

PREPARAÇÃO DE UO_2 APROPRIADO PARA OBTENÇÃO DE UF_4

ANTONIO G. S. RIBAS e ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 318
Novembro — 1973

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

PREPARAÇÃO DE UO_2 APROPRIADO PARA OBTENÇÃO DE UF_4

Antonio G. S. Ribas e Alcídio Abrão

**Coordenadoria de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 318
Novembro - 1973**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

PREPARAÇÃO DE UO_2 APROPRIADO PARA OBTENÇÃO DE UF_4

Antonio G. S. Ribas e Alcídio Abrão

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo de preparação em laboratório de dióxido de urânio apropriado para sua conversão em UF_4 , a partir de diuranato de amônio, utilizando NH_3 anidro como agente redutor. Foram as seguintes as variáveis experimentais estudadas: temperatura e tempo de calcinação do diuranato, velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de redução, consumo e vazão de NH_3 .

A determinação das melhores condições de operação foi estudada em função do efeito das variáveis experimentais sobre as características dos óxidos obtidos, particularmente a relação O/U e a superfície específica, e correlacionando-se essas propriedades com o rendimento da reação de conversão desses óxidos a UF_4 .

I. INTRODUÇÃO

Dentro do programa de produção de compostos de urânio nuclearmente puros, que é uma das metas dos trabalhos desenvolvidos no Departamento de Engenharia Química (DEQ) do Instituto de Energia Atômica de São Paulo (IEA), foi iniciado neste Departamento o projeto de uma unidade piloto de produção de tetrafluoreto de urânio (UF_4) em regime contínuo, a partir de diuranato de amônio produzido pela Planta Piloto de Purificação de Urânio do DEQ.

Como etapa preparatória desse projeto foi estabelecido um programa de treinamento com a finalidade de se adquirir experiência na tecnologia de preparação de UF_4 antes do funcionamento da unidade piloto e também à produção de uma certa quantidade de UO_2 e UF_4 com qualidade satisfatória para dar início às operações da referida unidade. Os estudos foram iniciados em escala de laboratório, tendo em vista que a instalação e operação de uma unidade semi-piloto para treinamento e produção em pequena escala requeria uma investigação preliminar não só do tipo de equipamento a ser utilizado, como também das principais variáveis que poderiam afetar as condições de processamento.

Dada a grande extensão do programa, os estudos foram subdivididos em duas partes distintas, que constituem as etapas básicas do processo de preparação de UF_4 a partir de DUA: a) Preparação de UO_2 apropriado à fluoridretação; b) Conversão do UO_2 a UF_4 por meio de fluoridreto anidro (HF). A primeira parte constitui o tema deste trabalho e a segunda o de um outro, a ser publicado posteriormente⁽¹⁾. Essas duas etapas, contudo, foram executadas simultaneamente e a sua organização obedeceu um esquema elaborado de tal forma que os dados obtidos numa delas pudessem ser imediatamente confrontados com os da outra, numa sequência lógica, dada a dependência fundamental existente entre os mesmos.

II. GENERALIDADES SOBRE O PROCESSAMENTO DE URÂNIO E OBTENÇÃO DE UO_2

II.1 INTRODUÇÃO

O UO_2 é obtido industrialmente por redução de óxidos superiores de urânio, via seca, com um gás redutor. Basicamente, a sua preparação pode ser subdividida em dois estágios: o de decomposição de nitrato de urânio ou de DUA nesses óxidos superiores, e o de redução

propriamente dito. O primeiro consiste na decomposição térmica do material de partida em presença de ar ou em atmosfera inerte, dando UO_3 ou U_3O_8 , conforme a temperatura de decomposição. O segundo consiste na redução do óxido obtido no estágio de decomposição, por meio de um agente redutor apropriado, geralmente hidrogênio, amônio anidro ou amônio craqueado.

Na produção de UO_2 distinguem-se dois tipos de óxidos, em função da sua posterior aplicação:

- a) O primeiro compreende os óxidos cerâmicos, que são usados na preparação de pastilhas sinterizadas de alta densidade, utilizadas diretamente como combustível nuclear;
- b) O segundo compreende os óxidos fluoridretáveis, destinados à preparação de urânio metálico ou de hexafluoreto de urânio (UF_6). O urânio metálico é aplicado diretamente como combustível nuclear e o UF_6 , sendo um composto gasoso, é utilizado no processo de enriquecimento de urânio (separação isotópica) por difusão gasosa.

II.2 ETAPAS DE PROCESSAMENTO⁽²⁾

No caso dos óxidos fluoridretáveis, a linha de processamento do urânio, desde o concentrado bruto inicial até o produto final, compreende, de uma maneira geral, as seguintes etapas (ver Figura 1):

- 1º) Purificação do urânio, que é feita em três estágios:
 - a) Digestão ácida do concentrado, dando uma solução de nitrato de urânio;
 - b) Purificação do nitrato de urânio, por meio de:
 - extração com solventes, ou
 - troca iônica, ou
 - precipitação do ácido peroxiurânico
 - c) Precipitação do diuranato de amônio ou do tricarbonato de urânio e amônio;
- 2º) Preparação de UO_3 ou U_3O_8 por:
 - desnitração do nitrato de urânio purificado, ou
 - decomposição térmica de diuranato de amônio, ácido peroxiurânico ou tricarbonato de urânio e amônio, em presença de ar;
- 3º) Preparação de UO_2 por:
 - redução de UO_3 ou U_3O_8 com hidrogênio, amônia ou uma mistura de hidrogênio (75%) e nitrogênio (25%)
 - auto redução ou redução direta de diuranato de amônio ou tricarbonato de urânio e amônio;
- 4º) Preparação de tetrafluoreto de urânio pela fluoridreção de UO_2 com fluoridreto anidro (HF).
- 5º) Preparação de urânio metálico ou de hexafluoreto de urânio a partir de UF_4 .
 - a) O urânio metálico é obtido por redução do tetrafluoreto com cálcio ou magnésio;

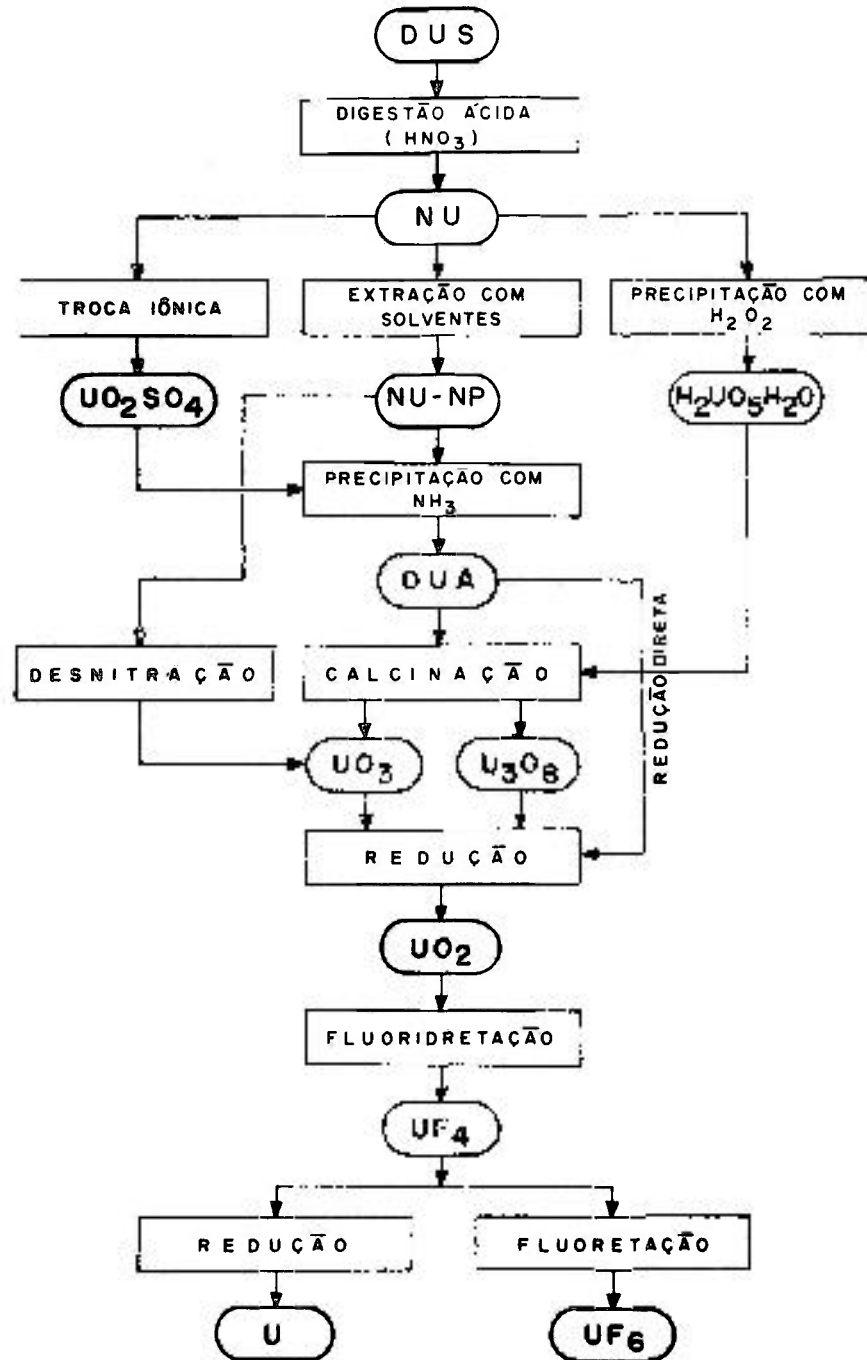


Figura 1 - Linha geral de processamento do urânio.

b) O hexafluoreto de urânio pode ser obtido:

- pela fluoretação de UF_4 com fluor elementar ou halogeneto de fluor, ou
- pela fluoretação de urânio metálico (ou outros compostos de urânio) com fluor elementar;

Far-se-á, a seguir, para melhor compreensão da sua tecnologia, uma breve descrição das etapas de processamento, até o estágio de preparação de UO_2 , visto que as demais não apresentam interesse imediato para este trabalho. Na etapa de purificação tomar-se-á por base a linha adotada nas instalações de purificação de urânio do DEQ, que operam utilizando as técnicas de extração com solventes e por troca iônica, até o estágio de preparação de DUA. A Fig. 2 mostra o fluxograma dessas instalações.

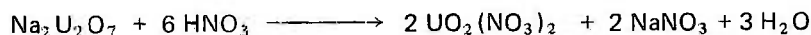
II.3 PURIFICAÇÃO DE URÂNIO

É efetuada em três estágios:

II.3.1 Dissolução ácida do concentrado^(3,4,5,6)

O concentrado utilizado como matéria prima para obtenção de DUA na planta piloto do DEQ é o diuranato de sódio, de fórmula aproximada $Na_2U_2O_7$, obtido na Usina Santo Amaro de São Paulo (USAM) operada pela Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear (CBTN), como subproduto do tratamento químico da monazita, sendo portanto, impurificado por elementos como o tório, as terras raras, o fósforo, o sódio, o silício, e outros em menor porcentagem^(6,7).

A dissolução do DUS com ácido nítrico concentrado, num reator químico sob condições apropriadas, dando uma solução de nitrato de urânio, pode ser descrita quimicamente, segundo Harrington e Ruehle⁽²⁾, por uma equação do tipo:



O nitrato de urânio deve, então, ser purificado, ou pelo processo de extração com solventes ou pelo de troca iônica.

II.3.2 Purificação por extração com solventes^(2,3,8,9,10)

O objetivo da extração com solventes é a obtenção de uma solução de nitrato de urânio de alta pureza química, apropriada à sua transformação em diuranato de amônio ou em UO_3 . O processo baseia-se nas propriedades de certos solventes orgânicos extraírem preferencialmente o nitrato de urânio e não as impurezas nele dissolvidas, e também na facilidade com que o urânio passa novamente para a fase aquosa quando intimamente contactado com a mesma, sob condições ajustadas e controladas.

No processo atualmente em uso na planta piloto do DEQ, a contactação entre as fases é feita por meio de colunas pulsadas de pratos perfurados, cada uma delas acoplada a bombas dosadoras de alimentação das fases e a uma bomba geradora de pulsos por meio da qual é feita a variação da amplitude e da frequência das pulsações. A fase orgânica extractante é uma solução de TBP-varsol 35% v/v (TBP = fosfato de tri-n-butila), sendo a operação de extração efetuada em três etapas pelo sistema de fluxos em contracorrente:

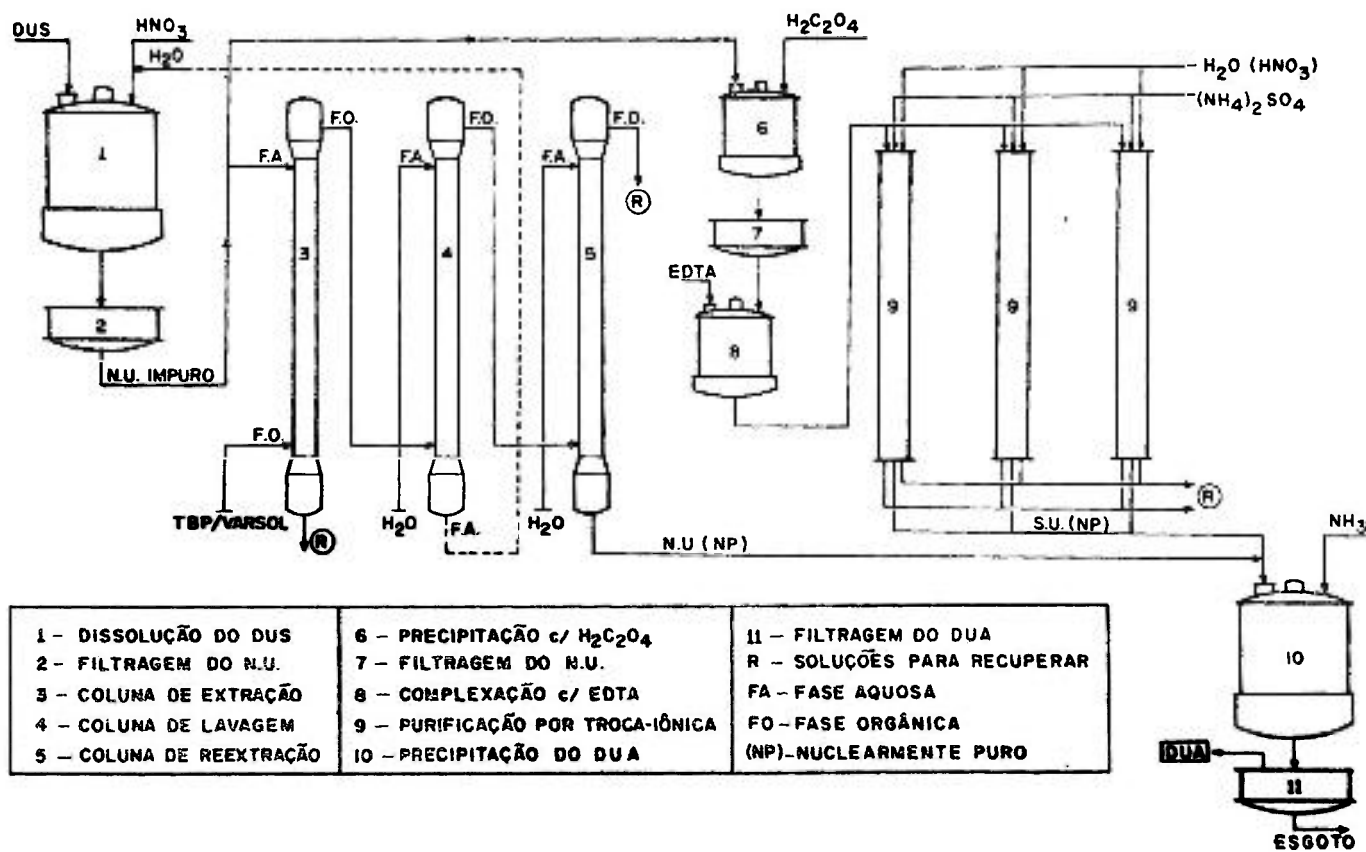


Figura 2 - Fluxograma geral da Planta Piloto de Purificação de Urânio da C.E.Q.

