

## ESTUDOS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE ELETRODISSOLUÇÃO DO URÂNIO METÁLICO

Levi Sávio Rodrigues\*, Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini\*, Isabel Moreno da Silva Souza\*, Maria Inês da Costa Cantagallo\* e Neusa Alonso Falleiros\*\*

\*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP  
Departamento de Engenharia Química e Ambiental  
Caixa Postal 11049, São Paulo-SP  
email: lsrodri@net.ipen.br

\*\*Escola Politécnica da USP  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
Caixa Postal 61548, CEP 05424-970 - São Paulo-SP  
email: nealonso@usp.br

### RESUMO

Os Estudos Cinéticos referentes à Dissolução Anódica do Urânio Metálico em Soluções de  $\text{HNO}_3$  1, 2, 3 e 4 mol  $\text{L}^{-1}$  a 30 °C foram realizados usando-se Polarização Potenciostática. A quantidade de urânio dissolvido foi determinada por Polarografia e as taxas de dissolução anódica, pelo método das velocidades iniciais. A velocidade aumenta com o aumento do potencial aplicado; mas independe da concentração de  $\text{HNO}_3$ , porque a lei de velocidade possui ordem zero. Foi proposto um mecanismo para a reação anódica baseado na Teoria da Adsorção.

**Palavras-chave:** cinética, dissolução anódica, urânio metálico.

### I- INTRODUÇÃO

O urânio metálico está entre os metais de maior densidade e sua condutividade térmica é aproximadamente igual a do ferro [1]. Por ser altamente reativo, combina-se praticamente com todos os elementos da tabela periódica, exceto os gases nobres [2]. As reações do urânio em presença de oxigênio, nitrogênio e água são as mais importantes e os mecanismos de corrosão foram discutidos em detalhes por WILKINSON [1]. A alta densidade do urânio metálico é essencial para o funcionamento de certos tipos de reatores (GCR), cuja vantagem adicional é a de ter um ciclo simples e de baixo custo [2, 3].

Para atender às restrições impostas quanto ao enriquecimento de urânio usado em reatores de pesquisa tipo MTR, foram desenvolvidas várias concepções de elementos combustíveis e alvos que contivessem um conteúdo maior de urânio empobrecido (LEU), entre eles, destaca-se os alvos fabricados com folhas de urânio metálico [4]. Esses alvos podem fornecer o mesmo rendimento de  $^{99}\text{Mo}$  (precursor do  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , empregado na

medicina) que as pastilhas de  $\text{UO}_2$  altamente enriquecidas (HEU).

Os elementos combustíveis e alvos são dissolvidos através de processos químicos demorados, gerando grandes quantidades de rejeito. Como a eletrólise pode ser usada na dissolução dos diversos elementos combustíveis e alvos, tanto em soluções ácidas como básicas [5], o reprocessamento via dissolução eletrolítica seria uma alternativa promissora e, por sua seletividade, a quantidade de rejeito gerado e o tempo gasto no reprocessamento pode ser reduzido.

MANCE [6] estudou o efeito da temperatura das soluções de ácido cítrico sobre a cinética da dissolução anódica do urânio metálico. No entanto, não foram encontradas referências bibliográficas sobre estudos cinéticos da dissolução anódica de urânio metálico em soluções de ácido nítrico, por isso, o comportamento corrosivo do urânio em meio nítrico ainda é compreendido apenas qualitativamente [7]. Neste sentido, foram realizados alguns estudos cinéticos iniciais acerca da dissolução anódica de urânio metálico em  $\text{HNO}_3$ .

### II- PARTE EXPERIMENTAL

**Materiais e Métodos** As amostras de urânio metálico foram retiradas de um lingote (lingote obtido diretamente por redução, sem passar pelas etapas de refino ou refusão do fundido) [1] produzido no IPEN por redução de  $UF_4$  com Mg metálico (magnesioterapia) e embutidas em resina epóxi da STRUERS. As superfícies das amostras ( $0,56 \text{ cm}^2$ ) foram polidas com lixas de SiC 400, 600 e 1000 sobre vidro, lavadas com água destilada e secadas em fluxo de ar quente antes de serem submetidas aos ensaios eletroquímicos.

