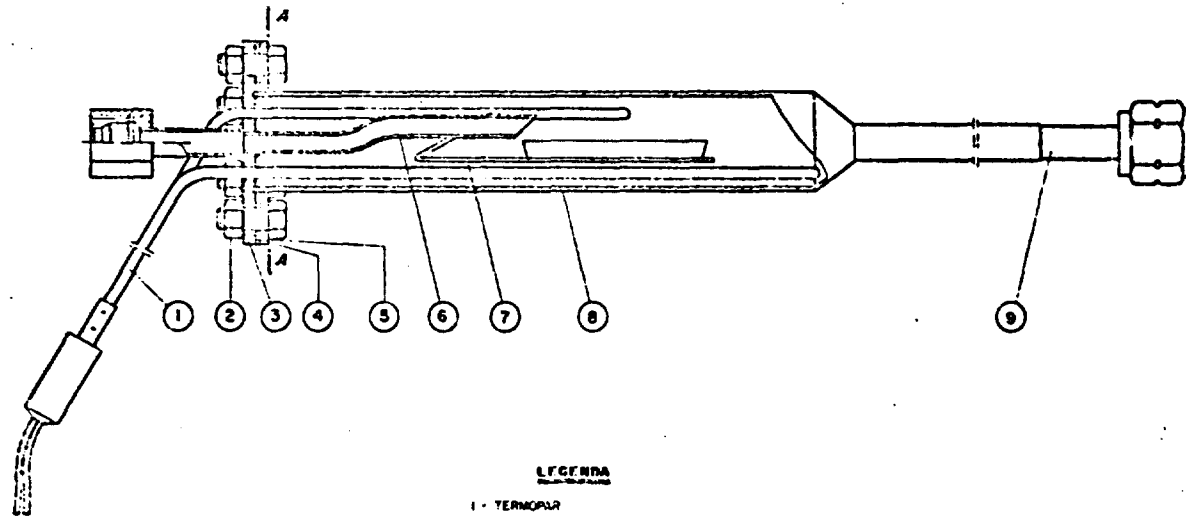
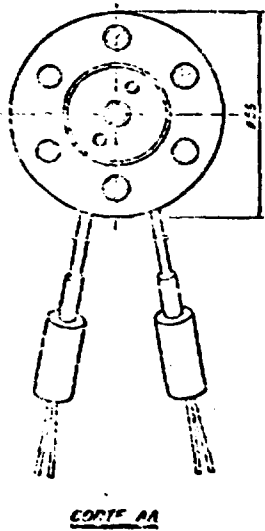


FIGURA 4.4
INSTALAÇÃO DE FLUORETAÇÃO DE ÓXIDOS DE URÂNIO COM SF₆



LEGENDA

- 1 - TERMOPAR
- 2 - SISTEMA PC CA - PARAFUSO
- 3 - FLANGE
- 4 - GAXETA DE COBRE
- 5 - FLANGE
- 6 - TUBO CONDUTOR DE GÁS
- 7 - SUPORTE DA NAVÍCULA
- 8 - CAMISA
- 9 - TUBO DE SAÍDA

FIGURA 4.5
REATOR DE FLUORETAÇÃO

uma vazão aproximadamente igual a 4 dm³/h era desnecessário o preaquecimento do gás. Também decidiu-se pela utilização do nitrogênio como gás de arraste e limpeza das tubulações.

A vazão do gás SF₆ foi mantida constante por meio de um rotâmetro marca Omel para vazões de 1 a 10 dm³/h. O mesmo rotâmetro foi usado para controlar a vazão de ar, usado inicialmente na limpeza do sistema, e para verificar a vedação.

Como o medidor de vazão operou fora das condições para as quais foi projetado, houve necessidade de calibrá-lo. Para os rotâmetros da marca Omel, esta correção é feita multiplicando a vazão lida pelos fatores F₁, F₂ e F₃, que correspondem às correções de pressão, temperatura e peso específico como mostram as equações 4.4, 4.5 e 4.6

$$F_1 = \sqrt{\frac{P_1 \text{ abs}}{P_0 \text{ abs}}} \quad (4.4)$$

sendo P₀ abs a pressão absoluta do gás nas condições de calibragem e P₁ abs a pressão absoluta do gás nas condições de serviço.

$$F_2 = \sqrt{\frac{T_0 \text{ abs}}{T_1 \text{ abs}}} \quad (4.5)$$

onde T₀ abs é a temperatura absoluta do gás nas condições de calibragem e T₁ abs a temperatura absoluta do gás nas condições de serviço.

$$F_3 = \sqrt{\frac{\gamma_0 \text{ c}}{\gamma_1 \text{ c}}} \quad (4.6)$$

onde $\gamma_0 \text{ c}$ é o peso específico do gás de calibragem (relativo

ao ar) e γ_1 o peso específico do gás de medição (relativo ao ar) nas condições normais.

A expressão final corrigida será:

$$Q_R = Q \cdot F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \quad (4.7)$$

Q = vazão lida no rotâmetro

Os cálculos para correção da vazão de SF_6 em rotâmetro Omel, especificado para ar, pressão $0,1 \text{ kg/cm}^2$ e temperatura de 21°C são apresentados a seguir:

Correção de pressão

$$F_1 = \sqrt{\frac{1,033}{1,133}} = 0,955$$

Correção de temperatura

A temperatura absoluta do gás nas condições de calibragem é igual à temperatura nas condições de serviço, portanto F_2 é igual a 1.

Correção do peso específico

$$F_3 = \sqrt{\frac{1}{6}} = 0,408$$

A vazão de SF_6 , Q_S , corrigida, será:

$$\begin{aligned} Q_S &= Q \cdot F_1 \cdot F_3 = (4 \cdot 0,955 \cdot 0,408) \text{ dm}^3/\text{h} = \\ &= 1,56 \text{ dm}^3/\text{h} \end{aligned}$$

Para o nitrogênio a vazão corrigida será:

$$Q_N = (4 \cdot 0,955 \cdot 1,017) \text{dm}^3/\text{h} = 3,88 \text{dm}^3/\text{h}$$

Na saída do forno foram colocados dois frascos, sendo o primeiro de segurança, para evitar o refluxo da água destilada contida no segundo frasco. O SF_6 em excesso e eventuais produtos gasosos da reação borbulhavam na água destilada e aqueles não absorvidos eram lançados em uma capela dotada de sistema de exaustão (Figura 4.6).

Com este equipamento foram feitos os testes para verificação da formação do UF_4 e também foram feitas algumas experiências variando a temperatura de fluoretação do U_3O_8 .

Houve necessidade de modificar o reator, pois a corrosão dos parafusos causava problemas operacionais na montagem e desmontagem do reator.

Fez-se um novo projeto do reator (Figura 4.7), que foi confeccionado pela Seção de Mecânica do Departamento de Apoio Técnico do CDTN.