- 1º) **Extração:** Nesta etapa faz-se o contacto entre a fase aquosa (nitrato de urânio) e a fase orgânica (TBP-varsol), sendo o urânio extraído seletivamente para esta última.
- 2º) **Lavagem:** A seguir, a fase orgânica contendo urânio é lavada com uma solução diluída de ácido nítrico ou com água desionizada que remove as impurezas nela contidas.
- 3º) **Reextração:** Nesta etapa o urânio contido na fase orgânica lavada é transferido para a fase aquosa (água desionizada) sendo o solvente, a seguir, recuperado para posterior utilização. A fase aquosa de saída da coluna de reextração é constituída de uma solução ácida de nitrato de urânio de elevada pureza química.

II.3.2 Purificação por troca iônica⁽¹¹⁻¹⁶⁾

O mecanismo do processo baseia-se na propriedade bem conhecida das resinas catiónicas de, quando percoladas por uma solução contendo determinados íons, reterem apenas os cátions, e no efeito complexante do ácido etileno diamino tetra acético (EDTA) sobre as impurezas existentes nas soluções de nitrato de urânio, particularmente sobre o tório.

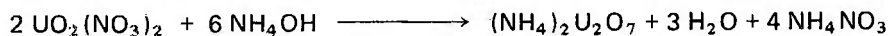
A solução de urânio a ser purificada sofre uma descontaminação prévia de tório e terras raras, precipitando-se os respectivos oxalatos pela adição de ácido oxálico sob condições determinadas, sendo a seguir filtrada e tratada com EDTA, também sob condições controladas, para complexar as impurezas. A solução é, então, percolada numa coluna de resina catiónica que tem a finalidade de reter o urânio (como UO_2^{++}) e deixar passar as impurezas que, por formarem complexos aniônicos com o EDTA, não são retidos pela mesma.

Após a saturação da resina segue-se uma lavagem com água desionizada para remover o urânio intersticial e, após, uma lavagem com ácido nítrico 0,2 M para remover certas impurezas, como o fósforo, que ficara retido. Proceder-se, a seguir, à eluição do urânio com sulfato de amônio 1 M, obtendo-se no eluído uma solução de sulfato de urânio de alta pureza.

II.3.4 Precipitação do diuranato de amônio^(8,17,18,19)

O diuranato de amônio é preparado geralmente pela adição de hidróxido de amônio, amoníaco gasoso ou uréia à solução de nitrato de urânio, precipitando sob a forma de um sal hidratado, de consistência pastosa, difícil de filtrar, e de composição estequiométrica mal definida⁽²⁰⁾. Segundo Arfversson⁽²¹⁾ a sua fórmula aproximada é $(NH_4)_2U_2O_7$, enquanto que, de acordo com Ewing e col.⁽²²⁾, o DUA é um sal de composição variável e, precipitado da maneira usual, a fórmula $(NH_4)_2U_4O_{13}$ é a mais aproximada para o produto obtido.

A reação de formação do DUA ainda não é bem conhecida. De acordo com Viullemey⁽²³⁾, ela se processa em três etapas: formação do nitrato básico de urânio, precipitação do hidróxido de urânio e formação do DUA, resultando na seguinte reação global:



O DUA produzido nas instalações piloto do DEQ pode ser preparado a partir de soluções de nitrato ou de sulfato de urânio, dependendo da etapa de purificação adotada. A precipitação

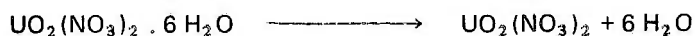
pode ser efetuada em regime contínuo ou descontínuo, em reatores químicos apropriados, sob condições determinadas e controladas, utilizando-se NH_3 como agente precipitante. Com o encerramento das atividades da planta piloto de purificação de urânio por troca iônica, e enquanto se aguardava a instalação do filtro rotativo contínuo, o DUA passou a ser produzido unicamente a partir de nitrato de urânio, por processo descontínuo em batelada.

II.4 PREPARAÇÃO DE UO_3

II.4.1 Desnitração de nitrato de urânio^(2,24,25)

O processo de desnitração, sob temperatura controlada, envolve duas fases principais:

- Concentração da solução de nitrato de urânio até a composição aproximada do nitrato de urânio hexahidratado;
- Desidratação e desnitração do hexahidrato sob aquecimento, dando UO_3 . O mecanismo da desnitração ocorre em dois estágios, segundo as reações:

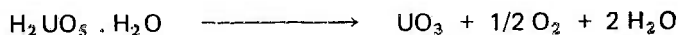


Dependendo das condições de desnitração, que pode ser feita ao ar livre ou sob vácuo, o UO_3 anid. o pode se apresentar em quatro tipos diferentes:

- Amorfo:** é obtido sob condições nas quais os gases da decomposição são rapidamente removidos do sistema.
- Tipo III:** é o tipo mais comum e é produzido pela reação dos produtos de decomposição com a água, formando hidratos cristalinos que são posteriormente decompostos;
- Tipos I e II:** são obtidos por desnitração rápida em presença de álcool etílico ou ácido acético;

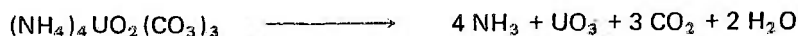
II.4.2 Decomposição térmica de ácido peroxiurânico^(2,11,26,27)

O processo de decomposição do $\text{H}_2\text{UO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por calcinação ao ar a $400\text{-}500^\circ\text{C}$ baseia-se na perda simultânea de oxigênio e água, de acordo com a reação:



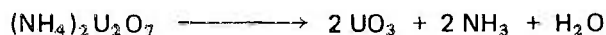
II.4.3 Decomposição térmica de tricarbonato de urânio e amônio^(28,29)

Este sal tem menor conteúdo de urânio que os diuranatos mas tem um teor maior de amônio, o que pode ser utilizado com vantagem na sua auto-redução. Decompõe-se facilmente a 250°C segundo a reação:

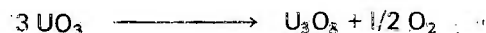


II.4.4 Decomposição térmica de diuranato de amônio (2,24,25,30)

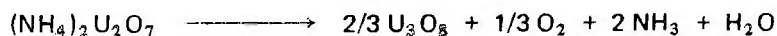
O DUA, quando aquecido, decompõe-se em óxidos de urânio cuja composição depende da atmosfera e da temperatura de decomposição. A 300°C em presença de ar ele se decompõe dando um UO_3 amorfo segundo a reação:



Mas, acima de 450°C o UO_3 é instável e se decompõe dando U_3O_8 de acordo com a reação:



Portanto, a temperaturas acima de 450°C, a decomposição do DUA dá-se da seguinte maneira:



II.5 PREPARAÇÃO DE UO_2

Nos processos de preparação de UO_2 atualmente em uso faz-se a redução de UO_3 ou U_3O_8 utilizando-se como agente redutor hidrogênio, amônio anidro ou amônio craqueado, como geradores de hidrogênio "in situ", podendo ainda ser obtido por auto-redução ou redução direta de diuranato de amônio.

O NH_3 anidro dissocia-se à temperatura na qual o processo de redução ocorre, liberando hidrogênio (que é o agente redutor efetivo) e nitrogênio, segundo a reação:



II.5.1 Reações de redução

As reações de redução mais importantes, sob o ponto de vista industrial, são as seguintes:

- (1) $\text{UO}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{UO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (2) $\text{UO}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{UO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/3\text{N}_2(\text{g})$
- (3) $1/3\text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) + 2/3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{UO}_2(\text{s}) + 2/3\text{H}_2\text{O}$
- (4) $1/3\text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) + 4/9\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{UO}_2(\text{s}) + 2/3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2/9\text{N}_2(\text{g})$

As características termodinâmicas dessas reações estão sumarizadas na Tabela 1.

II.5.2 Auto-redução de diuranato de amônio

O processo baseia-se no fato de que a decomposição térmica de DUA acima de 450°C, dando U_3O_8 , libera uma certa quantidade de NH_3 que se dissocia a essa temperatura, liberando hidrogênio, o qual reduz o U_3O_8 segundo a reação:

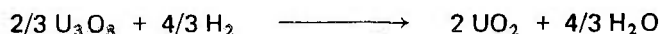
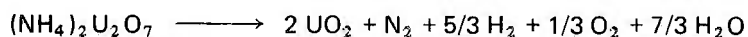


Tabela 1
Características termodinâmicas das principais reações de redução⁽²⁾

	$\Delta H^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}$ (kcal/mol)	$\Delta F^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}$ (kcal/mol)
Reação (1)	- 25,3	- 28,0
Reação (2)	- 17,9	- 25,4
Reação (3)	- 13,1	- 14,9
Reação (4)	- 18,2	- 15,0

Como resultado tem-se a reação global:



Considerando que nessa quantidade de NH_3 liberada há um excesso de 33,3% sobre a quantidade estequiométrica necessária para se processar a reação de redução, vê-se que é possível ir-se do DUA ao UO_2 sem calcinações intermediárias e sem adição de agente redutor, tal como o fizeram Pedregal e Solano com o auxílio de equipamento especial⁽³⁰⁾.

II.6 PROPRIEDADES DO UO_2 (31,32)

O dióxido de urânio é uma substância marrom, densa, com alto ponto de fusão, e tem uma estrutura cúbica centrada na face do tipo da fluorita. Na Tabela 2 estão resumidas algumas características mais importantes do UO_2 .

Como pó, as propriedades do UO_2 dependem do método de preparação. Dados publicados sobre as suas características físicas, tais como superfície específica, densidade, porosidade, tamanho do cristalito e microestrutura, mostram grandes variações. Contudo a experiência acumulada através dos dados obtidos mostra que essas propriedades, assim como a estabilidade à oxidação atmosférica e a relação O/U, são acentuadamente afetadas pelo histórico da preparação do pó e podem ser controladas pelas condições de processamento^(25,33-58). A cinética e o mecanismo das reações envolvidas nesses processos podem ser melhor compreendidas pelo estudo das relações de fase no sistema urânio-oxigênio⁽⁵⁹⁻⁷⁰⁾.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 EQUIPAMENTO EMPREGADO

III.1.1 Critérios para escolha do equipamento

Na preparação de UO_2 por redução de óxidos superiores são utilizados vários tipos de

Tabela 2

Algumas características importantes do UO_2

Estrutura cristalina	cúbica centrada na face (tipo CaF_2)
Parâmetro de retículo (Å)	5,4704 (20°C)
Densidade teórica (g/cm^3)	10,97
Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$)	2760 ± 30
Condutividade térmica ($\text{w/cm} \cdot ^\circ\text{C}$)	0,105 a 100°C e 0,0351 a 1000°C
Calor específico ($\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}$)	$C_p = 18,45 + 2,431 \cdot 10^{-3}T - 2,272 \cdot 10^{-5}T^{-2}$
Calor de formação (kcal/mol)	$-259,2 \pm 0,6$ a 298°K
Energia livre de formação (kcal/mol)	$-246,6 \pm 0,6$ a 298°K
Entropia ($\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}$)	$18,6 \pm 0,1$ a 298°K
Secção de choque de absorção para neutrons térmicos (cm^{-1})	0,188

Fonte: referência (31b)

Tabela 3

Especificações de UO_2 produzidos em outras instalações

Características	Procedência do UO_2	
	francês	canadense
Relação O/U máx.	2,02	2,03
Conteúdo de urânio (%)	87,8	87,9
Superfície específica B.E.T. (m^2/g)	2 - 8	5,5
Densidade solta (g/cm^3)		2,8
Densidade batida (g/cm^3)		4,1
Impurezas químicas (ppm max.)		
Boro	0,2	0,15
Cádmio	0,2	0,2
Cromo	10	10
Ferro	20	50
Manganês	2	2
Níquel	10	5
Silício	30	10

Fonte: referência (71)

reatores para o contacto entre os gases e os sólidos reagentes, apresentando cada um deles as suas vantagens e desvantagens, sendo a escolha ditada principalmente pela escala de produção e economia do processo.

Para produção em larga escala dá-se preferência a sistemas contínuos, enquanto que em pequena escala são empregados geralmente sistemas descontínuos em batelada^(2a,2b), devido ao seu custo mais baixo e facilidade de instalação e operação. Os reatores descontínuos de leito fixo, entretanto, são muito mais ineficientes para o contacto gás-sólido que os reatores de leito móvel, leito fluidizado ou de leito agitado.

Essa deficiência no processo de redução é importante, sob o ponto de vista de rendimento e economia, pois é um problema inerente a esse tipo de reação, e a sua solução, em termos práticos, pode ser limitada a duas alternativas: a) a utilização de um sistema de reação onde haja um bom contacto entre o gás redutor e o sólido a ser processado, como um reator de leito móvel; b) um grande excesso de gás quando se utiliza um sistema onde esse contacto é menos eficiente, como um reator de leito estático, por exemplo.

Considerando-se o que já foi exposto anteriormente, na introdução deste trabalho, a escolha do equipamento foi imposta, de antemão, pela necessidade de se ter uma instalação que pudesse ser utilizada tanto para a redução de DUA com NH_3 anidro como também para a fluoridretação de UO_2 com HF anidro.

Devido principalmente a limitações técnicas e económicas, em se tratando de uma instalação em escala de laboratório, mas que deveria ser posteriormente transponível para uma escala semi-piloto, optou-se pela utilização de um sistema onde ambas as reações seriam executadas num reator de leito estático operando em regime descontínuo. O reator foi construído em Inconel, por ter sido este o único material disponível no mercado, compatível com os reagentes utilizados (NH_3 e HF) dentro das condições prevista para a execução das operações, de acordo com consultas realizadas na literatura^(7,2) e junto aos fabricantes especializados.

Justificam-se, plenamente, portanto, as limitações naturais decorrentes das operações em regime de batelada, onde o contacto entre os gases e os sólidos reagentes é menos eficiente, mesmo porque não se cogitou, pelo menos em princípio, já que não é o objetivo principal do programa, no aspecto da viabilidade económica de produção de UO_2 e de UF_4 em tal instalação, embora posteriormente possa ser feito um estudo a respeito.

III.1.2 Montagem da instalação em laboratório

Conforme mostra o diagrama da Fig.3, a instalação experimental, montada numa das capelas disponíveis do Laboratório Técnico do DEQ, consta basicamente de: a) Sistema de alimentação de gases; b) Sistema de reação; c) Sistema de absorção de gases residuais. A distribuição da instalação foi feita de modo a permitir a execução em sequência de todas as etapas (calcinação, redução e fluoridretação) numa mesma operação. No desenho as linhas tracejadas representam a parte correspondente à etapa de fluoridretação que, como já foi explicado, é objeto de outro trabalho⁽¹⁾, enquanto que as linhas cheias representam a parte correspondente à etapa de preparação de UO_2 , que será descrita a seguir.

O sistema de alimentação de gases compõe-se de dois cilindros: um de NH_3 e o outro de

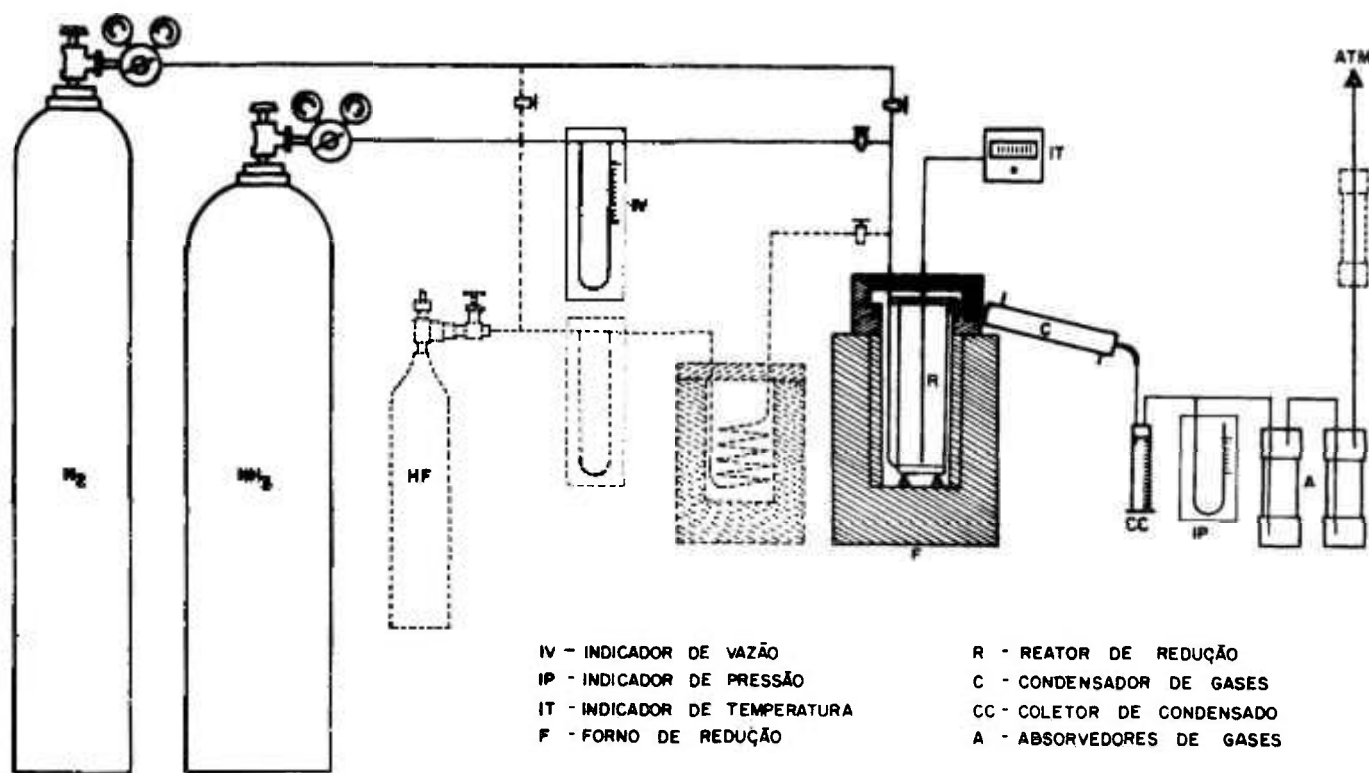


Figura 3 - Representação esquemática da instalação experimental de redução em laboratório.