As medidas eletroquímicas foram efetuadas em uma célula encamisada de vidro borossilicato de 1 L (Figura 1), provida com um agitador elétrico regulável da METRHOM e um termômetro de vidro ( $-5,0$  a  $200,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) da BENDER & HOBEIN, acoplada a um termostato modelo Julabo da LÁCTEA, com o auxílio de um potenciostato/galvanostato modelo 273 da EG & G PAR, acoplado a um microcomputador modelo 386 DX 40 da IBM, usando como referência um eletrodo de Ag-AgCl da DIGIMED e como eletrodo auxiliar um fio de Pt (1 mm de diâmetro por 1 m de comprimento).

Os ensaios potenciostáticos foram realizados com soluções aeradas de  $HNO_3$  1, 2, 3 e  $4 \text{ mol L}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sendo gastos 700 mL de solução em cada experimento, com extração de alíquotas de 3 mL a cada 600 s para a determinação do conteúdo de urânio dissolvido.

A concentração de urânio em  $HNO_3$  foi determinada com o auxílio de um polarógrafo 646 VA PROCESSOR da METRHOM.



Figura 1: Célula Eletroquímica Utilizada nos Ensaio de Polarização Potenciostática do Urânio Metálico.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os transientes da densidade de corrente anódica, referentes aos potenciais de 600 e 650 mV(Ag-AgCl) aplicados ao urânio submetido à polarização potenciostática em  $HNO_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  são mostrados na Figura 2.

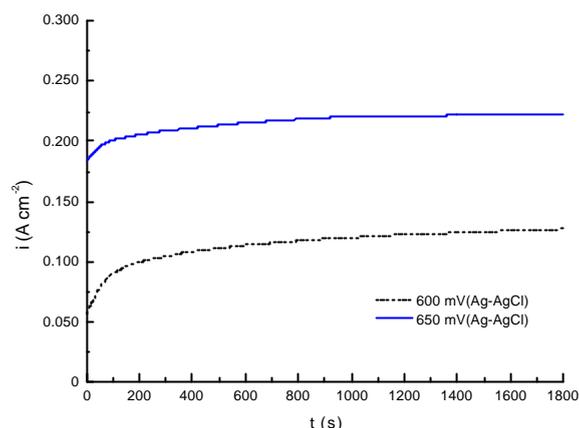


Figura 2: Transientes de Densidade Corrente Anódica de Urânio Metálico ( $0,56 \text{ cm}^2$ ) em Soluções Aquosas Aeradas e Agitadas ( $F = 5 \text{ Hz}$ )  $HNO_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  Obtidos por Polarização Potenciostática  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nos instantes iniciais observa-se um aumento gradual na corrente e, em seguida, é atingido o estado estacionário. Isto se deve, provavelmente, à dissolução dos produtos de corrosão que fornecem proteção catódica ao urânio [7].

As concentrações do urânio metálico dissolvido anodicamente em  $HNO_3$  são mostradas na TABELA 1. Os resultados obtidos foram bastante reprodutíveis, estando abaixo do erro padrão de análise estabelecido (c.v. = 10%).

A Figura 3 mostra as curvas traçadas com os dados contidos na TABELA 1. Essas curvas seguem uma tendência polinomial de segundo grau; sendo, provavelmente, devido ao aumento da área exposta à solução de  $HNO_3$  em função da formação de pites resultantes do ataque ácido sobre a superfície do urânio metálico [5, 7]. Pode ser observado, também, que a taxa de dissolução anódica do urânio metálico aumenta em potenciais aplicados mais elevados.