Utilizou-se Inconel para confecção do reator.

Alterou-se o comprimento do reator de modo que a navícula de aço inoxidável pudesse ser colocada no centro do reator e o forno de preaquecimento foi retirado (Figura 4.8).

Instalou-se um cilindro de nitrogênio e os frascos coletores foram colocados dentro da capela, pois durante a reação notava-se forte cheiro, característico de substâncias contendo enxofre.

Alterou-se também o procedimento de limpeza da tubula

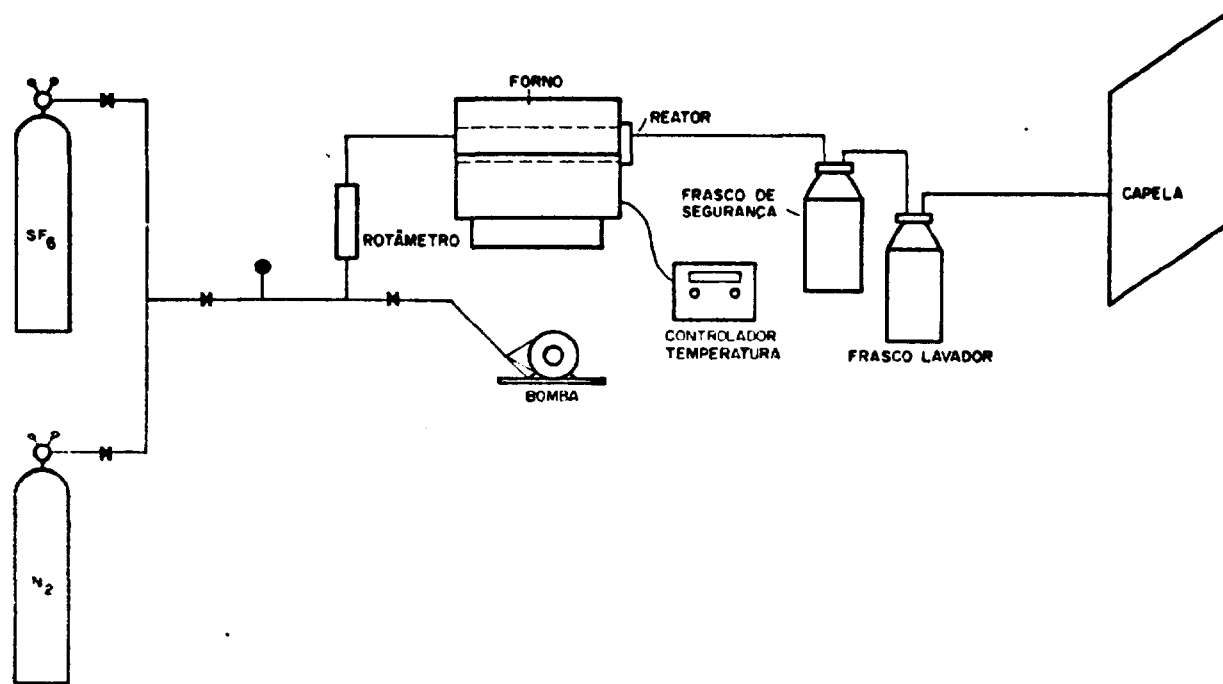
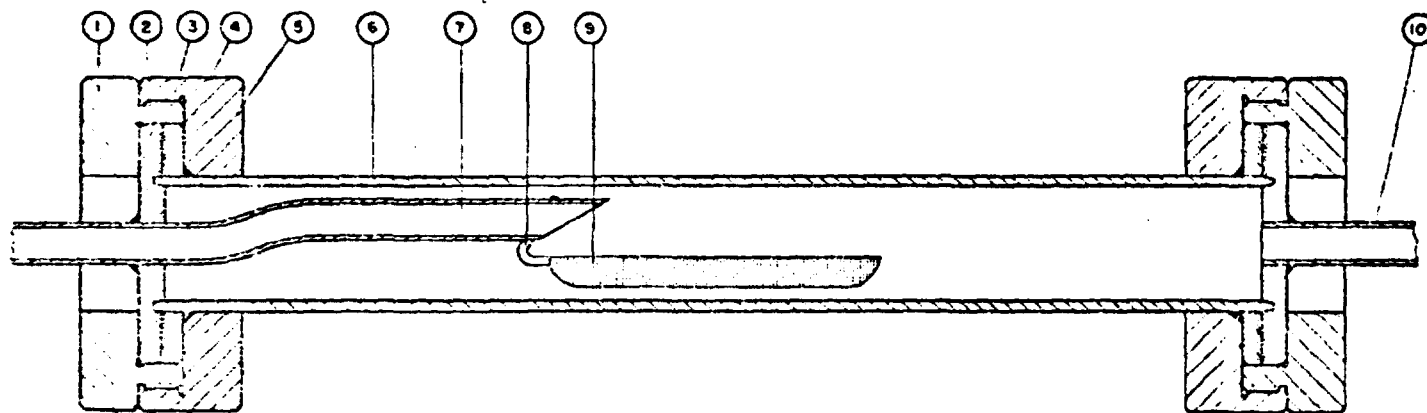


FIGURA 4.6
DIAGRAMA DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL



LEGENDA

Nº	DISCRIMINAÇÃO	MATERIAL	DIMENSÕES
1	ACOPLEAMENTO	AÇO INOXIDÁVEL	Ø 2 1/2" x 25 mm
2	FLANGE	" "	Ø 1 7/8" x 7 mm
3	ARRUELA DE VEDAÇÃO	COBRE RECOZIDO	Ø 1 7/8" x 0,3 mm
4	FLANGE	AÇO INOXIDÁVEL	Ø 1 7/8" x 7 mm
5	ACOPLEAMENTO	" "	Ø 2 1/2" x 25 mm
6	CAMISA	INCOHEL	Ø 1" x 27/32" x 400 mm
7	TUBO CONDUTOR DE GÁS	AÇO INOXIDÁVEL	Ø Ø : 1 mm
8	SUPORTE	" "	
9	RECIPIENTE PARA PÓ	" "	
10	TUBO DE SAÍDA	" "	Ø Ø : 1 mm