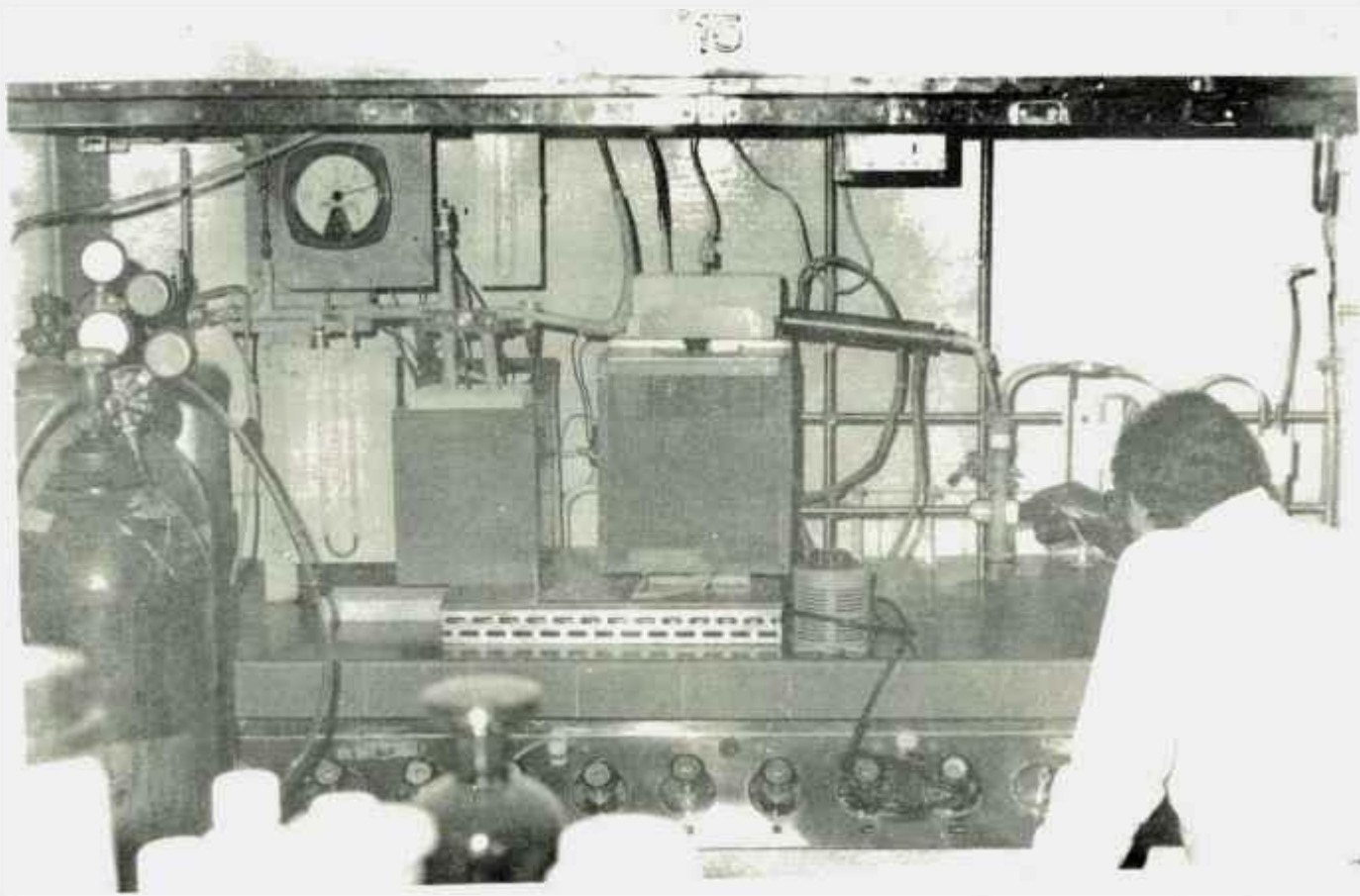


Figura 3a - Vista da instalação experimental de preparação de UO_2 em laboratório.

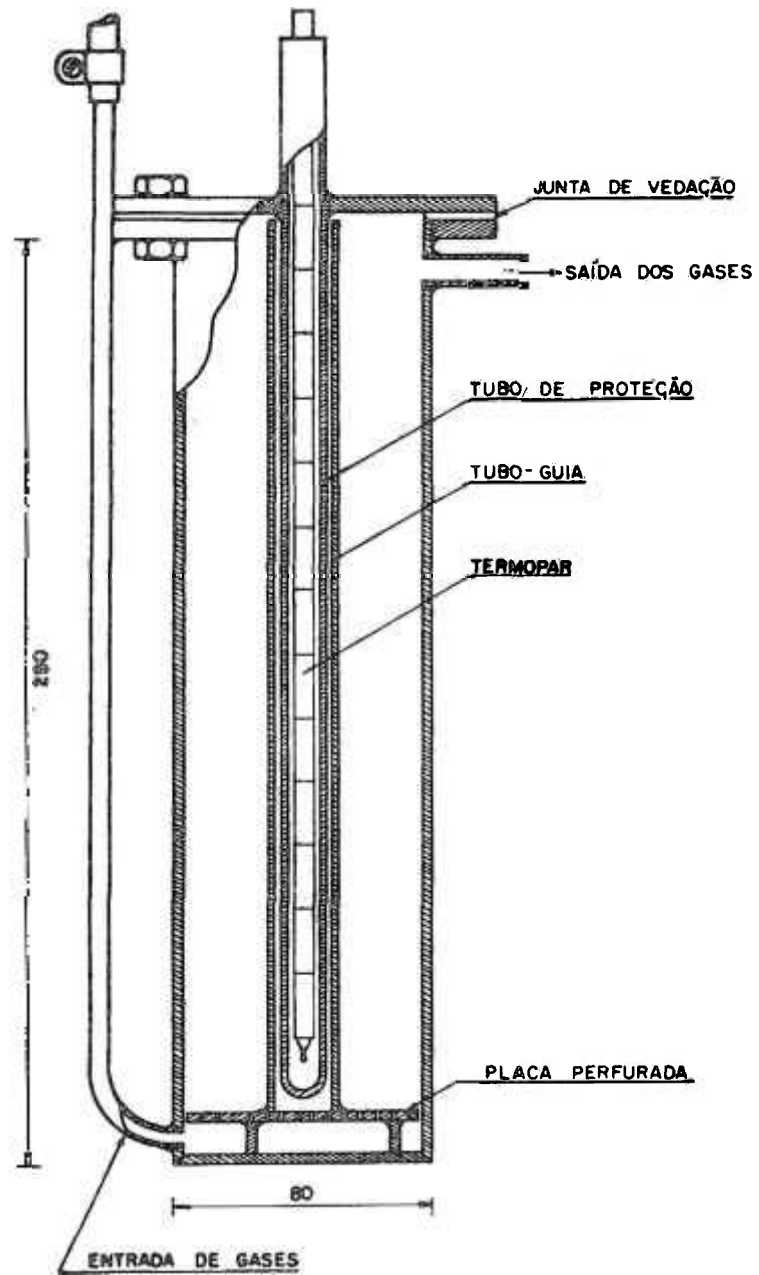


Figura 4 - Reator de redução (corte transversal).

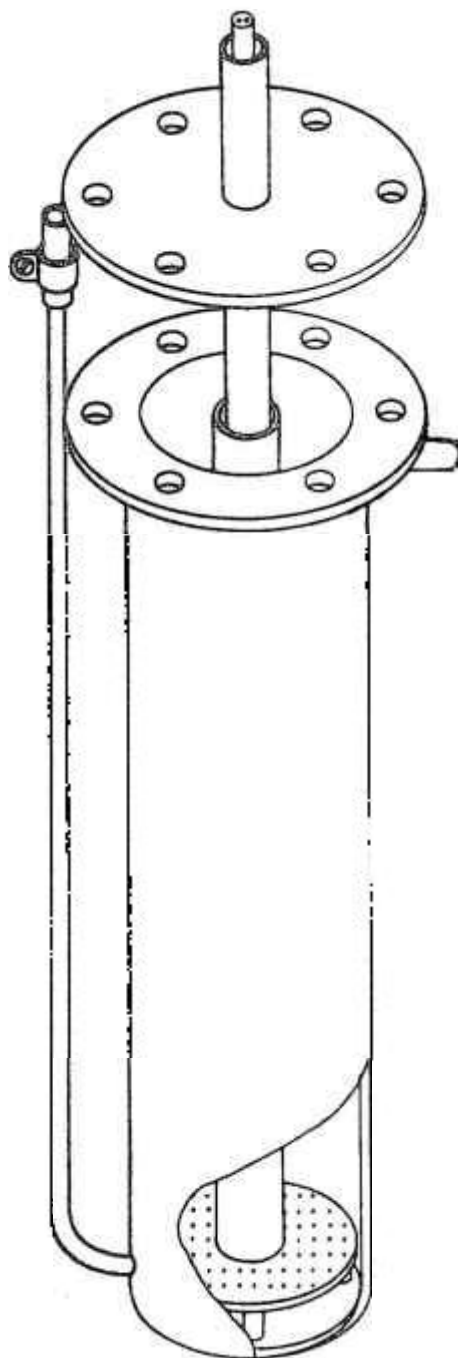


Figura 5 - Reator de redução (isométrico).

N_2 , ambos conectados ao sistema de reação por meio de tubos de polipropileno. Na linha de NH_3 existe um indicador de fluxo, constituído em essência de um manômetro diferencial calibrado para medir a vazão do gás em litros/hora. O instrumento foi confeccionado com tubo de vidro, contendo mercúrio como líquido manométrico, e montado numa placa de lucite. A unidade de N_2 tem a finalidade de purgar o sistema quando necessário, sendo utilizado também para a estabilização do óxido obtido, como será visto posteriormente.

O sistema de reação, que é comum a todas as etapas, é constituído por um reator cilíndrico de inonel (Fig. 4 e 5), com capacidade para processar até 1 kg de DUA por batelada, inserido em um forno elétrico do tipo comumente utilizado em laboratório. Os gases são injetados pela parte inferior do reator e passam através de uma placa perfurada a fim de uniformizar a sua distribuição no interior do mesmo. O tubo de admissão, colocado no interior do forno, serve também como pré-aquecedor dos gases, para evitar o resfriamento do leito de reação. A alimentação do diuranato a ser processado e a retirada do produto após o término da operação são feitos pela parte superior do reator removendo-se a sua tampa. A vedação após o fechamento é assegurada por meio de juntas de amianto revestidas com inonel.

A temperatura da reação é dada por um pirômetro acoplado a um par termoelétrico de cromel-alumel, colocado no centro do reator e isolado do meio reagente por meio de um tubo de proteção. O fato de o termoelemento poder ser deslocado dentro desse tubo permite a leitura imediata da temperatura interna em qualquer ponto ao longo do eixo axial do leito sólido. A água resultante das reações é condensada no tubo de saída, que é em síntese um condensador de gases, e é recolhida numa proveta graduada com 200 ml de capacidade. Dessa maneira pode-se determinar não somente o volume total de água desprendida, como também a velocidade de condensação.

O sistema de absorção compõe-se de dois cilindros de PVC com 500ml de capacidade cada, onde os gases provenientes da reação são borbulhados numa solução de H_2SO_4 2 M. O excesso de NH_3 não craqueado é absorvido pela solução e os demais gases são lançados para a atmosfera. Todas as conexões entre o condensador, a proveta e os recipientes absorvedores são feitas também com tubos de polipropileno.

III.2 MATÉRIA PRIMA EMPREGADA

O DUA utilizado como material de partida nas experiências executadas neste trabalho, proveniente das instalações piloto de purificação de urânio do DEQ, foi preparado sob condições diferentes das que eram normalmente empregadas, isto é, foi precipitado a pH 4 ao invés de pH 7-7,5 como era feito anteriormente. O motivo principal foi que o UO_3 a ser utilizado nesse processo, obtido pela decomposição térmica do DUA preparado da maneira usual, não apresentava a rigidez mecânica necessária ao seu emprego em reatores de leito móvel.

Após uma série de estudos experimentais, por parte da equipe responsável, chegou-se à conclusão de que um dos requisitos fundamentais para solucionar esse problema, dentro das disponibilidades atuais, seria o de proceder-se à precipitação do DUA a pH 4. Considerando-se os objetivos do programa de treinamento, do qual esse trabalho faz parte, decidiu-se obviamente pelo emprego desse mesmo tipo de diuranato como matéria prima nas experiências a serem executadas. A Tabela 4 mostra uma análise típica desse material.

III.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As operações de preparação de UO_2 , de acordo com o esquema adotado neste trabalho, foram executadas basicamente em duas etapas: decomposição térmica do DUA e redução do óxido assim obtido a UO_2 . As experiências foram executadas a partir de 1 kg de diuranato.

A primeira etapa é efetuada aquecendo-se o DUA até uma determinada temperatura, que é, então, mantida constante durante 60 minutos para assegurar a sua completa decomposição, o que pode ser visualizado pela interrupção da condensação de água. A velocidade de aquecimento é controlada aumentando-se a temperatura do forno de um certo valor a cada 10 minutos.

Ajusta-se, em seguida, a temperatura do leito da reação no valor desejado para se efetuar a redução e inicia-se a segunda etapa injetando-se NH_3 sob vazão controlada, durante um tempo determinado, levando-se em consideração a quantidade em excesso necessária para se completar a reação. Uma vez terminada a operação, procede-se ao resfriamento do óxido obtido que é, então, removido do reator e estocado em sacos plásticos, sendo antes retiradas amostras para análise.

Em virtude da alta reatividade do UO_2 obtido, o qual, dependendo da temperatura de redução adotada, oxida-se rapidamente em presença de ar após a sua remoção do reator, é necessário proceder-se à sua estabilização a fim de possibilitar a determinação das suas características físicas e químicas. Por razões que serão posteriormente discutidas, essa estabilização pode ser efetuada de duas maneiras:

- a) Aquecendo o produto obtido durante uma hora a $800^\circ C$ antes de se iniciar o seu resfriamento, logo após o término da injeção de NH_3 ;
- b) Mantendo o óxido obtido sob atmosfera de nitrogênio durante o resfriamento e, em seguida, por mais 30 minutos após ter atingido a temperatura ambiente.

Foram, então, executadas duas séries de experiências, adotando-se em cada uma delas uma das alternativas acima propostas, mas mantendo-se em ambas o mesmo critério de estudo das variáveis experimentais de acordo com a programação descrita a seguir.

