

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO UF₄ A PARTIR DA SOLUÇÃO
HIDROLISADA DE UF₆

MARYCEL ELENA BARBOZA FIGOLS
REGINALDO PEREIRA GOMES

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES-IPEN-CNEN/SP

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho o desenvolvimento de um processo de preparação de tetrafluoreto de urânio (UF₄) a partir da solução obtida da hidrólise do hexafluoreto de urânio (UF₆). Para isso fez-se um estudo do melhor agente redutor entre as substâncias: cloreto de cobre I (CuCl₂), cloreto de ferro II (FeCl₂) e o hipossulfito de sódio (Na₂S₂O₄).

redutor), placa agitadora aquecedora e um funil de separação em polietileno (contendo a solução de ácido fluorídrico (HF) para precipitação do UF₄).

REAGENTES. Como agentes redutores estudaram-se as substâncias SnCl₂, CuCl, FeCl₂ e Na₂S₂O₄ e como agente precipitante o HF.

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica.

PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DE UF₄. Coloca-se a solução de UO₂F₂, proveniente da hidrólise do UF₆, em um bequer de teflon. A solução é aquecida até temperatura determinada com agitação constante. Adiciona-se então, o agente redutor e em seguida, lentamente, a solução do agente precipitante, HF.

Após a precipitação do UF₄, deixa-se a suspensão em repouso até temperatura ambiente. Faz-se então a separação do UF₄ por filtração e efetua-se a secagem em estufa.

Para todos os experimentos utilizou-se um volume constante de 100ml da solução de UO₂F₂ com teor de urânio de 115,6g/L. Após a separação sólido-líquido, obtém-se um volume entre 400-500ml de efluente, com teor de urânio descritos nas tabelas 1, 2, 3 e 4.

Estudaram-se os parâmetros: relação agente redutor/urânio e urânio/fluoreto, tempo e temperatura de precipitação para cada um dos agentes redutores estudados.

Pelos resultados apresentados nas tabelas 1, 2, 3 e 4, observa-se que com o uso dos agentes redutores SnCl₂ e FeCl₂ obtém-se uma massa de UF₄ maior que nos outros casos.

Dessa forma, calcularam-se as porcentagens de recuperação de urânio, para esses dois agentes redutores. Os resultados são apresentados na tabela 5.

O produto obtido foi caracterizado como UF₄ por difração de raios-X. Nas tabelas 6 e 7 relacionam-se os resultados obtidos da caracterização química do UF₄ utilizando-se os agentes redutores SnCl₂ e FeCl₂. Na tabela 8, apresenta-se os resultados da caracterização física do mesmo material.

INTRODUÇÃO

No ciclo de fabricação do Combustível Nuclear desenvolvido no Brasil uma das etapas mais importantes é o processo de enriquecimento do urânio, onde se utiliza o UF₆ como matéria prima. Neste procedimento obtém-se o UF₆ enriquecido (tem maior teor de seu isótopo fissionável U-235) e o UF₆ empobrecido (tem maior teor de seu isótopo fértil U-238), quando comparados com o UF₆ natural (Matéria prima).

O UF₆ enriquecido segue para a fabricação do combustível nuclear e o UF₆ empobrecido deve ser estocado. Como o UF₆ é uma substância extremamente volátil, procura-se transformá-la num composto estável à temperatura ambiente, e que ocupe menor volume possível. O objetivo é transformá-lo em urânio metálico, mas para isso é necessário obter um produto intermediário entre o UF₆ e UO₂, que é UF₄.

O UF₄ além de ser matéria prima para a preparação do urânio metálico, tem outra aplicação muito importante que é a preparação do próprio UF₆.

A obtenção do UF₄ pode ser conseguida por meio de diversos processos que podem ser divididas em dois grupos: via seca (3) e via úmida (1,2).

Apesar de abandonados, os processos por via aquosa numa deixaram de ser extremamente interessantes pela simplicidade e segurança de operação.

Essencialmente o processo de preparação de UF₄ por via aquosa, a partir de soluções contendo o íon urânio no estado hexavalente, consiste em sua redução ao estado tetravalente e posterior precipitação como UF₄ por meio da adição de solução de HF.

O procedimento por via úmida tem encontrado as maiores aplicações na recuperação de urânio contido em soluções.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os experimentos de precipitação do UF₄ foram realizados em capela de laboratório, num sistema composto de bequer de teflon (contendo a solução hidrolisada de UF₆ e o agente

Tabela 1. Resultados obtidos utilizando o SnCl_2 como agente redutor.

Massa U (g)	Massa SnCl_2 (g)	Temperatura (°C)	Tempo (hs)	Volume HF (mL)	Massa UF ₄ obtida (g)	Massa U obtida (g)	Massa U efluente (mg)
11,56	27,65	90	3	40	13,8	10,46	0,05
	22,10				15,0	11,37	0,01
	16,58				13,5	10,23	0,04
11,56	22,10	90	3	30	15,0	11,37	0,02
				20	15,2	11,52	0,01
				10	12,5	9,47	0,16
11,56	22,10	90	3	20	15,5	11,75	0,06
		70			14,0	10,61	0,02
		50			13,5	10,23	0,20
		30			12,0	9,10	0,18
		20			10,0	7,58	2,58
11,56	22,10	90	3	20	15,0	11,37	0,01
			2		12,0	9,10	0,03
			1		8,0	6,06	0,04

Tabela 2. Resultados obtidos utilizando o FeCl_2 como agente redutor.