FIGURA 4.7
REATOR DE FLUORETAÇÃO MODIFICADO

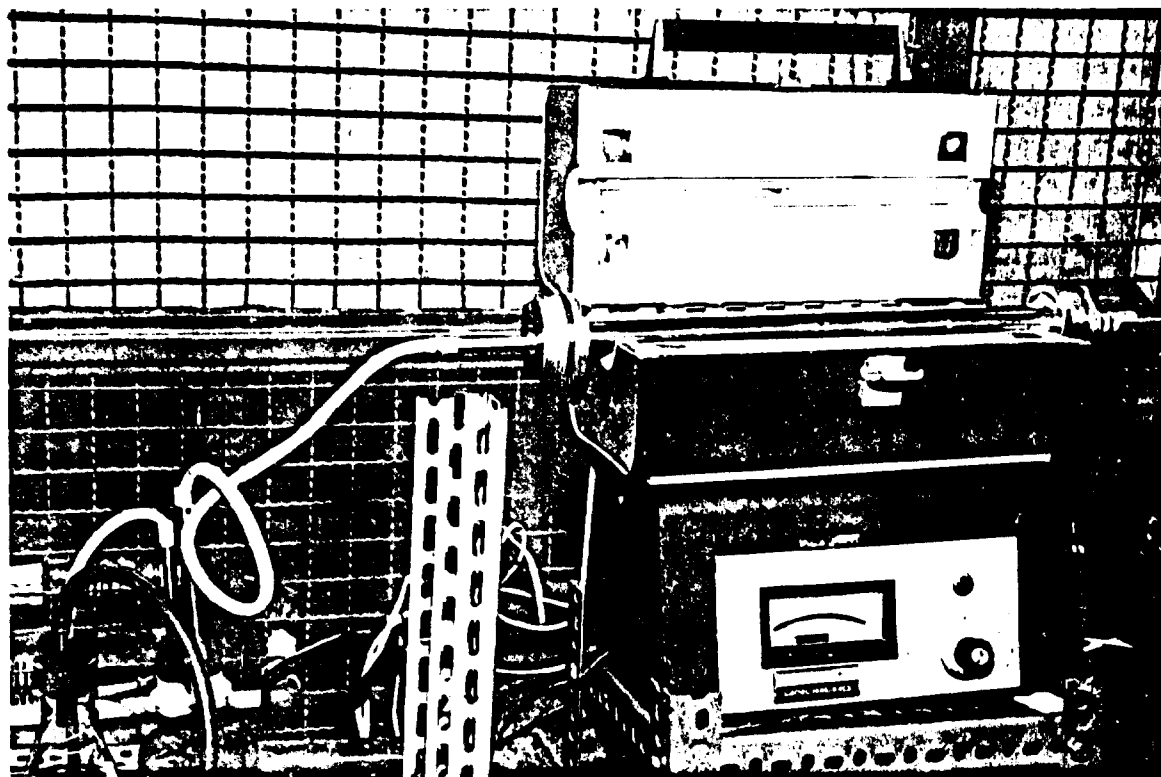


FIGURA 4.8

FORNO LINDBERG COM O TUBO REATOR

ção, passando nitrogênio por 2 h antes de se iniciar a reação e após o término desta. A função do nitrogênio é limpar a instalação e arrastar todo o gás reagente aprisionado no seu interior.

4.4.1 Influência da Temperatura na Fluoretação do U_3O_8

Para pesquisar a temperatura ótima de fluoretação do U_3O_8 com SF_6 realizou-se uma série de experiências envolvendo a pesagem de 1,000 g do óxido em uma navícula de papel de alumínio, previamente pesada, sendo este conjunto colocado na navícula de aço inoxidável e coberto com uma folha de papel de alumínio.

A seguir, instalava-se o reator, as conexões eram ajustadas e então, procedia-se a um teste de vazamentos com ar verificando-se, dessa maneira, a vedação da instalação.

Os fornos eram ligados antes de se iniciar a reação.

A vazão de SF_6 e o tempo de reação foram prefixados em $1,56 \text{ dm}^3/\text{h}$ e 1 h, respectivamente.

Mantendo-se constantes as outras condições experimentais, foram feitas reações nas temperaturas de 100°C , 200°C , 300°C , 400°C e 450°C .

Os fornos eram desligados depois de transcorrido o tempo de reação, a amostra era retirada após o resfriamento do reator e, então, enviada para análise quantitativa de urânio e flúor.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados das experiências

Tabela 4.2 - Resultados de análises - fluoretação do U_3O_8 com SF_6
Tempo: 1 h

EXP.	T(°C)	U (%) ⁽¹⁾	F (%) ⁽¹⁾
1	100	81,2	1,34
2	200	80,2	2,10
3	300	78,8	5,4
4	400	78,1	15,3
5	450	75,5	23,2

(1) Métodos empregados - potenciometria: urânio
volumetria : flúor

de fluoretação, cujos dados foram colocados em um gráfico (Figura 4.9).

Pode-se verificar que até 200°C a quantidade de flúor aumenta linearmente com a temperatura e a porcentagem de flúor atinge aproximadamente a 3% nesta temperatura.

Na faixa de 300 a 450°C, mantido o tempo de reação constante, pode-se notar que um pequeno acréscimo na temperatura provoca um aumento considerável na porcentagem de flúor. Obteve-se rendimento correspondente a aproximadamente 100% em peso de UF₄, quando as condições de operação foram 450°C e 1 h de reação. Desejava-se, a princípio verificar o rendimento da reação em UF₄, mas nessa etapa não se podia afirmar se a fluoretação do U₃O₈ com SF₆ levava apenas ao tetrafluoreto de urânio. Mesmo mantendo fixas as condições de operação, o tempo de resfriamento do forno variava, quando este era aquecido em diferentes temperaturas, ou seja, a 100°C o tempo de resfriamento do forno era menor que a 450°C, e neste período o gás reagente ainda permanecia em contato com o sólido, alterando os resultados analíticos.

4.4.2 Influência do Tempo de Reação na Fluoretação do U₃O₈

Realizou-se uma nova série de experiências, utilizando-se o mesmo reagente Merck, variando temperaturas e tempos de reação. Para isto foram feitas modificações no equipamento bastante afetado pela corrosão, e no procedimento de limpeza da instalação, tentando minimizar o tempo de contato do gás com o reagente sólido, após o tempo estabelecido para a reação.