III.4 PROGRAMAÇÃO EXPERIMENTAL

III.4.1 Estudo das variáveis experimentais

Com a finalidade de se determinar as melhores condições de obtenção de um UO_2 apropriado para sua conversão a UF_4 , foi estabelecida uma programação por meio da qual estudou-se o efeito das variáveis experimentais sobre as características do óxido obtido. Foram as seguintes as variáveis estudadas:

- Temperatura de calcinação do DUA
- Tempo de calcinação
- Temperatura de redução do óxido obtido na calcinação
- Excesso de NH_3
- Vazão de NH_3 e tempo de redução
- Velocidade de aquecimento

O estudo de cada uma dessas variáveis foi efetuado separadamente, dentro de uma

Tabela 4

Análise típica do diuranato de amônio utilizado nas experiências

Teor de urânio.	70,6%
Teor de urânio (em UO_3).	84,8%
Teor de urânio (em U_3O_8).	83,3%
Teor de NH_3	3,0%
Densidade aparente (solta)	0,91 g/cm ³
Densidade batida	1,15 g/cm ³
Densidade real	4,95 g/cm ³
Superfície específica	0,91 m ² /g
Tamanho médio de partícula	2,34 μ
Impurezas químicas (ppm/U máx.)	
Fe	14
Si	80
Mn	1
B	0,2
Mg	2
Pb	1
Ag	0,1
Cr	3
Sn	1
Al	4
Ni	4
Bi	1
Mo	6
V	11
Cu	0,5
Cd	0,3
Zn	50
P	50

Observação: As determinações foram executadas no DEQ pelo Laboratório Analítico (urânio e amônio), Laboratório de Espectrografia (impurezas químicas) e pelo Laboratório Técnico, com a colaboração do Departamento de Metalurgia Nuclear do IEA (características físicas).

sequência lógica, mantendo-se constantes as demais condições de operação. A fixação desses valores foi feita, em princípio, dentro de um critério mais ou menos arbitrário, mas baseando-se sempre não só nos dados encontrados na literatura, como também na necessidade posterior de extrapolação dos dados para a escala semi-piloto. A medida que as etapas de estudo foram sendo concluídas, os dados previamente fixados foram sendo substituídos pelos valores reais obtidos; no caso de não coincidirem.

Cumpra ressaltar, também, que certas condições foram fixadas de antemão em função de exigências do projeto da planta de produção contínua. Uma delas foi o emprego do DUA precipitado a pH 4, por razões já explicadas. A outra foi o emprego de amônia gasosa como agente redutor, por três razões principais, consideradas como vantajosas em relação ao hidrogênio: 1º) menor risco de manipulação; 2º) por ser cerca de 40% mais barato; 3º) por apresentar uma energia livre de reação mais favorável.

III.4.2 Temperaturas de calcinação e de redução

A determinação das temperaturas de calcinação e de redução foi feita, em princípio, conjuntamente, dentro de uma determinada faixa de variação, já que ambas as etapas são executadas em sequência numa mesma operação. Todavia, considerando-se que a redução é feita a partir do óxido obtido na etapa de calcinação, e que a sua composição, que é função da temperatura de calcinação, deve ser conhecida para que se possa fazer o balanço estequiométrico do consumo de agente redutor, foi feito, a priori, um estudo separado das condições de calcinação.

A faixa de temperatura estudada, em ambos os casos, foi de 300 a 750°C, baseado em consulta realizada na literatura especializada e em estudos previamente realizados, levando-se em consideração a faixa viável de temperatura a ser utilizada na instalação semi-piloto, que foi prevista para processar quantidades de DUA da ordem de 10 a 20 kg.

Abaixo de 250°C praticamente não há reação, e entre 250 e 300°C a decomposição do DUA requer um tempo demasiadamente longo para se completar quando se processam grandes quantidades, o que não seria conveniente considerando-se a disponibilidade de tempo útil para se executar as experiências. Temperaturas acima de 750°C, além de ocasionar a sinterização do produto obtido, exigiriam a construção de um forno que, conforme consultas realizadas junto aos fabricantes especializados, seria excessivamente caro em relação ao orçamento disponível. Considere-se também que a temperatura máxima de operação da planta piloto de produção contínua foi prevista para 700°C.

O estudo das temperaturas de calcinação e de redução foi, então, executado em duas etapas:

- 1º) Delimitação da faixa de operação, feita de acordo com a programação esquematizada na Tabela 5.
- 2º) Ajuste das temperaturas de operação, dentro da faixa delimitada na etapa anterior, com intervalos de 50°C entre cada ponto estudado.

Na determinação das temperaturas, as demais condições de operação foram mantidas

constantes, dentro dos seguintes valores, considerando-se que a massa de DUA utilizada nas experiências é da ordem de 1 kg:

- Velocidade de aquecimento: 100°C/10 minutos
- Vazão de NH₃: 40 litros/hora
- Excesso de NH₃: 100% sobre o consumo estequiométrico requerido ---

III.4.3 Excesso de NH₃

No estudo das demais variáveis o excesso de NH₃ foi fixado em 100% sobre o consumo estequiométrico requerido, com base no levantamento bibliográfico efetuado^(2,57), onde se observa a necessidade de um excesso que oscila geralmente entre 50 e 100% para operações desse tipo (regime de batelada), onde o contacto gás-sólido é muito deficiente em reatores de leito fixo. Foi feita, então, uma variação do consumo de NH₃ desde a quantidade estequiométrica necessária até um excesso de 200%, tomando-se 50, 100 e 150 como valores intermediários.

III.4.4 Vazão de NH₃ e tempo de redução

Sendo a reação de redução exotérmica e heterogênea, a sua velocidade pode ser limitada pela velocidade de transporte do gás, que se difunde por toda a estrutura do sólido até a zona de reação. Em outras palavras, uma variação na vazão do gás acarreta uma variação do tempo de contactação entre os reagentes, podendo ocasionar uma sensível alteração na taxa de reação, que se manifesta sob a forma de produção de calor. O fluxo de gás pode, portanto, atuar como um agente controlador de temperatura, influenciando não só no rendimento da reação como também nas características do produto obtido.

A importância do controle da temperatura é devido ao seu efeito sobre a reação de redução e sobre a reatividade do produto quando da sua fluoridretação. Desde que ambas as reações são altamente exotérmicas e, sob as condições usuais, tem taxas de reação bastante elevadas, o calor deve ser rapidamente removido do leito do pó, a fim de evitar superaquecimento, o que ocasiona a sinterização das partículas e interfere no prosseguimento da reação, devido à perda de reatividade do produto. Se, por outro lado, o calor for removido mais rapidamente do que é produzido, a temperatura ficará abaixo do ponto ideal, e a redução também será afetada resultando em baixo rendimento ou reação incompleta.

Há, portanto, a necessidade de se ter um bom controle da temperatura a fim de que a velocidade de produção de calor seja igual à sua velocidade de dissipação, o que é difícil de se conseguir na prática, uma vez que a transferência de calor através dos óxidos é bastante baixa. Um certo controle da temperatura interna pode ser feito, tentando-se nivelar a temperatura externa do reator ou variando-se a vazão do gás redutor.

Foi feito, então, um estudo do efeito da vazão de NH₃ entre 20 e 80 litros/hora, com intervalo de 20 l/h entre cada ponto investigado. Para o estudo das demais variáveis, o fluxo havia sido fixado em 40 litros/hora, dentro de um critério até certo ponto arbitrário, mas baseado no tempo médio de operação requerido em função da massa de diuranato a ser processada. Operações demasiadamente longas requerem um grande consumo de energia

Tabela 5

Delimitação da faixa de operação a ser estudada neste trabalho
(temperaturas de calcinação e de redução)

TEMP. DE CALCINAÇÃO	TEMP. DE REDUÇÃO
°C	°C
300	300
	450
	600
	750
450	300
	450
	600
	750
600	300
	450
	600
	750
750	300
	450
	600
	750

elétrica, enquanto que as demasiadamente curtas podem resultar em baixo rendimento de reação, decorrente de insuficiente tempo de contacto entre o gás e o sólido.

III.4.5 Velocidade de aquecimento

Conforme citações encontradas na literatura⁽⁵⁷⁾, a velocidade de aquecimento pode exercer alguma influência sobre as características do UO_2 obtido, principalmente quanto à sua densidade e superfície específica. Em virtude disso, foram estudadas velocidades de aquecimento entre 25 e 120°C/10 minutos (capacidade máxima do forno), em função, evidentemente, da regulagem do aquecimento do forno, dadas as dificuldades em se controlar a velocidade da reação em si, que depende, também, de uma série de outros fatores.

III.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS OBTIDOS

III.5.1 Relação O/U

O cálculo da relação O/U das amostras obtidas é feito a partir da determinação direta dos conteúdos de urânio total e de urânio tetravalente por volumetria, segundo método desenvolvido no Laboratório de Química Analítica do DEQ⁽⁷³⁾.

III.5.2 Superfície específica e diâmetro médio de partícula

Foram obtidos pelo método de Fischer, utilizando-se um aparelho "Sub-Sieve Sizer" da Fischer Scientific, que mede a resistência de uma camada de pó ao escoamento de um gás. A área total da superfície das partículas é convertida para o tamanho médio de partícula através de um ábaco⁽⁷⁴⁾. A superfície específica do pó é calculada por meio de uma equação, em função do tamanho de partícula e da densidade da amostra.

III.5.3 Densidade real

A densidade real foi obtida pelo método picnométrico, baseado na determinação do volume de uma massa conhecida do pó imerso em um líquido de densidade conhecida⁽⁷⁵⁾. No nosso caso o líquido utilizado foi tetracloreto de carbono. O volume do sólido é obtido pela determinação das variações de peso quando se enche o picnômetro sucessivamente com o líquido, com o sólido (parcialmente) e com o sólido mais o líquido. O cálculo da densidade é feito por meio de uma fórmula apropriada, em função dos dados acima obtidos.

III.5.4 Densidade aparente

A densidade média ou aparente, chamada comumente "densidade solta", foi obtida de acordo com o método padrão (norma ASTM B212-48)⁽⁷⁶⁾, que consiste em encher, sob condições determinadas, um recipiente de dimensões específicas ($25 \pm 0,05 \text{ cm}^3$) com o pó e pesar essa quantidade, calculando-se, em seguida, a relação massa/volume. Para essas determinações as amostras foram previamente peneiradas e secadas a 110°C durante uma hora, utilizando-se a fração compreendida entre 60 e 120 "mesh".

A densidade batida foi obtida de acordo com o método clássico que consiste em colocar uma quantidade conhecida de pó numa proveta graduada, deixando-a cair livremente 20 vezes de uma altura de 15 cm sobre uma base de cortiça, calculando-se a seguir a densidade do pó a

partir da massa da amostra e do volume que esta ocupa na proveta. No nosso caso, a determinação da densidade foi efetuada transferindo-se a quantidade de pó utilizada na determinação da densidade solta para uma proveta de vidro com 25 ml de capacidade.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 INTRODUÇÃO

Como já foi visto o procedimento experimental programado e executado neste trabalho consistiu basicamente de duas séries de experiências: numa delas foi adotada a técnica de se aquecer o produto obtido (óxido reduzido) durante uma hora a 800°C antes do resfriamento, e na outra a de efetuar-se o resfriamento do produto sob atmosfera de nitrogênio. O objetivo comum em ambos os casos foi o de estabilizar o UO₂ produzido, a fim de evitar a sua rápida oxidação quando em contacto com o ar após a sua remoção do reator, de maneira a obter-se um composto não pirofórico.

De acordo com consultas realizadas na literatura, uma das técnicas comumente adotada para se evitar a formação de um UO₂ pirofórico é a de proceder-se a sua armazenagem em atmosfera protetora de CO₂ colocando-o num recipiente contendo gelo seco durante um período de meia a quatro horas⁽⁵⁷⁾. O óxido submetido a esse tratamento pode, em seguida, ser trabalhado ao ar livre, observando-se, porém, uma lenta oxidação que atinge em 30 dias o seu valor máximo constante de UO_{2,25}.

Uma outra maneira de se evitar essa piroforicidade do UO₂ é aquecê-lo a uma temperatura mais elevada, a fim de diminuir a sua reatividade. Esse aquecimento é efetuado a temperaturas da ordem de 800°C durante um período de tempo variável entre uma e quatro horas, dependendo da quantidade de óxido a ser tratada⁽⁷⁷⁾. Nas instalações francesas de Malvesi a estabilização do UO₂ é feita por processo contínuo, injetando-se uma mistura de oxigênio e nitrogênio a temperaturas entre 20 e 120°C, com um tempo de residência variável entre 15 e 30 minutos⁽⁷⁸⁾. A proporção da mistura não é fornecida por se tratar de interesse de patente, mas sabe-se que o teor de oxigênio é muito pequeno em relação ao nitrogênio⁽⁷⁷⁾.

Dentre essas três técnicas a do aquecimento a 800°C após a redução pareceu, à primeira vista, ser a mais simples. A que utiliza oxigênio diluído em nitrogênio apresentava o problema de se desconhecer a composição da mistura gasosa. Esse problema, contudo, foi resolvido, quando se descobriu que a estabilização do óxido poderia ser efetuada utilizando-se um determinado tipo de nitrogênio fornecido comercialmente contendo um pequeno teor de oxigênio. A técnica, entretanto, difere um pouco daquela já utilizada industrialmente, considerando-se que no caso presente as operações são executadas em regime de batelada, sendo a injeção de nitrogênio iniciada imediatamente após o término da etapa de redução. A que utiliza CO₂ (gelo seco) como agente estabilizante nos pareceu, então, ser pouco prática, em função não só das facilidades disponíveis como também da necessidade de se remover o material do reator para efetuar a sua estabilização, razão pela qual foi, em princípio, abandonada.

Admitindo-se serem as duas primeiras as soluções mais práticas para a estabilização do UO₂ produzido, foi feita uma série de testes preliminares a fim de se determinar as melhores condições de operação, que são as seguintes:

- a) Aquecer o produto obtido (óxido reduzido) durante uma hora a 800°C antes de

iniciar o seu resfriamento;

- b) Conservar o produto obtido (óxido reduzido) sob fluxo de nitrogênio durante o resfriamento e, em seguida, por mais 30 minutos à temperatura ambiente, mantendo-se uma vazão de 20 litros/hora.

Como não se dispunham de dados mais concretos para a avaliação da viabilidade das duas alternativas propostas, bem como das características dos óxidos processados e do seu comportamento durante a etapa de fluoridretação, foram programadas e executadas as duas séries de experiências já mencionadas. Convém ressaltar, entretanto, que as condições acima foram determinadas em função da massa de UO_2 preparado a partir de 1 kg de diuranato de amônio.

É importante ainda lembrar que nem todos os óxidos obtidos apresentaram características pirofóricas, sendo esse fenômeno observado apenas em óxidos preparados a temperaturas inferiores a $700^\circ C$. Com o intuito, porém, de uniformizar o procedimento experimental, todos os óxidos preparados foram submetidos ao processo de estabilização.

IV.2 ESTUDO DA CALCINAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO

IV.2.1 Temperatura de calcinação

A Tabela 6 mostra a influência da temperatura de calcinação do DUA sobre as características das operações e dos produtos obtidos. Pelos resultados apresentados observa-se que:

- A) A composição dos produtos depende fundamentalmente da temperatura de calcinação, e está em perfeito acordo com o que já foi visto no ítem 11.4.4, uma vez que a $300^\circ C$ obtém-se praticamente o UO_3 e acima de $450^\circ C$ o U_3O_8 . Os óxidos de composição intermediária (em relação a UO_3 e U_3O_8) obtidos entre 350 e $450^\circ C$ podem ser encarados na prática como sendo uma mistura de óxidos ou, de uma maneira mais exata, como uma mistura de fases, admitindo-se, então, que sua composição química, determinada por método analítico apropriado⁽⁷⁴⁾, seja na realidade a composição média da mistura. Essas suposições fundamentam-se nos resultados obtidos por Brewer,⁽⁶⁴⁾ que afirma a existência de uma região difásica entre U_3O_8 e UO_3 abaixo de $580^\circ C$, nos diagramas de raios-X de Rundle e col.⁽⁶²⁾ que confirmam a gradual transição de U_3O_8 até UO_3 , e no diagrama de equilíbrio elaborado com base nas pesquisas desenvolvidas no Argonne National Laboratory⁽⁶⁸⁾ onde se observa a existência de soluções sólidas de U_3O_8 e UO_3 no campo compreendido entre $UO_{2,7}$ e UO_3 .
- B) As densidades dos óxidos aumentam progressivamente com a temperatura de preparação, verificando-se que os valores das densidades aparente e batida de UO_3 e U_3O_8 enquadram-se dentro dos limites comumente encontrados⁽²⁾. Por outro lado, as determinações da densidade real acusaram valores um pouco menores que os correspondentes à densidade teórica⁽⁵⁹⁾, o que se justifica considerando-se que essas determinações foram efetuadas pelo método de deslocamento de um líquido (tetracloreto de carbono). Um outro detalhe a ser observado é que as densidades aparente e batida dos óxidos produzidos são, de um modo geral, mais baixas que a

TABELA 6
Efeito da temperatura de calcinação do DUA sobre as características das operações
e dos produtos obtidos

CALCINAÇÃO	CONDENSAÇÃO DE ÁGUA			MASSA DO PRODUTO	RELAÇÃO O/U	DENSIDADE			SUP. ESPECÍFICA	TAM. MÉDIO	
	TEMP. TEMP.	VOLUME	TEMPO			TAXA	SOLTA	BATIDA			REAL-
° C	min	ml	min	ml/min	g	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	m ² /g	μ	
300	200	122	170	0,7	850	2,99	0,71	0,83	5,58	1,38	0,63
350	180	118	150	0,8	848	2,91	0,70	0,82	5,51	1,37	0,65
400	150	120	120	1,0	846	2,83	0,71	0,83	7,31	1,38	0,64
450	120	121	70	1,7	840	2,69	0,72	0,85	7,76	1,40	0,54
500	120	120	60	2,0	838	2,68	0,73	0,87	7,80	1,48	0,51
550	120	119	60	2,0	838	2,68	0,75	0,88	7,92	1,38	0,54
600	120	120	60	2,0	838	2,66	0,85	1,08	8,06	1,35	0,74
650	120	120	60	2,0	836	2,66	0,91	1,12	8,14	0,97	0,76
700	110	122	60	2,0	835	2,66	1,11	1,38	8,17	0,84	0,87
750	100	120	60	2,0	833	2,66	1,27	1,78	8,30	0,72	1,11

Massa de DUA nas operações: 1000 gramas.

do DUA original, enquanto que as densidades reais são, evidentemente, maiores.