Massa U (g)	Massa FeCl_2 (g)	Temperatura (°C)	Tempo (hs)	Volume HF (mL)	Massa UF ₄ obtida (g)	Massa U obtida (g)	Massa U efluente (mg)
11,56	24,35	90	3	40	14,0	10,61	0,05
	19,5				14,5	11,00	0,03
	14,65				13,5	10,23	0,1
11,56	19,5	90	3	30	14,5	11,0	0,04
				20	14,5	11,0	0,04
				10	12,0	9,10	0,04
11,56	19,5	90	3	20	14,5	11,5	0,04
		70			12,0	9,10	0,06
		50			12,0	9,10	0,07
		30			10,5	7,96	0,02
		20			8,0	6,06	0,6
11,56	19,5	90	3	20	14,5	11,0	0,04
			2		11,5	8,72	0,02
			1		9,0	6,82	5,01g

Tabela 3. Resultados obtidos utilizando o CuCl_2 como agente redutor.

Massa U (g)	Massa CuCl_2 (g)	Temperatura (°C)	Tempo (hs)	Volume (mL)	Massa UF_4 obtida (g)	Massa U obtida (g)	Massa U efluente (g)
11,56	6,59	90	3	20	13,0	9,85	0,29
	9,90				12,5	9,47	0,32
	13,20				10,0	7,58	2,98 (*)
11,56	9,90	90	3	20	12,5	9,47	0,39
			2		12,0	9,10	0,45
			1		10,0	7,58	2,56 (*)

Tabela 4. Resultados obtidos utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ como agente redutor.

Massa U (g)	Massa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (g)	Temperatura (°C)	Tempo (hs)	Volume HF (mL)	Massa UF_4 obtida (g)	Massa U obtida (g)	Massa U efluente (g)
11,56	8,15	90	3	20	10,5	7,96	3,92*
	16,31				11,0	8,34	2,75*
	20,30				7,8	5,91	5,01*
11,56	16,31	90	3	20	11,0	8,34	3,15*
			2		8,0	6,06	5,06*
			1		7,0	5,31	5,50*

(*) Efetuada a separação sólido-líquido observa-se, após certo tempo, formação de precipitado no efluente.

Tabela 5. Porcentagem de Recuperação de Urânio

	Massa U (g)	Massa UF_4 obtida (g)	Massa U obtida (g)	Recuperação U (%)
SnCl_2	11,56	15,0	11,37	98,3
FeCl_2	11,56	14,5	11,00	95,1

Tabela 6. Resultados obtidos na caracterização química do UF_4 obtido com o agente redutor SnCl_2

Urânio (%U)	72,6
Fluoreto (%F)	21,5
Impurezas Metálicas ($\mu\text{g/g U}$)	Fe 390 Cr 40 Ni <10 Mo <5 Al 100 Mn 5 Cu <5

Tabela 7. Resultados obtidos na caracterização química do UF_4 obtido com o agente redutor FeCl_2

Urânio (%U)	71,9
Fluoreto (%F)	22,7
Impurezas Metálicas ($\mu\text{g/g U}$)	Fe >390 Cr 10 Ni <10 Mo <5 Al 40 Mn <5 Cu 5

Tabela 8. Resultados obtidos na caracterização física do UF₄ obtido com os agentes redutores SnCl₂ e FeCl₂

	SnCl ₂	FeCl ₂
Superfície Específica (m ² /g)	0,21	1,37
Densidade Batida (g/cm ³)	1,87	1,55
Densidade Solta (g/cm ³)	1,16	1,06
Granulometria (µm)	15,00	7,60

CONCLUSÕES. Pelos resultados pode-se verificar que o processo para obtenção do UF₄ por redução-precipitação, é um processo simples, obtendo-se uma recuperação quantitativa do urânio.

Os melhores resultados foram alcançados com os agentes redutores SnCl₂ e FeCl₂, obtendo-se uma precipitação de urânio da ordem de 95%.

Deve-se ressaltar que o produto (UF₄) precisa ainda ser experimentado como matéria-prima para a preparação de urânio metálico.

REFERÊNCIAS

- (1) Allen, R.J.; Petrow, H.G.; Magno, P.J., "Precipitation of Uranium Tetrafluoride from Aqueous Solution by Catalytic Reduction", Vol. 50, N° 12, pág. 1748-1749, 1958.
- (2) Eccles, H.; Fell, S.A., "The production of Uranium Tetrafluoride" UK Patent Application. GB 2.161.153A, 1986.
- (3) França JR., J.M. Unidade Piloto de tetrafluoreto de urânio pelo processo de "Leito móvel" em operação no IEA. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-PUB-381)

SUMMARY

UF₄ process preparation from hydrolized UF₆ solution is described. SnCl₂, CuCl, FeCl₂ and Na₂S₂O₄ as reductor agents from U⁶⁺ to U⁴⁺ were verified. The relation: reductor agent / uranium, uranium/fluoride as well as time and temperature of UF₄ precipitation were established. UF₄ powder was characterized by chemical and physical analysis.