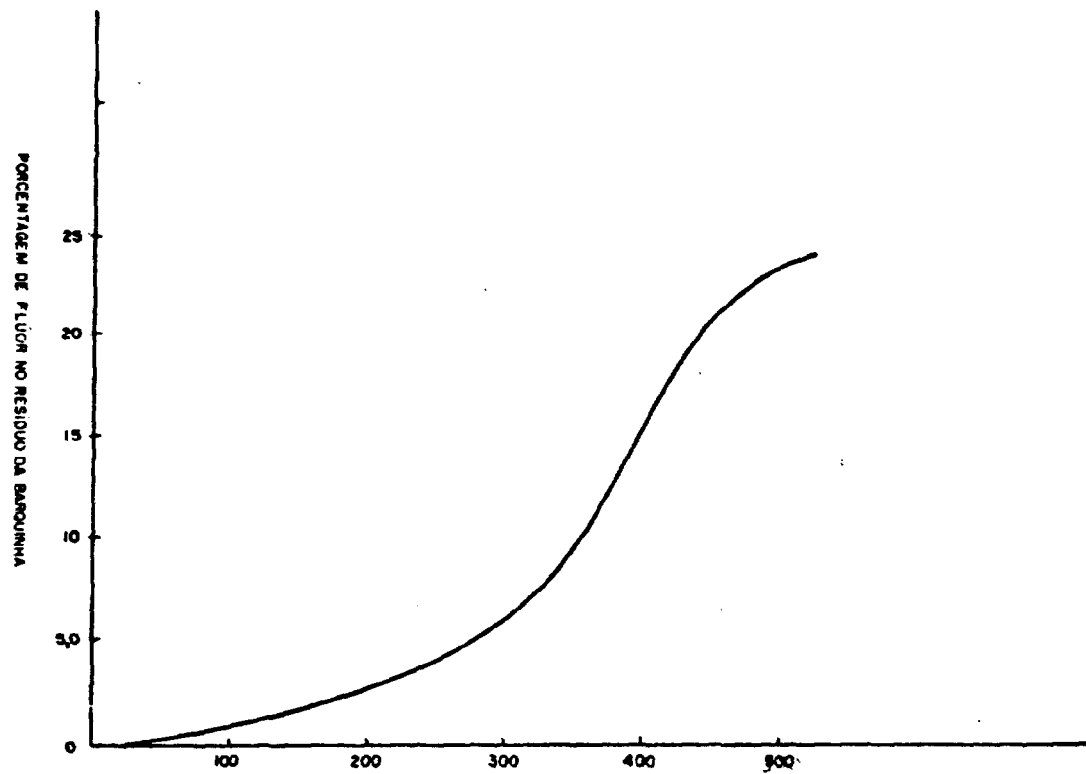


FIGURA 4.9
VARIACÃO DA QUANTIDADE DE FLÚOR (%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA
TEMPO DE REACÇÃO: 1h

Foram feitas experiências nas seguintes condições:

- a 350°C, de 1 a 5 h;
- a 400°C, de 1 a 4 h;
- a 450°C, de 15 min a 3 h.

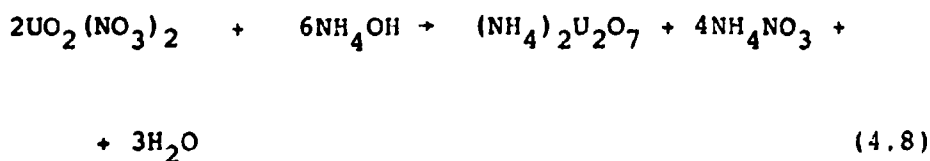
Houve preocupação em repetir o mesmo procedimento de pesagem do U_3O_8 , montagem, limpeza e desmontagem do reator.

Foi feita a análise quantitativa das amostras resultantes de cada experiência, para determinação de urânio e flúor, e por difração de raios X, para determinação dos compostos formados na reação.

Os dados das experiências realizadas e os resultados das análises são apresentados na Tabela 4.3.

Repetiu-se a mesma série de experiências, sendo o U_3O_8 preparado no laboratório, partindo-se do nitrato de uranila.

Para isto, colocou-se em um béquer 25 g de nitrato de uranila com um pouco de água destilada. A solução foi aquecida em uma chapa e adicionou-se lentamente hidróxido de amônio (NH_4OH) sob agitação constante até a precipitação completa do DUA (Eq. 4.8).



O precipitado foi filtrado, lavado e colocado para se

Tabela 4.3 - Resultados de análises quantitativa e por difração de raios X dos produtos obtidos pela fluoretação com SF₆ do U₃O₈-Merck

EXP. Nº	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	U (%) ⁽¹⁾	F (%) ⁽¹⁾	IDENTIFICAÇÃO DAS FASES
1	350	1,0	79,6	3,7	UO _{2,9}
2		2,0	79,2	3,6	UO _{2,9} , FNI ⁽²⁾
3		3,0	77,5	9,4	UO _{2,9} , FNI, UF ₄
4		4,0	78,2	9,4	UO _{2,9} , FNI, UF ₄
5		5,0	76,5	14,8	UO _{2,9} , FNI, UF ₄
6	400	1,0	(3)	(3)	UO _{2,9} , UO ₂ F ₂ , UF ₄
7		2,0	73,8	11,3	UO _{2,9} , UO ₂ F ₂ , UF ₄
8		3,0	74,0	16,0	UF ₄
9		3,5	73,6	22,0	UF ₄
10		4,0	68,9	21,0	UF ₄
11	450	0,25	73,7	23,0	UF ₄
12		0,50	72,7	21,0	UF ₄
13		1,0	74,9	23,0	UF ₄
14		2,0	74,8	22,0	UF ₄
15		3,0	75,0	23,0	UF ₄

(1) Métodos empregados - potenciometria: urânio
volumetria : flúor

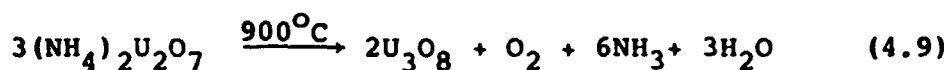
(2) FNI: fase não identificada

(3) Amostra insuficiente para análise quantitativa.

car em uma estufa a 150°C.

Para garantir que todo o urânio foi precipitado na forma de diuranato, adicionou-se NH₄OH à solução aquosa resultante da filtração.

O sólido foi transferido para um cadinho de porcelana e calcinado a 900°C.



A partir de 25 g de nitrato de uranila dever-se-ia obter 14 g de U₃O₈.

Obteve-se 12 g do produto, que a análise por fluorescência de raios X indicou a presença de urânio como principal constituinte e traços de ferro. A análise por difração identificou o composto U₃O₈.

As propriedades dos óxidos dependem fundamentalmente das características do reagente de partida [3, 48], do tipo de equipamento empregado, da temperatura de operação e do tempo de reação [4]. Segundo Ribas [48], para fluoretações a UF₄ a baixas temperaturas (450-500°C), o óxido proveniente do DUA dá bons resultados, não ocorrendo problemas de sinterização do fluoreto. Por esta razão foi feita a calcinação do DUA para o preparo do U₃O₈, usado para continuação do trabalho experimental.

A mesma série de experiências feitas com o U₃O₈ Merck foi repetida com U₃O₈-DUA. Foram mantidas as mesmas condições de vazão, pressão, temperaturas e tempos de reação.

As determinações de U-total foram feitas pelo método potenciométrico. Utiliza-se sulfato ferroso para redução do

U(VI) a U(IV) em uma solução de ácido fosfórico concentrado , contendo ácido sulfâmico. A determinação é concluída pela titulação do U(IV) com solução padrão de dicromato de potássio.

Para análise de flúor, foi feita a determinação volumétrica. Neste método, o flúor é separado como ácido fluossilícico, por destilação. Uma alíquota do destilado é titulada por uma solução padronizada de nitrato de tório.

Os resultados das experiências são apresentados na Tabela 4.4.