- C) A superfície específica dos produtos apresenta-se relativamente estável entre 300 e 600°C, com um ponto máximo em 500°C, mas diminuindo sensivelmente a partir de 650°C, o que confirma a teoria de que o U_3O_8 é bastante sensível à sinterização à temperaturas acima de 600°C⁽³⁷⁾. O tamanho médio de partícula, evidentemente, apresenta um comportamento inverso, e os altos valores obtidos, quando comparados com os encontrados na literatura⁽²⁾, são devidos às características do DUA utilizado como matéria prima.
- D) O tempo de calcinação, aqui definido como o tempo necessário para que o leito reagente atinja a temperatura final de calcinação, é tanto menor quanto maior é essa temperatura, observando-se, entretanto, que o mesmo permanece constante a partir de 450°C.
- E) O volume de água condensada, proveniente da reação de decomposição, é praticamente constante em torno de 120 ml, e o tempo de condensação diminui com a temperatura, tornando-se constante a partir de 450°C. Considera-se como tempo de condensação o tempo durante o qual ocorre o desprendimento de água, ou seja, a reação de decomposição propriamente dita, a qual se inicia cerca de 30 minutos após o início da operação, quando a temperatura do leito sólido atinge aproximadamente 100°. A taxa de reação de conversão de DUA em óxido pode, então, a grosso modo, ser expressa em função da taxa de condensação, e o que se observa pelos dados apresentados é que a mesma aumenta com a temperatura tornando-se constante a partir de 500°C.
- F) A massa dos produtos varia com a temperatura, compreendendo duas fases distintas, cujo ponto de transição situa-se em torno de 400-450°C. Na primeira encontram-se o UO_3 e os óxidos intermediários ($UO_{2,91}$ e $UO_{2,33}$), e na segunda o U_3O_8 . Com base na determinação analítica do teor de UO_3 e de U_3O_8 do DUA utilizado (Tabela 4) verifica-se que as massas obtidas correspondem aproximadamente ao esperado, supondo-se que a pequena diferença existente seja devida aos gases eventualmente absorvidos pelo óxido. O fato de a massa do U_3O_8 diminuir com o aumento da temperatura, aproximando-se ainda mais do valor teórico, reforça essa suposição, pois sabe-se que esses gases são expulsos à medida que a temperatura aumenta.

Em resumo, comparando-se os dados apresentados na Tabela 6 torna-se evidente a caracterização de duas fases distintas de preparação de óxidos de urânio por calcinação de diuranato de amônio, dentro das condições presentes. As características dos produtos obtidos e o comportamento das operações são bastante definidos e correspondem com boa aproximação aos processos usuais de preparação desses óxidos.

IV.2.2 Tempo de calcinação

O tempo de calcinação aqui estudado refere-se ao tempo durante o qual o material permanece sob aquecimento após atingir a temperatura final de calcinação. No intervalo de tempo de 0 a 240 minutos não foram observadas alterações significativas nos dados obtidos,

com exceção de um pequeno acréscimo (cerca de 4%) no valor das densidades e um pequeno decréscimo de cerca de 4% da superfície específica. Conclue-se, portanto, que não há necessidade de se prolongar a calcinação do produto obtido, a não ser no caso de operações a baixas temperaturas (entre 300 e 400°C), quando se recomenda um aquecimento suplementar de 30 minutos para assegurar a completa decomposição do DUA.

IV.2.3 Velocidade de aquecimento

A variação da velocidade de aquecimento do forno, de 25 a 120°C/10 minutos (capacidade máxima de aquecimento do forno), também não acusou alterações significativas nos dados obtidos, com exceção da velocidade de reação, conforme mostra a Tabela 7. Os dados apresentados foram obtidos efetuando-se a calcinação do diuranato à temperatura de 600°C.

Tabela 7

Efeito da velocidade de aquecimento do forno sobre a velocidade de reação

VELOC. DE AQUECIMENTO	TEMPO DE CALCINAÇÃO	CONDENSAÇÃO DE ÁGUA		
		VOLUME	TEMPO	TAXA
°C/10 min	min	ml	min	ml/min
25	160	118	100	1,2
50	120	120	70	1,7
100	120	120	60	2,0
120	100	120	50	2,4

Em vista do que foi acima exposto chega-se à conclusão de que, por uma questão de economia de tempo, as operações podem ser efetuadas utilizando-se a capacidade máxima do forno, pelo menos dentro das condições experimentais deste trabalho.

IV.3 ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO

Para se efetuar a redução dos óxidos obtidos na etapa de calcinação é preciso, evidentemente, conhecer-se o consumo do agente redutor utilizado, com base na composição e na massa do material a ser reduzido. Considerando-se que ambas as etapas, calcinação e redução, são executadas em sequência, o balanço estequiométrico foi feito em função dos dados obtidos e apresentados na Tabela 6. Apenas para efeito de cálculo admitiu-se que os óxidos obtidos por calcinação do DUA entre 300 e 400°C apresentam a composição do UO_3 e a partir de 450°C a do U_3O_8 . Considerou-se ainda que partindo-se de 1 Kg de DUA obtém-se 848 g de UO_3 ou 833 g de U_3O_8 . A Tabela 8 sintetiza o balanço material das reações de obtenção de UO_2 em ambos os casos.

Tabela 8

Balanço material das reações de redução de UO_3 e de U_3O_8 com NH_3

$UO_3 + 2/3 NH_3 \longrightarrow UO_2 + H_2O + 1/3 N_2$		
Reagentes:	UO_3	848 g
	NH_3	33 g (44 litros)
Produtos:	UO_2	800 g
	H_2O	53 g
	N_2	28 g (22 litros)
$U_3O_8 + 4/3 NH_3 \longrightarrow UO_2 + 2 H_2O + 2/3 N_2$		
Reagentes:	U_3O_8	833 g
	NH_3	23 g (30 litros)
Produtos:	UO_2	800 g
	H_2O	36 g
	N_2	18 g (15 litros)

Tendo em vista os resultados acima e considerando-se que foi estipulado inicialmente um excesso de amônia de 100% sobre o estequiométrico requerido, verifica-se que o consumo de NH_3 deve ser de 66 g ou 88 litros no caso de redução de UO_3 e de 46 g ou 60 litros no caso de redução de U_3O_8 .

IV.4 ESTUDO DA ETAPA DE REDUÇÃO

Conforme já foi mencionado anteriormente, foram executadas duas séries de operações de redução: na primeira a estabilização dos óxidos obtidos foi efetuada por meio de aquecimento a

800°C após o término de cada reação, e na segunda por meio de nitrogênio. Os resultados obtidos nessas duas séries de experiências serão apresentados e discutidos separadamente, com o intuito de proporcionar uma melhor compreensão da sua interpretação e uma melhor visualização da viabilidade dos dois processos.

1ª SÉRIE: OPERAÇÕES DE REDUÇÃO COM AQUECIMENTO FINAL

IV.5 EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos nas experiências efetuadas de acordo com a programação estabelecida anteriormente (Tabela 5). Os dados apresentados dão uma idéia geral do comportamento experimental da etapa de redução e das características dos óxidos obtidos, e por meio deles pode-se observar que:

- A) A relação O/U diminui com o aumento da temperatura de redução, caracterizando duas faixas distintas de composição: entre 300 e 450°C obtêm-se óxidos de composição intermediária entre U_3O_8-x , com base nos estudos de alguns autores que afirmam a existência da extensão homogênea da fase U_3O_8 até $UO_{2,6}$ ou $UO_{2,5}$ (66-69). Os óxidos com relação O/U entre 2,02 e 2,10 constituem, evidentemente, diferentes composições da fase UO_2 que, segundo alguns autores, é homogênea até $UO_{2,35}$. Em vista do que foi exposto acima conclui-se que a obtenção de UO_2 , dentro das condições presentes, somente será possível efetuando-se as operações de redução a temperaturas superiores a 450°C, independentemente da temperatura de calcinação utilizada.
- B) As densidades solta e batida aumentam com a temperatura de redução, para cada temperatura de calcinação fixada, mas tendem a diminuir com a elevação dessa última. De um modo geral, essas densidades são mais elevadas que as correspondentes às dos óxidos obtidos na etapa de calcinação. A densidade real corresponde com razoável aproximação aos valores teóricos de cada composto preparado⁽⁵⁹⁾, se bem que um pouco menores, por razões já explicadas.
- C) A superfície específica diminui com o aumento da temperatura de redução, para cada temperatura de calcinação fixada, mas tende a aumentar com a elevação dessa última. Sob esse aspecto, ela apresenta um comportamento quase que idêntico ao que foi observado no estudo da etapa de calcinação.
- D) O rendimento das reações aumenta com a temperatura de redução, tornando-se realmente significativo a partir de 600°C. O cálculo do rendimento foi feito adotando-se como referência a obtenção do composto $UO_{2,00}$ (rendimento de 100%).
- E) A velocidade de reação, expressa em função da taxa de condensação, aumenta com a temperatura de redução, mas diminui, nas operações onde a temperatura de redução é inferior à de calcinação, à medida que a diferença entre essas temperaturas aumenta.

Tabela 9

Efeito da temperatura de redução sobre as características das operações e dos produtos obtidos

TEMP. DE CALCINAÇÃO °C	REDUÇÃO		CONDENSAÇÃO DE ÁGUA			RENDIMENTO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO %	RELAÇÃO O/U	DENSIDADE		SUP. ESPE- CÍFICA m ² /g	
	TEMP. °C	TEMPO min	VOLUME ml	TEMPO min	TAXA ml/min			SOLTA g/cm ³	BATIDA g/cm ³		REAL g/cm ³
300	300	130	16	70	0,2	36,4	2,63	1,26	1,47	8,32	0,48
	450	130	30	120	0,3	49,5	2,50	1,35	1,66	8,55	0,52
	600	130	40	120	0,3	89,9	2,10	1,36	1,66	10,07	0,40
	750	130	50	100	0,5	98,0	2,03	1,68	1,91	10,80	0,29
450	300	90	0			8,7	2,63	1,05	1,24	8,41	0,62
	450	90	24	80	0,30	27,5	2,50	1,27	1,43	8,83	0,66
	600	90	35	70	0,50	92,8	2,05	1,32	1,49	10,88	0,49
	750	90	36	70	0,51	97,1	2,02	1,68	1,95	10,89	0,40
600	300	90	0			4,5	2,63	0,98	1,23	7,72	0,74
	450	90	12	80	0,15	26,8	2,49	1,11	1,35	8,84	0,82
	600	90	35	70	0,50	95,5	2,03	1,24	1,43	10,90	0,65
	750	90	36	70	0,51	97,0	2,02	1,52	1,74	10,95	0,54
750	300	90	0			4,5	2,63	0,98	1,27	8,27	0,72
	450	90	12	80	0,15	27,3	2,48	0,98	1,32	8,95	0,76
	600	90	36	70	0,51	97,0	2,02	0,98	1,28	10,93	0,64
	750	90	36	60	0,60	97,0	2,02	1,24	1,42	10,95	0,52

Massa de DUA utilizada nas operações: 1000 gramas.

IV.5.1 Delimitação da faixa de operação

O estudo das condições de fluoridretação dos óxidos obtidos neste trabalho, desenvolvido paralelamente⁽¹⁾, revelou que a obtenção de pós de UF₃ considerado como de boa qualidade somente será possível se esses óxidos possuírem as seguintes características:

- Relação O/U máxima : 2,05
- Superfície específica máxima : 0,50 m²/g
- Superfície específica mínima : 0,44 m²/g

As demais propriedades dos compostos a serem fluoridretados não exerceram influência significativa sobre a determinação das condições experimentais de operação.

Conclui-se, portanto, que a superfície específica pode perfeitamente ser utilizada, de maneira prática e simples, como uma medida indireta da reatividade química dos pós de UO₂ preparados, quanto ao aspecto da sua fluoridretação, respeitando-se o limite máximo de composição estipulado (UO_{2,95}).

A delimitação da faixa de temperatura a ser utilizada requer, portanto, uma análise individual dessas duas variáveis em jogo no processo, o que será feito através do exame das figuras apresentadas a seguir, com base nos requisitos apresentados acima.

As figuras 6 e 7 mostram a variação da relação O/U em função das temperaturas de redução (Tr) e de calcinação (Tc), respectivamente. Pelo exame da primeira verifica-se que:

- para Tc = 300°C ⇒ Tr ≥ 700°C (1)
- para Tc = 450°C ⇒ Tr ≥ 600°C (2)
- para Tc = 600°C ⇒ Tr ≥ 575°C (3)
- para Tc = 750°C ⇒ Tr ≥ 540°C (4)

Portanto, à medida que aumenta a temperatura de calcinação do DUA diminui a temperatura de redução do óxido para o mesmo valor 2,05 fixado para a relação O/U.

Do exame da Figura 7 conclui-se que:

$$- Tr > 450^{\circ}\text{C} \quad (5)$$

isto é, que a temperatura de redução para óxidos obtidos por calcinação do DUA entre 300 e 750°C não pode ser inferior a 450°C.