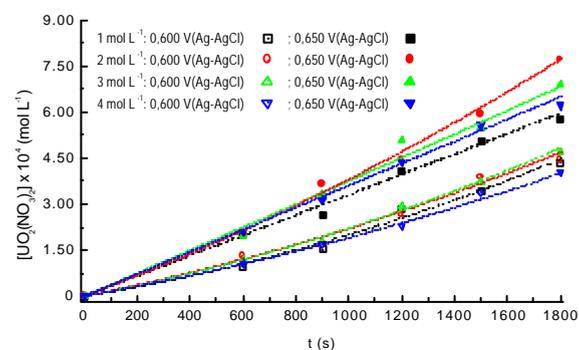


Figura 3: Variação da Concentração de  $UO_2(NO_3)_2$  Contra o Tempo de Polarização Potenciostática do Urânio ( $0,56 \text{ cm}^2$ ) em Soluções Aquosas Aeradas e Agitadas ( $f = 5 \text{ Hz}$ ) de  $HNO_3$  1, 2, 3 e  $4 \text{ mol L}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

TABELA 1: Concentração de Urânio Metálico Dissolvido Anodicamente em HNO<sub>3</sub> a 30 °C

t (s)	[HNO <sub>3</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	E (V(Ag-AgCl))											
		600						650					
	---	0	600	900	1200	1500	1800	0	600	900	1200	1500	1800
[U] x 10 <sup>4</sup>	1,00	0	0,95	1,52	2,85	3,41	4,35	0	2,01	2,66	4,05	5,01	5,73
(mol L <sup>-1</sup> )	2,00	0	1,30	1,68	2,63	3,88	4,42	0	2,10	3,63	4,42	5,93	7,72
	3,00	0	1,14	1,75	2,94	3,71	4,69	0	1,99	3,32	5,08	5,47	6,89
	4,00	0	1,08	1,67	2,29	3,41	4,02	0	2,08	3,15	4,36	5,57	6,22

As taxas de dissolução anódica foram determinadas pelo método das velocidades iniciais, a partir dos gráficos exibidos na Figura 3. Estas taxas foram convertidas em densidades de corrente usando-se a lei de Faraday,  $i = zFdn/dt$ , em que:  $i$  é a densidade de corrente de dissolução anódica,  $z$  é o número de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday e  $dn/dt$  é a taxa de dissolução do urânio.

Os dados mostrados na TABELA 2 foram usados no cálculo da ordem da velocidade de dissolução anódica do urânio em HNO<sub>3</sub> (Figura 4).

TABELA 2: Densidades de Corrente do Urânio Metálico em Soluções de HNO<sub>3</sub> em 600 e 650 mV(Ag-AgCl) a 30 °C

[HNO <sub>3</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	$i \times 10^4$ (A m <sup>-2</sup> )	
	600 mV(Ag-AgCl)	650 mV(Ag-AgCl)
1,00	0,0364	0,0857
2,00	0,0442	0,0831
3,00	0,0416	0,0961
4,00	0,0390	0,0935

As velocidades médias de dissolução anódica do urânio em HNO<sub>3</sub> possuem um desvio padrão relativo menor que o estabelecido para a análise polarográfica:  $i_{600 \text{ mV(Ag-AgCl)}} = (0,040 \pm 0,003) \times 10^4 \text{ A m}^{-2}$  (c.v. = 8.3%) e  $i_{650 \text{ mV(Ag-AgCl)}} = (0,090 \pm 0,006) \times 10^4 \text{ A m}^{-2}$  (c.v. = 6.7%).

A taxa de dissolução apresentou uma ordem de reação igual a zero, sendo assim, independente da concentração de HNO<sub>3</sub> no intervalo de concentração investigado. De fato, soluções de HNO<sub>3</sub> podem passar o urânio e sua taxa de dissolução aumenta com a elevação da temperatura e com a diminuição da concentração de ácidos.