4.5 Resultados

Pode-se observar, consultando a Tabela 4.3, a formação do composto $UO_{2,9}$, identificado pela difração de raios X , cuja estrutura é semelhante ao U_3O_8 , segundo Katz & Rabinowitch [3]. A relação O/U está mais próxima ao UO_3 , mas este composto não poderia se formar durante a reação, pois não havia na instalação a condição de pressão exigida para a formação do trióxido àquela temperatura.

Portanto, o reagente gasoso SF_6 modifica a estrutura do U_3O_8 mesmo a temperaturas inferiores a $350^{\circ}C$ (Figura 4.9) . Deve aparecer inicialmente uma fase amorfa, contendo flúor , conforme resultado da fluoretação a $350^{\circ}C$ e 1 h (experiência 1), não identificada pela difração de raios X.

Aumentando-se o tempo de fluoretação distingue-se uma fase não identificada (FNI), conforme análise difratométrica . Este composto poderá ser um fluoreto intermediário ou o UO_2F_2 ,

Tabela 4.4 - Resultados de análises quantitativa e por difração de raios X dos produtos obtidos pela fluoretação com SF₆ do U₃O₈-DUA

EXP. Nº	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	U (%) ⁽¹⁾	F (%) ⁽¹⁾	IDENTIFICAÇÃO DAS FASES
1	350	1,0	80,6	8,7	UO _{2,9} , FNI ⁽²⁾
2		2,0	79,2	4,3	UO _{2,9} , FNI
3		3,0	82,5	4,1	UO _{2,9}
4		4,0	77,6	16,0	UO _{2,9} , UF ₄ , traços FNI e UO ₂
5		5,0	77,5	13,6	UO _{2,9} , FNI, UF ₄
6	400	1,0	70,1	7,5	UO _{2,9} , FNI
7		2,0	77,0	11,8	UO _{2,9} , FNI, UF ₄
8		3,0	74,1	22,0	UF ₄ , FNI
9		4,0	74,9	24,0	UF ₄ , traços FNI
10	450	0,25	75,6	21,0	UF ₄ , traços FNI
11		0,5	71,8	19,8	UF ₄ , FNI
12		1,0	61,8	22,0	UF ₄
13		2,0	61,3	22,0	UF ₄
14		3,0	70,2	23,0	UF ₄

(1) Métodos empregados - potenciometria: urânio
volumetria : flúor

(2) FNI: fase não identificada

formado nas condições de tempo e temperatura das experiências 6 e 7 (Tabela 4.3).

Acima de 3 h, a 400°C, a fluoretação de 1,000 g de U_3O_8 com SF_6 é completa, o mesmo ocorre a 450°C, passando-se o gás por um tempo mínimo de 15 min. Por estes dados, pode-se concluir que a cinética da reação heterogênea será provavelmente simples, pois a quantidade de UF_4 formada torna-se constante em determinada condição de temperatura e não se altera com variações do tempo de reação (Figura 4.10).

Para as diferentes temperaturas, nas quais a reação foi estudada, outros gráficos poderiam ser feitos. Para isto, além das determinações de urânio total, deveriam ser realizadas determinações de urânio tetravalente. Com estes dados, o rendimento da reação poderia ser calculado em cada condição de operação.

Na repetição das experiências com U_3O_8 -DUA foram obtidos resultados semelhantes. Esperava-se obter $UO_{2,9}$ e menor porcentagem de flúor como resultado de análises da experiência 1 (Tabela 4.4). A causa desta irregularidade pode ser uma modificação involuntária nas condições de operação, ou na análise, devido a contaminação no balão de recolhimento do flúor destilado. Esta experiência não pôde ser repetida para confirmação dos resultados.

Na experiência 3, a FNI não foi identificada pela difração, mas nesta condição de operação existe provavelmente a fase amorfa, confirmada pela análise de flúor.

A 350°C e 4 h de fluoretação houve a formação de considerável quantidade de UF_4 . Também foram formados $UO_{2,9}$, FNI

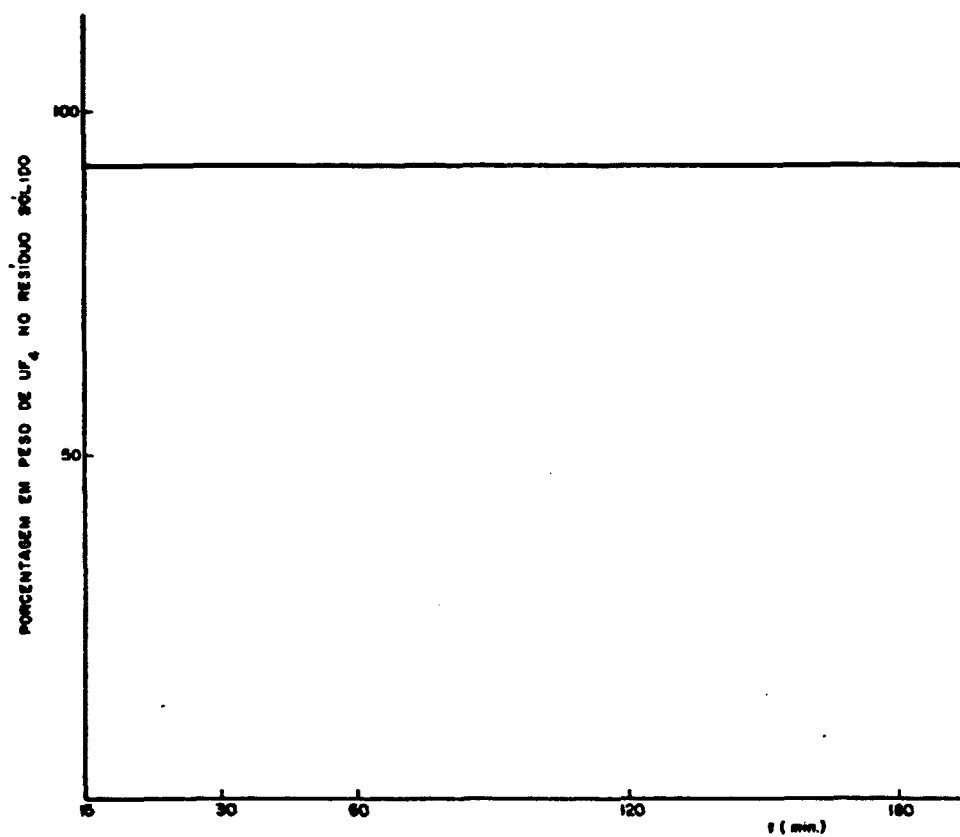


FIGURA 4.10
RENDIMENTO DA REAÇÃO EM UF_4
TEMPERATURA: $450^\circ C$

(traços) e UO_2 . O dióxido, que se formou provavelmente originou-se do U_3O_8 , que teve, à temperaturas elevadas, sua estrutura alterada em presença de SF_6 . Como na série de experiências realizadas com U_3O_8 -Merck a 350°C e 5 h de fluoretação as fases identificadas foram $\text{UO}_{2,9}$, FNI e UF_4 .