As Figuras 8 e 9 mostram a variação da superfície específica com as temperaturas de calcinação e de redução, respectivamente. Pela primeira verifica-se que:

- para Tc = 300°C ⇒ 500°C ≤ Tr ≤ 570°C (6)
- para Tc = 450°C ⇒ 600°C ≤ Tr ≤ 675°C (7)
- para Tc = 600°C ⇒ Tr > 750°C (8)
- para Tc = 750°C ⇒ Tr > 800°C (9)

Pela segunda:

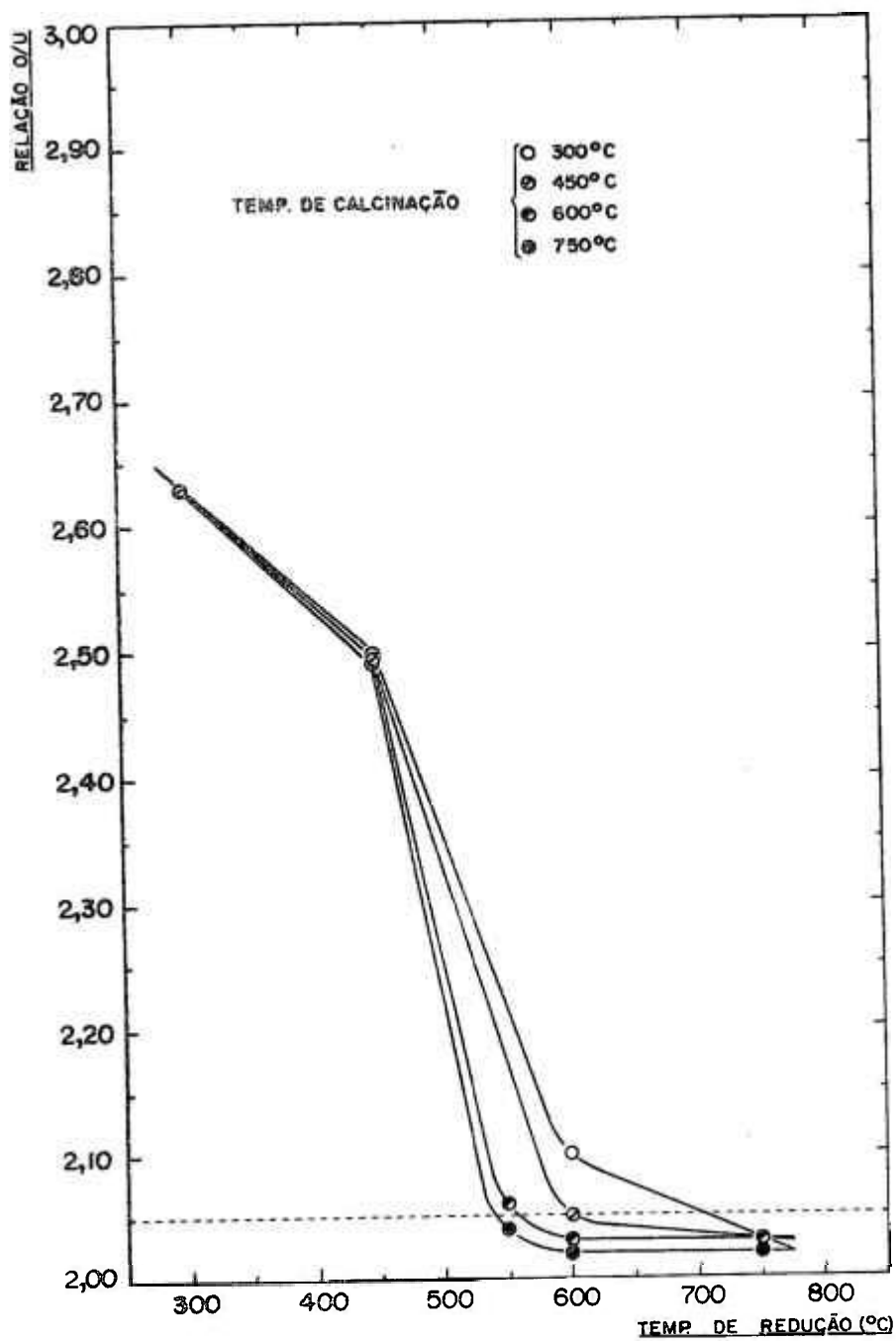


Fig. 6 - Efeito da temperatura de redução sobre a relação O/U.

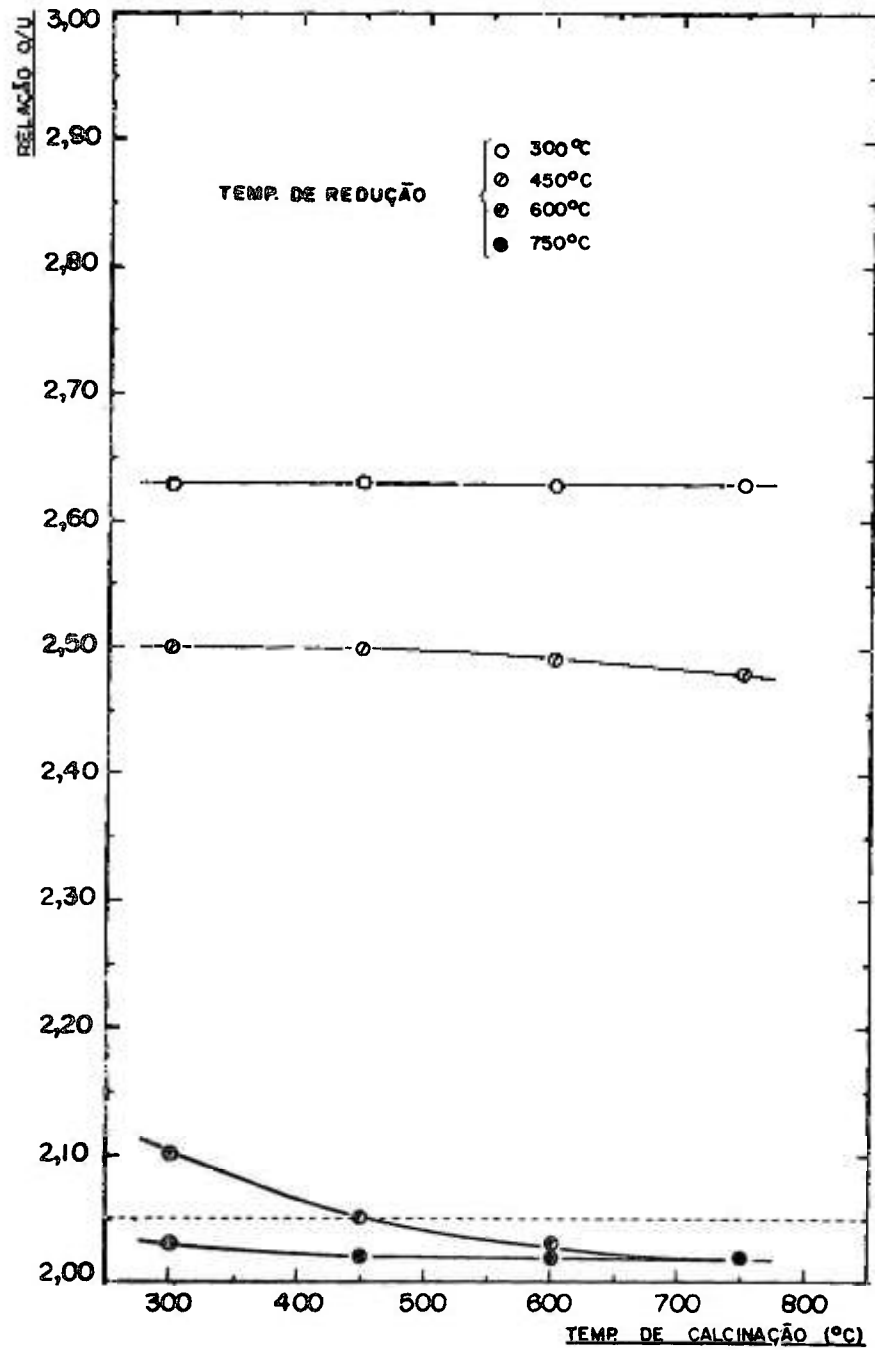


Fig. 7 - Efeito da temperatura de calcinação sobre a relação O/U.

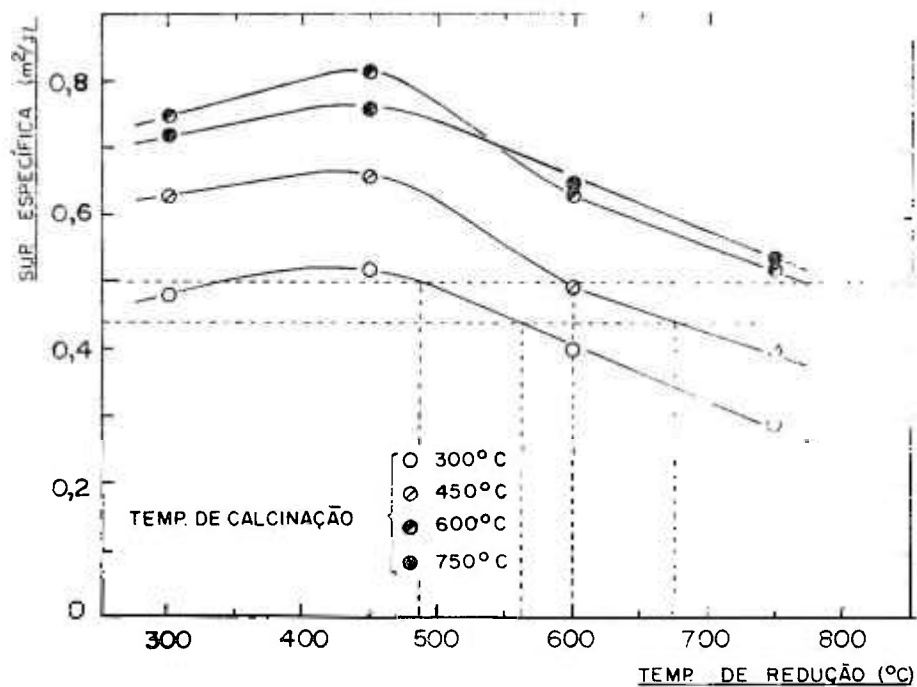


Fig. 8 - Efeito da temperatura de redução na sup. específica.

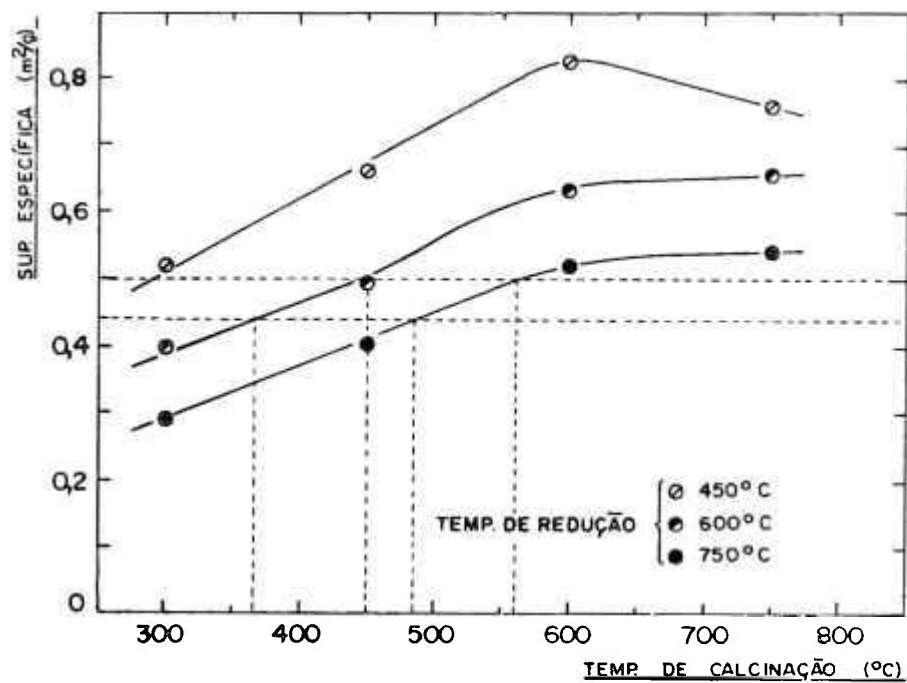


Fig. 9 - Efeito da temperatura de calcinação na sup. específica.

- para $T_r = 450^\circ\text{C} \Rightarrow T_c < 300^\circ\text{C}$ (10)
- para $T_r = 600^\circ\text{C} \Rightarrow 375^\circ \leq T_c \leq 450^\circ\text{C}$ (11)
- para $T_r = 750^\circ\text{C} \Rightarrow 475^\circ \leq T_c \leq 550^\circ\text{C}$ (12)

Uma análise comparativa dos dados acima permite observar que:

- a) As hipóteses (1) e (6) não se satisfazem mutuamente, razão pela qual são ambas eliminadas;
- b) A hipótese (7) limita o campo da hipótese (2), mas é perfeitamente viável;
- c) As hipóteses (8), (9) e (10) são inviáveis em vista dos limites de temperatura pré-fixados, o que elimina também (3) e (4);
- d) As hipóteses (11) e (12) satisfazem às condições já aceitas e enquadram-se dentro dos limites permissíveis.

Em vista disso, conclue-se que as faixas de temperaturas a serem estudadas conjuntamente são:

$$450^\circ\text{C} \leq T_c < 600^\circ\text{C}$$

$$600^\circ\text{C} \leq T_r < 750^\circ\text{C}$$

IV.5.2 Ajuste das temperaturas de calcinação e de redução

As faixas de temperatura delimitadas no estudo anterior foram estudadas a intervalos de 50°C . Os dados apresentados nas Figuras 10 e 11 sugerem que, quanto ao aspecto da relação O/U, todo o campo anteriormente delimitado é viável. O exame conjunto das Figuras 12 e 13, contudo, revela que, quanto ao aspecto da superfície específica, a faixa de operação se restringe a:

- para $T_c = 440^\circ\text{C} \Rightarrow 550^\circ\text{C} \leq T_r \leq 600^\circ\text{C}$ (13)
- para $T_c = 450^\circ\text{C} \Rightarrow 600^\circ\text{C} \leq T_r \leq 675^\circ\text{C}$ (14)
- para $T_c = 460^\circ\text{C} \Rightarrow 675^\circ\text{C} \leq T_r \leq 740^\circ\text{C}$ (15)
- para $T_c = 470^\circ\text{C} \Rightarrow T_r = 750^\circ\text{C}$ (16)

Os resultados (13), (15) e (16) foram obtidos por extrapolação, e os testes de fluoridreção executados posteriormente⁽¹¹⁾ mostraram que o maior índice de conversão a UF_4 (99,15%) foi conseguido a partir do UO_2 preparado sob as seguintes condições:

- Temperatura de calcinação: 450°C
- Temperatura de redução: 600°C

IV.6 EFEITO DA VAZÃO E DO EXCESSO DE NH_3 NA REDUÇÃO

As Figuras 14 e 15 mostram os resultados obtidos no estudo da influência do excesso de agente redutor respectivamente sobre a relação O/U e a superfície específica dos óxidos preparados sob as condições acima estipuladas. O excesso de NH_3 foi calculado em função dos

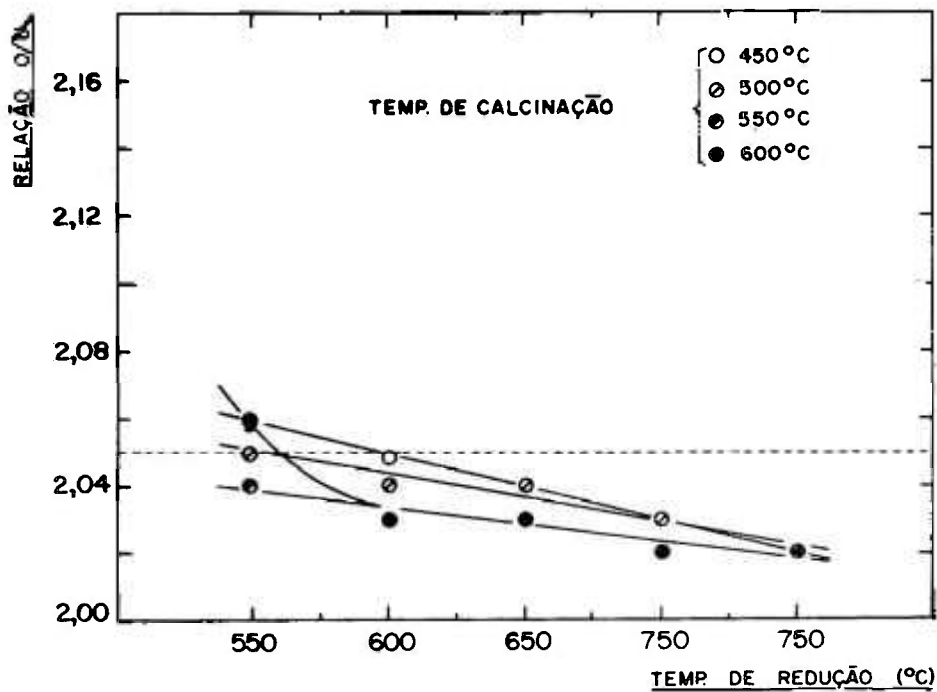


Fig. 10 - Efeito da temperatura de redução na relação O/U.