Podem ser propostos um mecanismo para a taxa de dissolução anódica baseado na teoria de adsorção. Então, são necessárias cinco etapas para que uma reação superficial ocorra: (1) difusão de reagentes para a superfície; (2) adsorção dos reagentes na superfície; (3) reação na superfície, (4) dessorção dos produtos e (5) difusão dos produtos da superfície. Qualquer uma destas etapas ou uma combinação delas pode ser a determinante da velocidade de reação. Para reações muito rápidas, como as de transferência de carga, a velocidade pode ser limitada pela difusão à

superfície ou da superfície, mas pode ser aumentada por agitação vigorosa. Na maioria das vezes, a velocidade da reação é determinada pela etapa 2 ou pela combinação das etapas 3 e 4.

Considerando-se as etapas elementares:

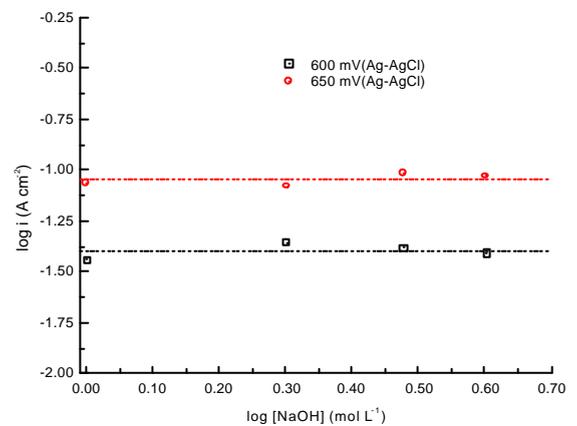
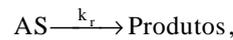
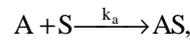


Figura 4: Variação da Densidade de Corrente Anódica do Urânio (0,56 cm<sup>2</sup>) Submetido à Polarização Potenciostática em Função da Concentração de HNO<sub>3</sub> a 30°C.

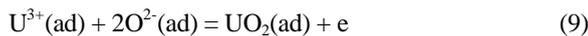
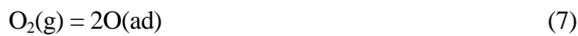
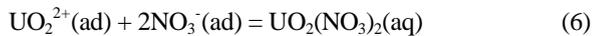
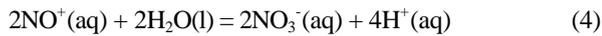
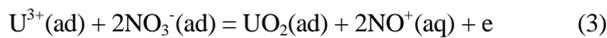
em que:  $k_a$  é a constante de velocidade de adsorção das espécies A sobre a superfície metálica,  $k_d$  é a constante de dessorção de A da superfície metálica e  $k_r$  é a constante de velocidade de formação dos produtos, a velocidade da reação é  $v = k_{CAS}$ , onde  $c_{AS}$  é a concentração de A na superfície do urânio. Como a concentração total de sítios ativos sobre a superfície do urânio é constante e, sendo  $\theta$  a fração da superfície coberta pelas espécies A, então  $c_{AS} = c_s\theta$ . Logo, a velocidade da reação pode ser escrita como  $v = k_r\theta$ .

No estado estacionário, a velocidade se torna igual a  $v = \frac{k_r k_a c_A}{k_a c_A + k_d + k_r}$ . Se a velocidade de decomposição for

muito maior que as velocidades de adsorção e dessorção, então a superfície fica escassamente recoberta com o reagente e a reação é de primeira ordem. No caso da velocidade de decomposição ser muito pequena em relação às velocidades de adsorção e dessorção, a reação será de primeira ordem se a concentração do reagente for pequena (baixa cobertura superficial) e se a superfície estiver praticamente coberta, a reação será de ordem zero; pois a cobertura superficial e a velocidade de reação dependem da concentração de A.