As experiências feitas à temperaturas superiores, 400 e 450°C , apresentaram melhores resultados, podendo ser verificado pela Tabela 4.4 a variação da porcentagem de flúor com o tempo de reação. Até a experiência nº 11 ainda foi verificada, por análise, a formação da FNI. Confirmou-se que diferenças no procedimento de preparação do óxido podem modificar os resultados de experiências realizadas nas mesmas condições. Devido à calcinação do diuranato, ocorreu, possivelmente, uma estabilização do óxido de urânio e por esta razão, os resultados das experiências não foram tão bons quanto aqueles realizados com o U_3O_8 -Merck.

Nas séries de experiências realizadas com U_3O_8 pode-se verificar que o peso do UF_4 na barquinha era maior que o valor esperado. O SF_6 se decompõe em contato com certos metais a partir de 200°C e em presença de certas ligas metálicas esta decomposição ocorre de 400 a 600°C . O U_3O_8 , colocado na barquinha, reagiu com SF_4 , produto da decomposição do SF_6 , para produzir UF_4 .

4.5.1 Identificação do UF_6

No processo de obtenção de fluoretos através da reação do U_3O_8 com SF_6 os produtos gasosos da reação passam por

frascos lavadores de gases, que retêm alguns desses produtos.

O UF_6 , que é bastante reativo, em presença de umidade se decompõe a UO_2F_2 . Foram feitas algumas análises em 250 ml de água contida no frasco coletor na tentativa de identificar por método indireto, ou seja, pela presença de UO_2F_2 na água, a formação do composto de urânio volátil. A identificação do fluoreto de uranila na água não pôde ser confirmada, talvez pelo pequeno volume de sólidos resultante da filtração desta água, mas a análise de urânio em 250 ml do filtrado, de coloração esverdeada e pH igual a 1,5, revelou 0,02 mg de U/ml de solução.

Em outra amostra de 250 ml de água resultante de várias experiências de fluoretação foram feitas determinações de flúor, enxofre e urânio. Os métodos empregados foram volumetria, gravimetria e fluorimetria, que indicaram, respectivamente, 5,5 mg de F^- /ml; 8,2 mg de SO_4^{2-} /ml e 0,03 mg de U/ml.

Esta pequena quantidade de urânio na água indica a formação de hexafluoreto. Somente um composto gasoso poderia passar pela tubulação, chegar ao frasco de segurança e ao frasco coletor contendo água destilada.

Outra tentativa de identificação do hexafluoreto foi realizada substituindo a água destilada do frasco por uma solução de 250 ml de NaOH-0,5M. Na solução alcalina o urânio precipita na forma de diuranato de sódio. Apesar deste composto não ter sido identificado, verificou-se um aumento no teor de urânio na solução. Obteve-se na análise por fluorimetria 0,08mg de U/ (ml de solução). A quantidade de UF_6 produzida foi da ordem de 2%. Nesta amostra, as análises de flúor e enxofre, este expresso como SO_4^{2-} , indicaram, respectivamente, 4,0 e 10,6 mg/ml.

Antes de chegar aos frascos coletores o UF_6 pode ter sido reduzido em presença de compostos de enxofre [3] e também reagir com as paredes das tubulações de aço inoxidável para formar UF_4 . Isto se comprovou pela corrosão acentuada dos metais. O material recolhido na tubulação e analisado, indicou a presença dos elementos Fe, S, Si, Ca, U e outros.

Entre 25 e 100°C o UF_6 forma sais complexos com fluoretos de metais alcalinos e com fluoreto de prata, processos que também poderiam ser usados para comprovação da formação do hexafluoreto [7]. A substância Na_2SiF_6 foi identificada por análise difratométrica.

Poderiam ser instalados, na saída do forno, medidores de concentração de UF_6 . Os mais utilizados são o medidor por ionização alfa, conhecido como "Alphatron" e o espectrômetro infravermelho. O primeiro medidor pode ser usado para determinações de UF_6 em uma faixa bastante ampla, mas para baixas concentrações (1,0 mol %) não é tão eficiente quanto o espectrômetro. Na instalação de produção de fluoretos de urânio a partir do SF_6 , em que se trabalhou com poucos gramas de U_3O_8 para comprovação da formação de fluoretos, seria recomendável a utilização de um detetor ótico, específico, como o espectrômetro infravermelho.

Se, neste aparelho, ficar confirmada a presença do hexafluoreto de urânio, então deverão ser construídas e instaladas armadilhas frias, provavelmente refrigeradas com uma mistura de gelo seco e acetona, para coleta de UF_6 .

Como garantia, para que nenhum fluoreto seja lançado à atmosfera, outra armadilha resfriada com nitrogênio líquido poderá ser instalada em série com a primeira.

O hexafluoreto produzido também poderá ser coletado através de uma pipeta e analisado em um espectrômetro de massa.

A análise de UF_6 exige equipamentos bem sofisticados e para que este seja produzido e coletado outras alterações deverão ser feitas, entre estas a instalação de bombas de vácuo, sistema de aquecimento e isolamento térmico de tubulações, que deverão ser de aços especiais, além da instalação de válvulas especiais, medidores de fluxo adequados e medidores específicos para determinadas faixas de pressão.

5. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O estudo de reações para obtenção de fluoretos de urânio consistiu de 3 etapas.

Inicialmente, descreveram-se os diferentes processos de conversão, em escalas de laboratório, piloto e industrial.

Na segunda etapa, foram estudados dois processos alternativos de produção de fluoretos de urânio, fundamentados nas reações heterogêneas de óxidos, fluoretos ou outros compostos de urânio com os reagentes gasosos fluoreto de carbonila e hexafluoreto de enxofre. Uma grande vantagem do processo que utiliza o COF_2 é a sua maior tolerância à umidade. Já o segundo processo tem como vantagem principal a estabilidade do SF_6 , o que permite o emprego de materiais de baixo custo na instalação. É também destacável a sua não toxidez, um fator de segurança operacional.

O SF_6 , por suas propriedades e facilidades de aquisição no mercado nacional, pode ser uma alternativa para produção de fluoretos de urânio em pequena escala. Entretanto, como foi dito, o objetivo imediato deste estudo (terceira etapa) foi a aquisição de experiência em reações gás-sólido através da verificação, em laboratório, da viabilidade técnica de fluoretação do U_3O_8 com SF_6 . Para isto, dois reatores foram projetados e construídos.

Trabalhou-se com reatores de leito fixo, onde o contato entre o sólido e o gás ficou bastante prejudicado, mas excelentes resultados foram obtidos.