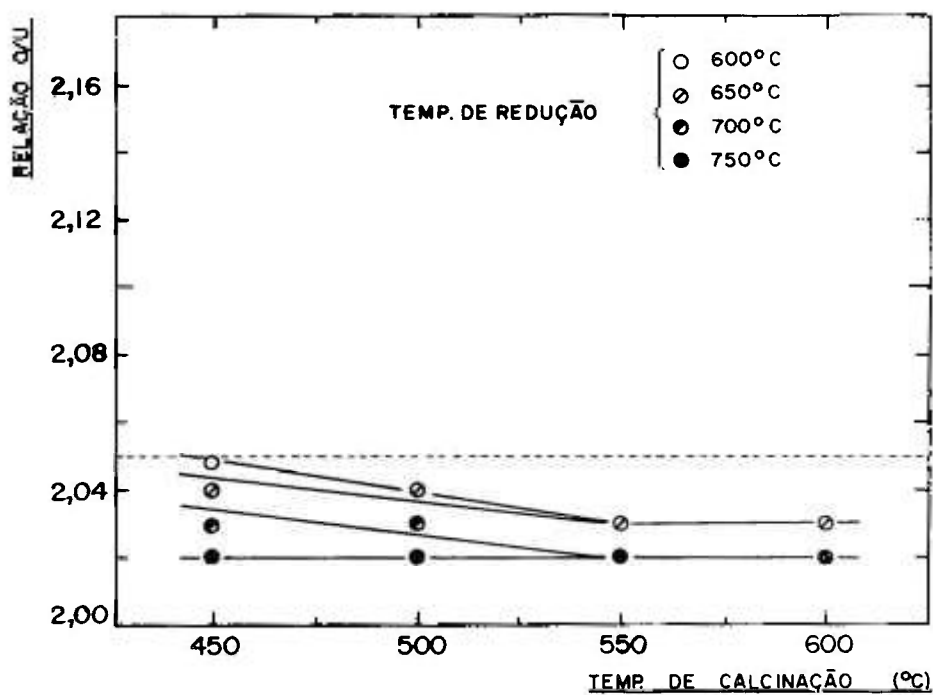


Fig. 11 - Efeito da temperatura de calcinação na relação O/U.

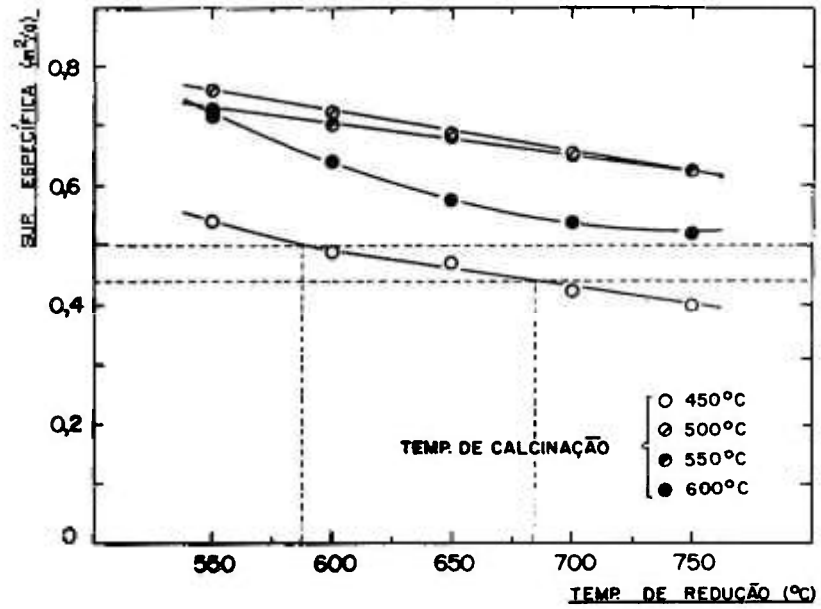


Fig. 12 - Efeito da temperatura de redução na sup. específica.

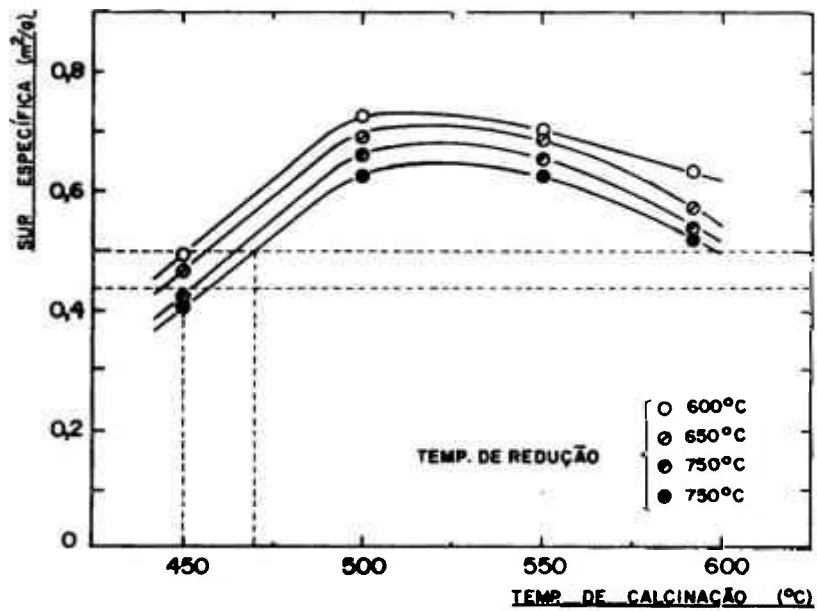


Fig. 13 - Efeito da temperatura de calcinação na sup. específica.

dados da Tabela 8, tomando-se como base a reação de redução de U_3O_8 a UO_2 .

Por meio das figuras citadas, verifica-se que, para satisfazer aos requisitos exigidos, quanto ao aspecto das características do UO_2 a ser fluoridretado, é necessário um excesso mínimo de 80% de gás redutor sobre o consumo estequiométrico requerido para se processar a reação, ou seja, 54 litros ou 41,5 gramas de NH_3 .

As Figuras 16 e 17, por sua vez, representam o comportamento da relação O/U e da superfície específica dos compostos obtidos com a variação da vazão de amônia, observando-se claramente que a faixa viável de utilização estende-se até 40 litros/hora. Acima desse valor há uma queda de rendimento da reação, verificado em função do aumento da relação O/U indicando a necessidade de um maior excesso de NH_3 para compensar o menor tempo de contacto entre o gás e o sólido.

As Tabelas 10 e 11 mostram o comportamento experimental das reações de redução, em função da variação do excesso e da vazão de NH_3 , respectivamente.

Tabela 10

Efeito do excesso de NH_3 sobre as características das operações de redução
($T_c = 450^\circ C$, $T_r = 600^\circ C$, massa de DUA = 1000 g)

CONSUMO DE NH_3		TEMPO DE OPERAÇÃO	CONDENSAÇÃO DE ÁGUA			RENDIMENTO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO
EXCESSO	VOLUME		VOLUME	TEMPO	TAXA	
%	litros	min	ml	min	ml/min	%
0	30	45	26	45	0,6	59,4
50	45	68	34	68	0,5	91,3
100	60	90	35	70	0,5	92,8
150	75	112	35	70	0,5	94,2
200	90	135	35	70	0,5	95,7

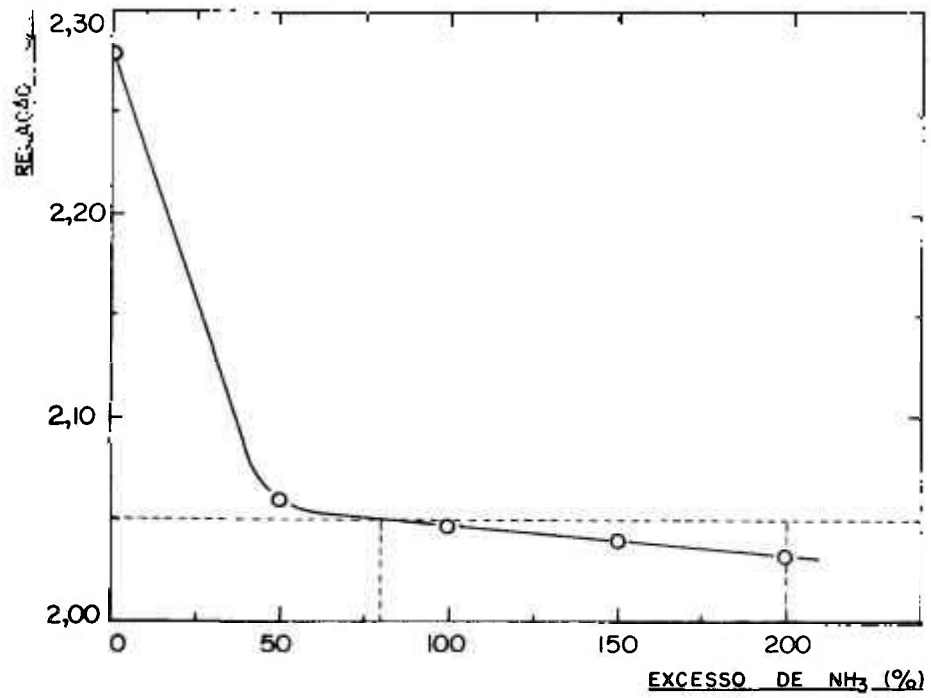


Fig. 14 - Efeito do excesso de NH₃ na relação O/U.

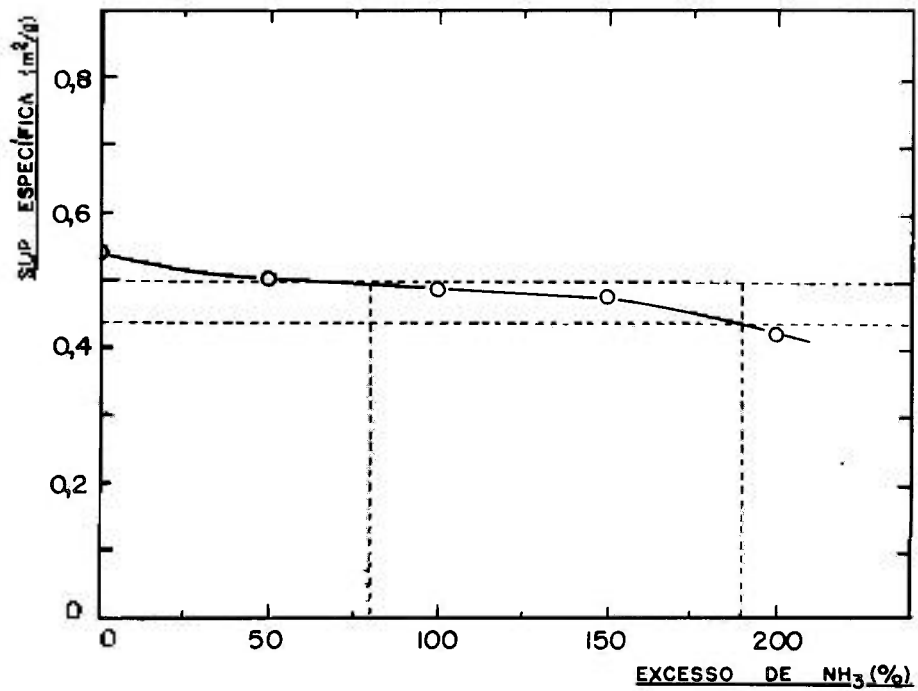


Fig. 15 - Efeito do excesso de NH₃ na sup. específica.

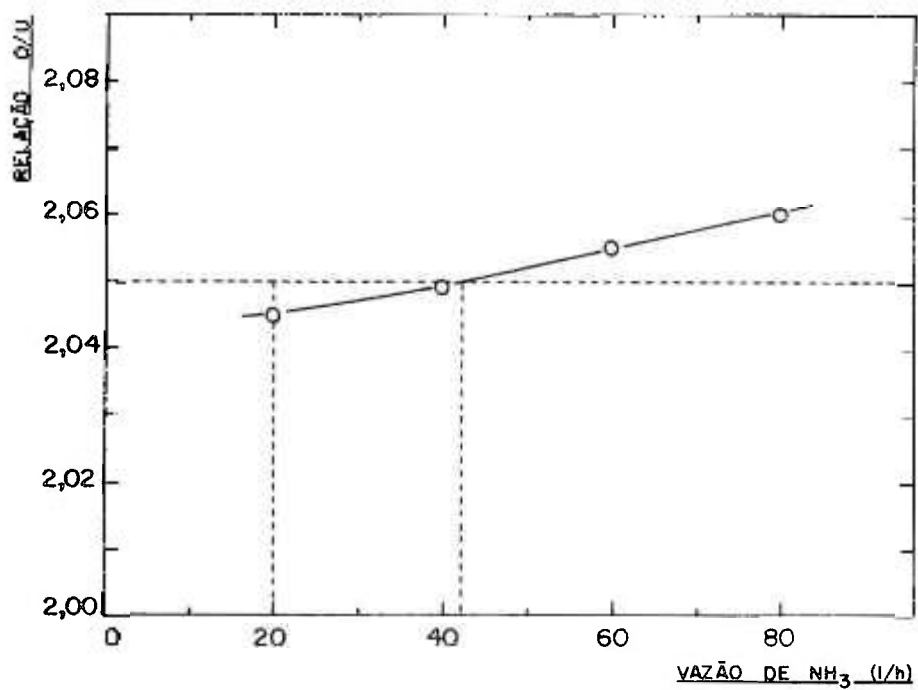
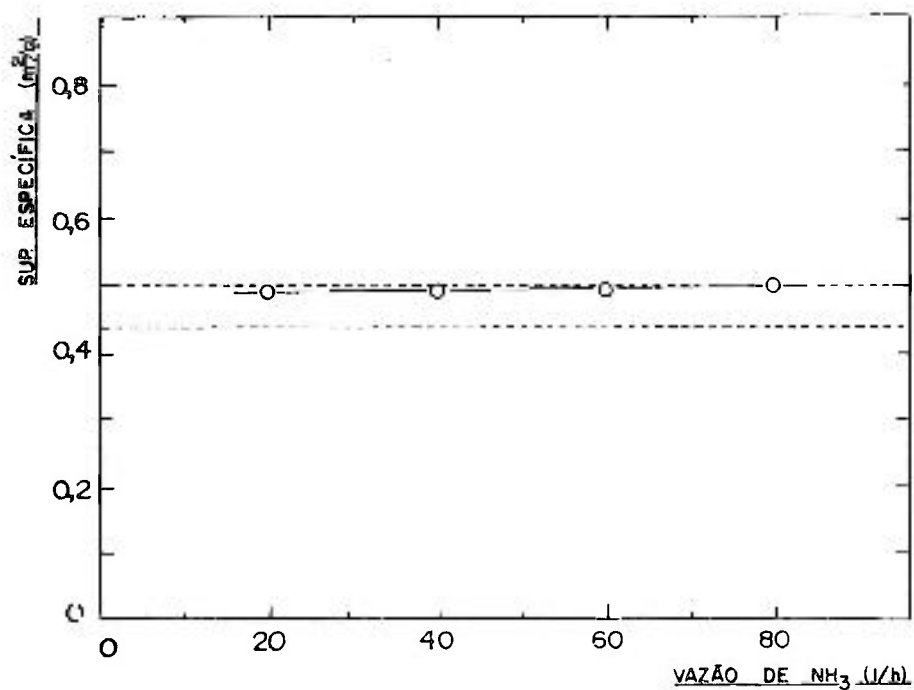
Fig. 16 - Efeito da vazão de NH₃ na relação O/U.Fig. 17 - Efeito da vazão de NH₃ na sup. específica.

Tabela 11

Efeito da vazão de NH_3 sobre as características das operações de redução.
($T_c = 450^\circ\text{C}$, $T_r = 600^\circ\text{C}$, massa de DUA = 1000 g)

VAZÃO DE NH_3	TEMPO DE OPERAÇÃO	CONDENSAÇÃO DE ÁGUA			RENDIMENTO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO
		VOLUME	TEMPO	TAXA	
l/h	min	ml	min	ml/min	%
20	180	34	160	0,2	94,2
40	90	35	70	0,5	92,8
60	68	35	60	0,6	92,0
60	45	35	45	0,8	91,3

O exame conjunto dos dados apresentados nessas Tabelas permite verificar que a velocidade de reação não é apreciavelmente afetada pela variação do excesso de NH_3 , mas aumenta sensivelmente com a vazão. Lembrando que as reações de redução são altamente exotérmicas, um outro aspecto a ser considerado é que, apesar da variação da taxa de reação, não foram constatadas alterações significativas na temperatura média do leito reagente.

O fato de a superfície específica permanecer estável com o aumento da vazão (Figura 17) indica que não houve realmente aumento de temperatura maior que o comumente observado nas demais experiências (cerca de 10°C). A explicação mais provável é que o gás redutor, injetado a velocidades relativamente altas, entra no reator a temperaturas mais baixas, devido ao menor tempo de residência no tubo pré aquecedor. Como o tempo de contacto também é menor, o gás atua como um elemento refrigerante, removendo o calor liberado pela reação, o que foi constatado pela elevação da temperatura dos gases de saída.