Sobre a superfície do urânio podem ocorrer inúmeras reações paralelas competitivas e sucessivas [7], por isso, acredita-se que ocorram as seguintes reações anódicas e catódicas:

(anodo)



(catodo)



onde: (ad) significa adsorvido, (aq), aquoso, (g), gasoso, (l), líquido e (s), sólido. De fato, a análise por XPS revelou a existência de vários compostos orgânicos,  $UO_2$  e  $U_2O_3$  sobre a superfície do urânio submetido à polarização potenciostática em  $HNO_3$  4 mol  $L^{-1}$  [8], fornecendo forte evidência quanto à ocorrência das reações anódicas propostas acima. As reações catódicas já estão bem estabelecidas pela literatura [9]. Observou-se evolução vigorosa de hidrogênio gasoso e a existência de  $NO_2^-$  no anólito foi confirmada pelo teste de Griess. A reação (5) deve

ser a etapa mais lenta do processo, porque o  $UO_2$  é um composto cerâmico, isto é, mal condutor de eletricidade.

## CONCLUSÕES

A reação de dissolução anódica do urânio metálico é de ordem igual a zero, sendo, portanto, independente da concentração de ácido nítrico no intervalo investigado.

Diversas reações competitivas paralelas e sucessivas devem ocorrer durante a dissolução anódica do urânio em meio nítrico e a etapa determinante da velocidade de dissolução anódica do urânio metálico deve ser a oxidação de urânio(IV) a urânio(VI).

A velocidade de dissolução anódica do urânio metálico aumenta com o aumento do potencial aplicado.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro fornecido a este projeto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WILKINSON, W. D., **Uranium Metallurgy**, vol. 1 e 2. New York: WILEY-INTERSCIENCE, 1962.
- [2] KATZ, J. J., SEABORG, G. T., MORSS, L. R., **The Chemistry of The Elements**. vol. 2, 2.ed., New York: Chapman and Hall, 1986.
- [3] COSTA, J. R., **CURSO DE INTRODUÇÃO AO ESTUDO DOS CICLOS DE COMBUSTÍVEL**, São Paulo: 1972. (IPEN-Pub-21).
- [4] HOFMAN, G. L., WIENCEK, T., WOOD, E. L., SNELGROVE, J. L., **IRRADIATION TESTS OF  $^{99}Mo$  ISOTOPE PRODUCTION EMPLOYING URANIUM METAL FOILS**. In: **International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors**, October 7-10, 1996, Seoul, South Korea.
- [5] BLANCO, R. E., WATSON, C. D., **Head-End Processes for Solid Fuels**. In: **STOLLER, S. M., RICHARDS, R. M., Reactor Handbook, vol. 2, Fuel Reprocessing**, New York: Interscience, 1961.
- [6] MANCE, A., **THE ANODIC BEHAVIOUR OF LOW MOLYBDENUM-URANIUM ALLOYS AT HIGHER ELECTROLYTE TEMPERATURES**, **JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS**, vol. 31, p 252-258, 1969.

[7] WABER, J. T., **A REVIEW OF THE CORROSION BEHAVIOUR OF URANIUM**, New Mexico: LOS ALAMOS SCIENTIFIC LABORATORY, December, 1958.

[8] RODRIGUES, L. S., FORBICINI, C. A. L. G. O., FALLEIROS, N. A., **Electrodissolution of Metallic Uranium and Aluminum. In: NACE-BRAZIL CORROSION'99 & 3<sup>rd</sup> BRAZILIAN ATMOSPHERIC CORROSION COLLOQUIUM**, September 22-24, 1999, São Paulo. p 69-78.

[9] BAUMGÄRTNER, F., SCHMIEDER, H., **Use of Electrochemical Processes in Aqueous Reprocessing of Nuclear Fuels**, *Radiochimica Acta*, vol. 25, p 191-210, 1978.

#### ABSTRACT

The kinetics studies about anodic dissolution of metallic uranium in 1, 2, 3 e 4 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solutions at 30 °C were carried out using Potentiostatic Polarization. The amount of uranium dissolved was analysed by Polarographic Analysis and the anodic dissolution rates by the initial rates method. The dissolution rate arises with enhances of the applied potential, but is independent of HNO<sub>3</sub> concentration because the rate law is zero order. A mechanism for anodic reaction based in Adsorption Theory was suggested.