Várias experiências foram realizadas, tentando observar a influência das variáveis, tempo e temperatura, no proces

so de fluoretação com SF_6 . Este reage com U_3O_8 , modificando a estrutura do óxido, mesmo a $100^\circ C$, em 1 h de reação. Até $400^\circ C$, houve formação de outros compostos como $UO_{2,9}$, UO_2F_2 e provavelmente uma fase amorfa, contendo flúor, segundo a análise química, mas não identificada pela difração de raios X.

Nas fluoretações realizadas a $450^\circ C$ foram obtidos os melhores resultados. Praticamente todo o U_3O_8 foi fluoretado a UF_4 , até mesmo no tempo mínimo de 15 min de contato entre os reagentes, em que o rendimento foi de 90%.

Nesta instalação, em que não se utilizaram detetores específicos, o UF_6 só poderia ser identificado por processos indiretos. Comprovou-se por análise química, a presença de urânio e flúor na água e na solução de NaOH, contidas nos frascos coletores.

Também foi identificada a substância Na_2SiF_6 , indicativa da possível formação de UF_6 [3].

As condições de operação, como peso do U_3O_8 , vazão de SF_6 , procedimentos de montagem e desmontagem do reator e limpeza da instalação, foram mantidas constantes em cada experiência.

Devem ser consideradas as variáveis que não puderam ser controladas; entre elas, a disposição do reagente sólido na navícula, alterações na vazão de SF_6 devido a obstruções, provavelmente causadas pela corrosão, e ainda a temperatura de calcinação do diuranato ao óxido de urânio. Também devem ser considerados os erros relativos à análise de urânio e flúor.

Propõe-se, como prosseguimento deste estudo, a construção de uma instalação para a síntese de fluoretos de urânio, a partir do SF_6 , substituindo-se o leito fixo por um forno hori

zontal rotativo, para operar com até 1 kg de óxido de urânio . Este equipamento favorecerá o contato entre o sólido e o gás e, portanto, a cinética da reação.

Trabalhando-se com maior quantidade de material me-
lhoram-se as condições para coleta e análise do UF_6 que se for-
mar, além de facilitar a reprodutibilidade das experiências e
também das análises.

Poderão ser feitos estudos correlatos, como a identi-
ficação de subprodutos, a determinação da área específica e da
granulometria dos sólidos e a caracterização das impurezas nos
produtos, devido à corrosão de equipamentos e tubulações.

Para maior segurança dos operadores, as soldas deve-
rão ser radiografadas e deverão ser usados medidores específi-
cos de pressão e vazão devidamente calibrados.

Um controle mais rigoroso de temperatura do gás e da
reação poderia ser executado por um microprocessador. Este sis-
tema permitiria o melhor acompanhamento e o registro das varia-
ções nos equipamentos e a evolução da reação. Os dados registra-
dos seriam analisados e eventuais alterações poderiam ser fei-
tas.

A mesma instalação de fluoretação poderá ser usada ,
modificando-se os reagentes e as condições de operação, para
produzir UF_4 ou UF_6 . Neste caso, é fundamental utilizar a ins-
trumentação apropriada para análise do hexafluoreto. O mais ade-
quado é o espectrômetro infravermelho.

Os resultados das análises dos fluoretos de urânio ob-
tidos poderão ser comparados com padrões preestabelecidos. Se-
gundo dados apresentados pela "Mallinckrodt Chemical Works", o
 UF_4 utilizado para produzir UF_6 poder conter até 4% de UO_2F_2 (49).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRASIL. P.I. nº 8000195. Processo de produção de hexafluoreto de urânio. 4 nov. 1980.
- [2] BRASIL. P.I. nº 8201879. Processo para produção de tetrafluoreto de urânio e de hexafluoreto de urânio. 2 abr. 1982.
- [3] KATZ, J.J. & RABINOWITCH, E. The chemistry of uranium; the element its binary and related compounds. 2 ed. New York, Dover, 1961.
- [4] BRATER, D.C. & SMILFY, S.H. Preparation of UF_6 . In: PROGRESS in nuclear energy. Series 3. Process chemistry. London, Pergamon, 1958. v. 2, p.107-48.
- [5] HARRINGTON, C.D. & RUEHLE, A.E. Uranium production technology. New York, D. Van Nostrand, 1959.
- [6] DOUGLAS, B. & MCDANIEL, H.D. Reacciones de los halógenos. In: —. Conceptos y modelos de química inorgánica. Barcelona, Editorial Reverté, 1970. p. 301-3.
- [7] PASCAL, P. Combinaisons de l'uranium. In: —. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1961. t.15.
- [8] GALKIN, N.P. & SUDARIKOV, B.N. Technology of uranium. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1966.
- [9] PRIEST, H.F. Anhydrous metal fluorides. In: INORGANIC syntheses. New York, McGraw Hill, 1950. v. 3, p. 171-83.

- [10] ALEMANHA, P. 2626427.7. Processo de preparação de hexafluoreto de urânio. 22 dez. 1977.
- [11] EKSTROM, A. & BATLEY, G.E. The catalysis of the reaction between uranium tetrafluoride and oxygen. Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 9 (11) : 1157-61, Nov. 1973.
- [12] TAKENAKA, S. & NAGASAKI, T. Studies for producing UF_6 from $UF_4 \cdot nH_2O$ in Japan. In: ADVISORY GROUP MEETING ON PRODUCTION OF YELLOW CAKE AND URANIUM FLUORIDES, Paris, 5-8 June 1979. Proceedings ... Vienna, IAEA, 1980. p. 309-27.
- [13] HARRIS, P.H. A produção de urânio por redução eletrolítica. Rio de Janeiro, Instituto de Engenharia Nuclear, 1977. (NUCLEBRÁS/IEN-CONVERSÃO 006/77).
- [14] GASOS, P. Informe sobre evolucion y perspectivas en España. In: ADVISORY GROUP MEETING ON PRODUCTION OF YELLOW CAKE AND URANIUM FLUORIDES, Paris, 5-8 June 1979. Proceedings ... Vienna, IAEA, 1980. p-179-88.
- [15] HARNIE, R. et alii. Pilot-scale productions of UF_6 by the direct fluorinations of UO_2 powder. Mol , Mol Nuclear Research Center, s.d. (EURFNR-1043).
- [16] URZA, I.J. & KILIAN, D.C. Laboratory and pilot plant studies on conversion of uranyl nitrate to uranium hexafluoride. In: NAVRATIL, J.D. & SCHULZ, W.W. eds. Actinide separations. Washington, D.C., American Chemical Society, 1980. p. 547-59.
- [17] LEAMON, G.E. An assessment of the worldwide UF_6 industry. Atlanta, Nuclear Assurance Corporation , 1979. (NACT-7903).

- [18] NUCLEBRÁS. Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento .
Estudo sobre a oportunidade de implantação de uma usina de conversão no Brasil. Rio de Janeiro, 1977.
- [19] BODU, R.L. Conversion of U_3O_8 to UF_6 . In: IAEA INTERNATIONAL TRAINING COURSE ON NUCLEAR POWDER PROJECT PLANNING AND IMPLEMENTATION, Karlsruhe, 8 Sept.-19 Dec. 1975. Lectures ... Karlsruhe , Karlsruhe Nuclear Research Center, 1976.
- [20] ROGAN, H. Production scale processes and plants in the United Kingdom - the conversion of uranium ore concentrates to nuclear grade uranium hexafluoride and to enriched uranium dioxide. In: STUDY GROUP MEETING ON FACILITIES AND TECHNOLOGY NEEDED FOR NUCLEAR FUEL MANUFACTURE, Grenoble, 14-15 Sept. 1972. Proceedings ... Viena, IAEA, 1973. p. 53-61. (IAEA-158).
- [21] PEREZ, A. Du concentrate d'uranium a l'hexafluorure . In: ADVISORY GROUP MEETING ON PRODUCTION OF YELLOW CAKE AND URANIUM FLUORIDES, Paris, 5-8 June 1979 . Proceedings ... Vienna, IAEA, 1980. p. 201-28.
- [22] ASHBROOK, A.W. & SMART, B.C. A review and update of refining practice in Canada. In: ADVISORY GROUP MEETING ON PRODUCTION OF YELLOW CAKE AND URANIUM FLUORIDES, Paris, 5-8 June 1979. Proceedings ... Vienna, IAEA, 1980. p. 261-87.
- [23] SAKURAI, T. On the rate controlling step of UF_4 - BrF_3 and U_3O_8 - BrF_3 reaction. Journal of Nuclear Science and Technology, 7 (4): 176-81, Apr. 1970.
- [24] YAGODIN, G.A. et alii. Catalytic fluorination of uranium tetrafluoride and uranyl fluoride. Soviet Atomic Energy, 49 (3): 620-4, Sept. 1980.

- [25] ABRÃO, A. et alii. Produção de flúor elementar no IPEN. Situação atual no Brasil e perspectivas futuras. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1981. (IPEN-Inf-6).
- [26] OHLWEILER, O.A. Química inorgânica. São Paulo, Edgard Blücher, 1971. 2v.
- [27] PASCAL, P. Combinaisons avec le fluor. In: —. Nouveau traité de chimie minerale. Paris, Masson, s.d. t. 13, p. 1130-5.
- [28] KIRK, R.E. & OTHMER, D.F. Fluorine Compounds, inorganic. In: —. Encyclopedia of chemical technology. 2 ed. New York, Interscience, 1966. v. 9, p. 664-75.
- [29] EUA. Patent Office 3,008,975. Preparation of carbonyl fluoride. 7 May 1963.
- [30] MATHESON GAS PRODUCTS. Carbonyl fluoride. Lyndhurst, N.J., s.d.
- [31] EMELÉUS, H.J. & WOOD, J.F. The preparation and reactions of carbonyl and sulphuryl fluorides and chlorofluorides. Journal of the Chemical Society : 2183-8, Dec. 1948.
- [32] FARLOW, M.W. et alii. Carbonyl fluoride. In: INORGANIC syntheses. New York, McGraw Hill, 1960. v. 6, p. 155-8.
- [33] EUA. Patent Office 2,836,622. Preparation of carbonyl fluoride. 27 May 1958.
- [34] JOLLY, W.L. Photochemical synthesis. In: —. The synthesis and characterization of inorganic compounds. Englewood Cliffs, N.J. Prentice-Hall, 1970. p. 242-3.

- [35] PASCAL, P. Oxyhalogénures de carbone. In: —. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1968. t. 8, p. 762-6.
- [36] FRANÇA. Institut National de Recherche et de Sécurité. Hexafluorure de soufre. In: —. Fiche toxicologique Paris, 1969. p.111-3. (Note n° 835-70-73).
- [37] SCHUMB, W.C. Sulfur fluoride. In: INORGANIC syntheses. New York, McGraw Hill, 1950. v. 3, p. 119-24.
- [38] YOST, D.M. Sulfur, selenium, and tellurium hexafluorides. In: INORGANIC syntheses. New York, McGraw Hill, 1939. v. 1, p. 121-2.
- [39] INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. Specification and acceptance of new sulphur hexafluoride. Genève, 1971. (IEC-376).
- [40] SCHMIDT, M. & SIEBERT, W. Sulphur halides. In: COMPREHENSIVE inorganic chemistry. Oxford, Pergamon Press, 1973. v. 2, p. 846-8.
- [41] KUBASCHEWSKI, O. et alii. Metallurgical thermochemistry. 4. ed. Oxford, Pergamon Press, 1967.
- [42] LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. São Paulo, Edgard Blücher, 1974. v. 1.
- [43] RAND, M.H. & KUBASCHEWSKI, O. The thermochemical properties of uranium compounds. Edinburg, Oliver & Boyd, 1963.
- [44] KELLEY, K.K. Contributions to the data on theoretical metallurgy. Washington D.C., Department of the Interior, 1960 (Bureau of Mines - Bulletin 584).

- [45] STULL, D.R. & PROFFET, H. Janaf thermochemical tables. Washington D.C., National Bureau of Standards , 1971. (NSRDS-NBS 37).
- [46] CARVALHO, J.L.R. et alii. Dados termodinâmicos para metalurgistas. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, Departamento de Engenharia Metalúrgica , 1977.
- [47] PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Chemical engineers' handbook. 5 ed. Tokyo, McGraw Hill Kogakusha, 1973.
- [48] RIBAS, A.G.S. Tecnologia de preparação de UO_2 apropriado para conversão a UF_4 . São Paulo. Escola Politécnica da USP, 1973. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo.
- [49] CUSSIÓL Filho, A. Tecnologia para preparação de tetrafluoreto de urânio; fluoridretação de UO_2 obtido a partir de diuranato de amônio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1976. (IEA 021).
- [50] ALFREDSON, P.G. Australian experience in the production of yellow cake and uranium fluorides . Atomic Energy in Australia, 23 (4): 2-12, 21-25 , Oct. 1980.

NORMAS E LEIS CONSULTADAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. Numeração progressiva das seções de um documento; procedimento. Rio de Janeiro, 1978. (ABNT-NB-69).
- [2] —. Referências bibliográficas; procedimento. Rio de Janeiro, 1978. (ABNT-NB-66).
- [3] BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio. Leis, decretos, etc. Resolução nº 1 de 27 de abril de 1982. Diário Oficial, Brasília, 10 maio 1982. p. 8384-93. Aprova a regulamentação metrológica.
- [4] BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto nº 81.621, de 3 de maio de 1978. Liário Oficial, Brasília, maio 1978. p. 6281-6. Aprova o quadro geral de unidades de medida.