IV.7 MELHORES CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DE UO_2

Em vista dos resultados obtidos nessa série de experiência, verifica-se que as melhores condições de preparação de UO_2 apropriado a sua conversão em UF_4 , de acordo com a programação executada, são:

- Temperatura de calcinação : 450°C
 - Temperatura de redução : 600°C
 - Consumo de NH_3 : 80% de excesso
 - Vazão de NH_3 : 40 litros/hora
 - Aquecimento final : 60 min a 800°C
- (Massa de DUA utilizada = 1000 g)

2ª SÉRIE: OPERAÇÕES DE REDUÇÃO SEM AQUECIMENTO FINAL

IV.8 EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO

As operações desta série foram executadas de acordo com a mesma programação experimental utilizada na primeira. Os resultados obtidos e a sua discussão foram, também, apresentados da mesma forma e com o mesmo objetivo: determinação das melhores condições de operação.

Na Tabela 12 estão representados os dados referentes às características dos óxidos obtidos em função da temperatura de redução, por meio dos quais verifica-se que as propriedades apresentam variações praticamente idênticas às observadas na primeira série de experiências, diferindo, contudo, nos seus valores absolutos.

Tabela 12

Efeito da temperatura de redução sobre as características dos óxidos obtidos

TEMP. DE CALCINAÇÃO	TEMP. DE REDUÇÃO	RELAÇÃO O/U	DENSIDADE			SUP. ESPECÍFICA
			SOLTA	BATIDA	REAL	
°C	°C		g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	m ² /g
300	300	2,66	1,18	1,31	7,72	1,20
	450	2,50	1,21	1,43	8,56	1,05
	600	2,03	1,24	1,50	10,84	0,73
	750	2,01	1,46	1,60	10,88	0,40
450	300	2,64	1,14	1,34	8,23	1,38
	450	2,44	1,23	1,45	9,08	1,07
	600	2,02	1,25	1,42	10,85	0,66
	750	2,01	1,47	1,62	10,86	0,49
600	300	2,64	0,92	1,19	8,35	1,38
	450	2,44	0,96	1,27	8,73	1,25
	600	2,02	1,19	1,34	10,88	0,66
	750	2,01	1,58	1,73	10,90	0,49
750	300	2,62	0,90	1,13	8,36	1,38
	450	2,43	1,14	1,23	8,77	1,07
	600	2,02	1,11	1,29	10,91	0,66
	750	2,01	1,23	1,39	10,93	0,52

Massa de DUA utilizada: 1000 g

Sob esse aspecto vê-se que a relação O/U, por exemplo, apresenta valores um pouco menores, principalmente nas reduções a temperaturas mais altas. O fato de as diferenças serem bastante pequenas já era de certa forma esperado, uma vez que o aquecimento final do produto não deveria alterar a sua composição, que é função principalmente da temperatura de preparação. A determinação das densidades acusou, também, valores menores que os da série anterior, mas com a mesma tendência de variação.

A principal diferença observada, porém, foi com relação à superfície específica, que apresentou valores bastante mais elevados que os da Tabela 9, principalmente nas reduções a temperaturas mais baixas.

A temperaturas mais elevadas, contudo, e com o aumento da temperatura de calcinação, a diferença diminuiu gradativamente até os valores praticamente se igualarem, o que indica nitidamente a influência do aquecimento final do óxido sobre a variável em questão.

O comportamento experimental das operações de redução também não apresentou alterações apreciáveis com a variação da temperatura, em relação aos dados obtidos na primeira série de operações a não ser, evidentemente, um pequeno acréscimo de rendimento das reações onde a relação O/U dos produtos foi menor.

IV.8.1 Delimitação da faixa de operação

A delimitação da faixa de temperatura a ser utilizada obedeceu ao mesmo critério analítico já adotado das variáveis de influência no processo (relação O/U e superfície específica), através das figuras apresentadas a seguir baseado nos requisitos exigidos anteriormente apresentados (§ IV.5.1).

As Figuras 18 e 19 mostram a variação da relação O/U com a variação das temperaturas de redução (T_r) e de calcinação (T_c), respectivamente, observando-se, pela primeira, que:

$$\text{- para } T_c = 300^\circ\text{C} \Rightarrow T_r \geq 580^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$\text{- para } T_c = 450^\circ\text{C} \Rightarrow T_r \geq 570^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$\text{- para } T_c = 600^\circ\text{C} \Rightarrow T_r \geq 570^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$\text{- para } T_c = 750^\circ\text{C} \Rightarrow T_r \geq 570^\circ\text{C} \quad (4)$$

$$\text{Pela segunda:} \quad T_r > 450^\circ\text{C} \quad (5)$$

As Figuras 20 e 21 mostram, por sua vez, a variação da superfície específica com a variação das temperaturas de redução e de calcinação, respectivamente, observando-se, pela primeira, que:

$$\text{- para } T_c = 300^\circ\text{C} \Rightarrow 700^\circ\text{C} \leq T_r \leq 725^\circ\text{C} \quad (6)$$

$$\text{- para } T_c = 450^\circ\text{C} \Rightarrow 735^\circ\text{C} \leq T_r \leq 750^\circ\text{C} \quad (7)$$

$$\text{- para } T_c = 600^\circ\text{C} \Rightarrow T_r \text{ é inviável}$$

Pela Fig. 21:

$$\begin{aligned} \text{- para } T_r \leq 600^\circ\text{C} &\Rightarrow T_c \text{ é inviável} \\ \text{- para } T_r = 750^\circ\text{C} &\Rightarrow 375^\circ\text{C} \leq T_c \leq 450^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (8)$$

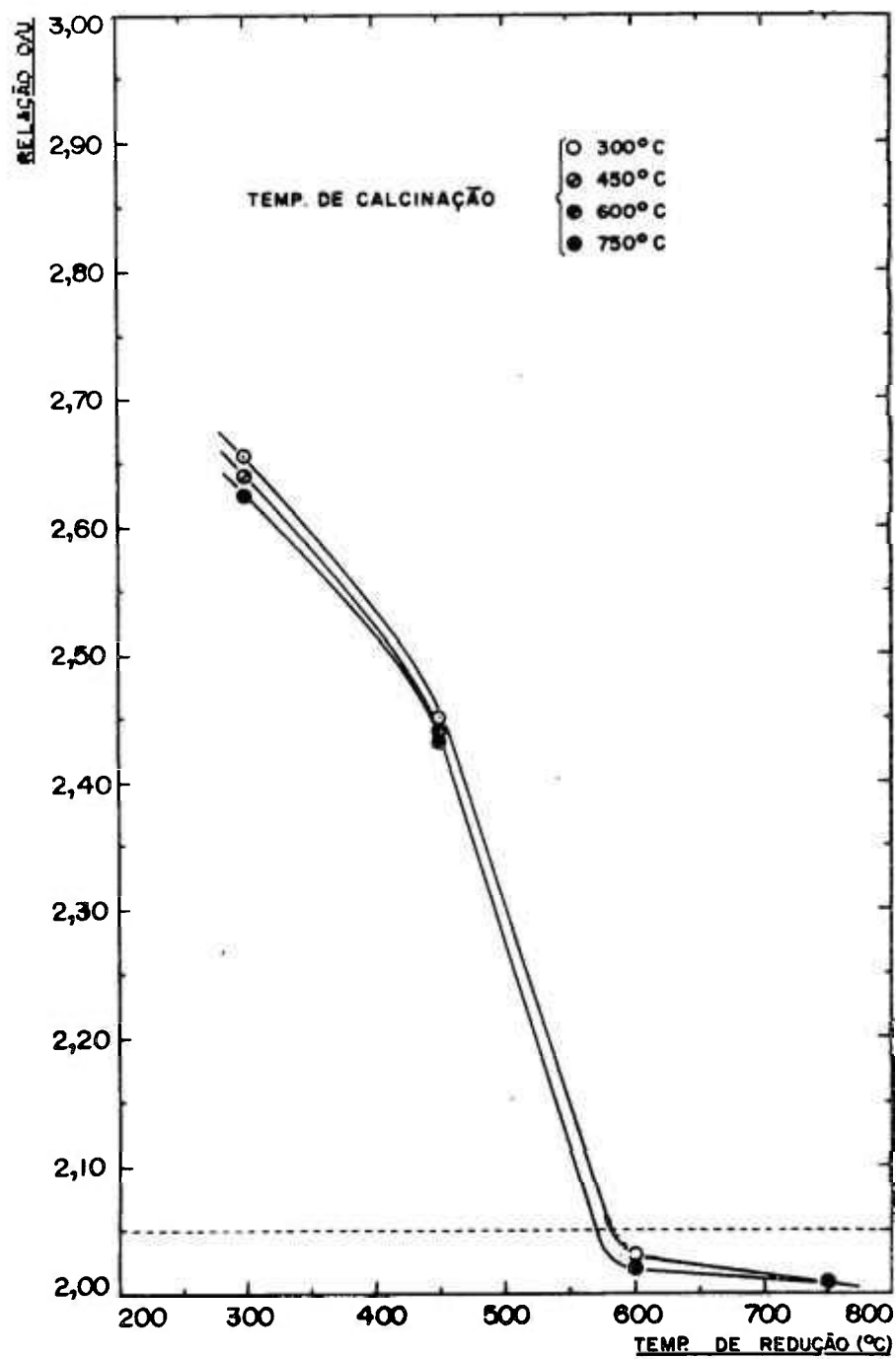


Figura 18 - Efeito da temperatura de redução na relação O/U.

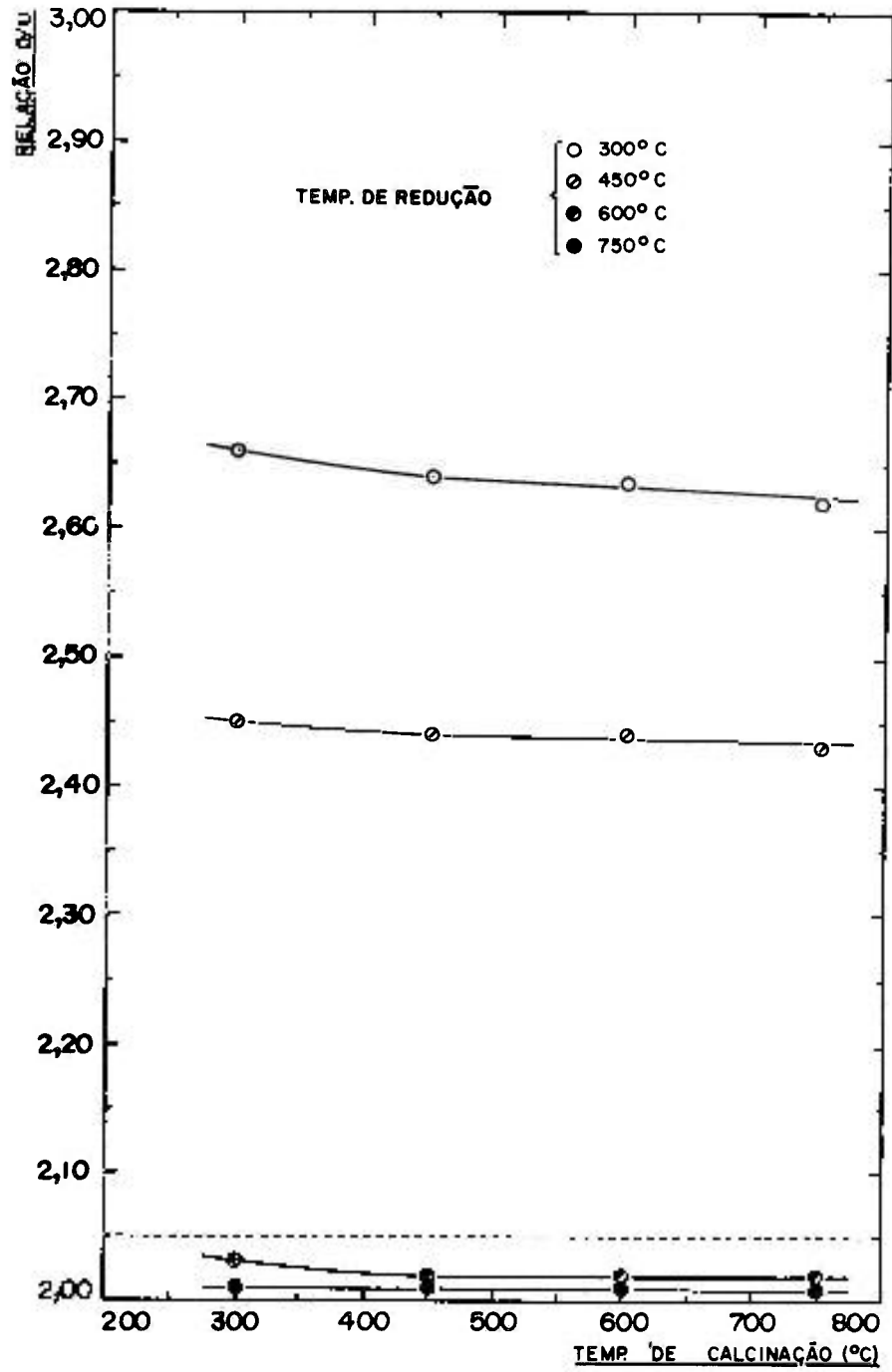


Figura 19 - Efeito da temperatura de calcinação na relação O/U.

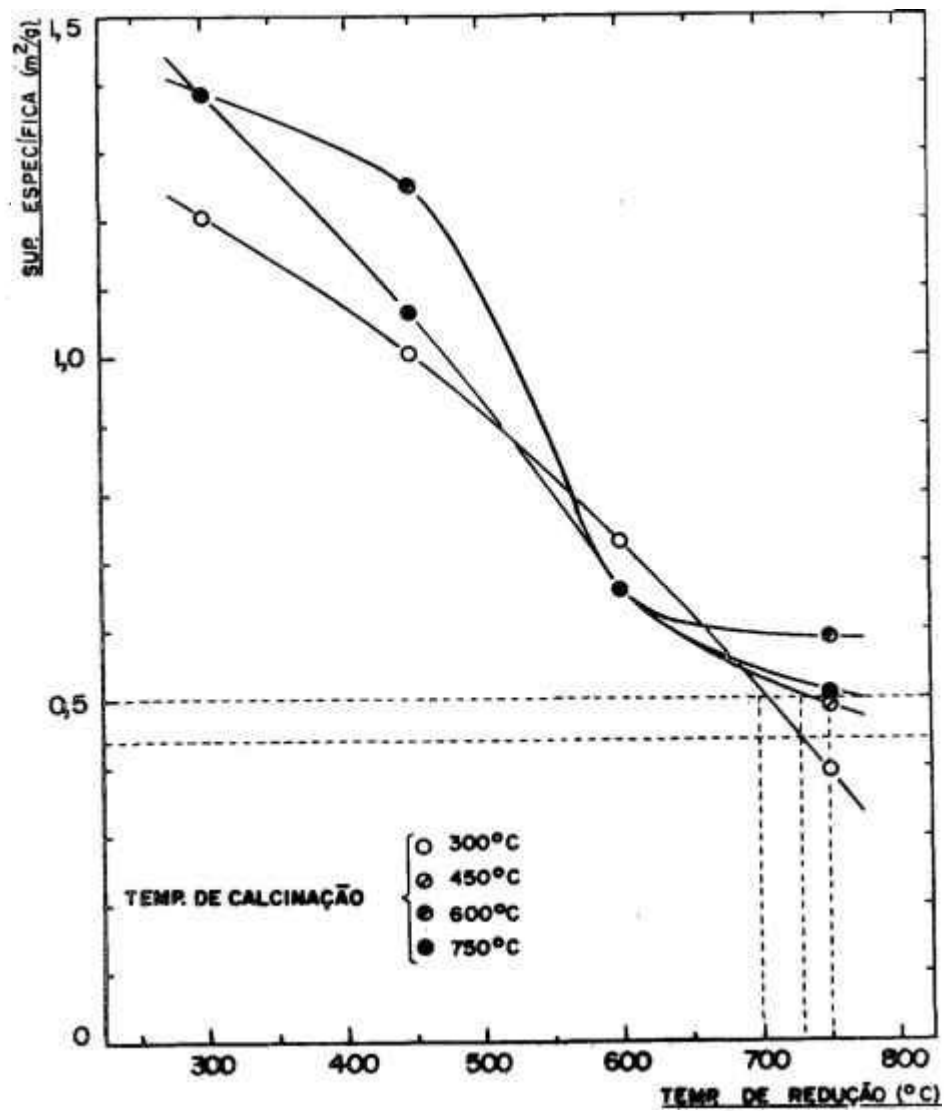


Figura 20 - Efeito da temperatura de redução na sup. específica.

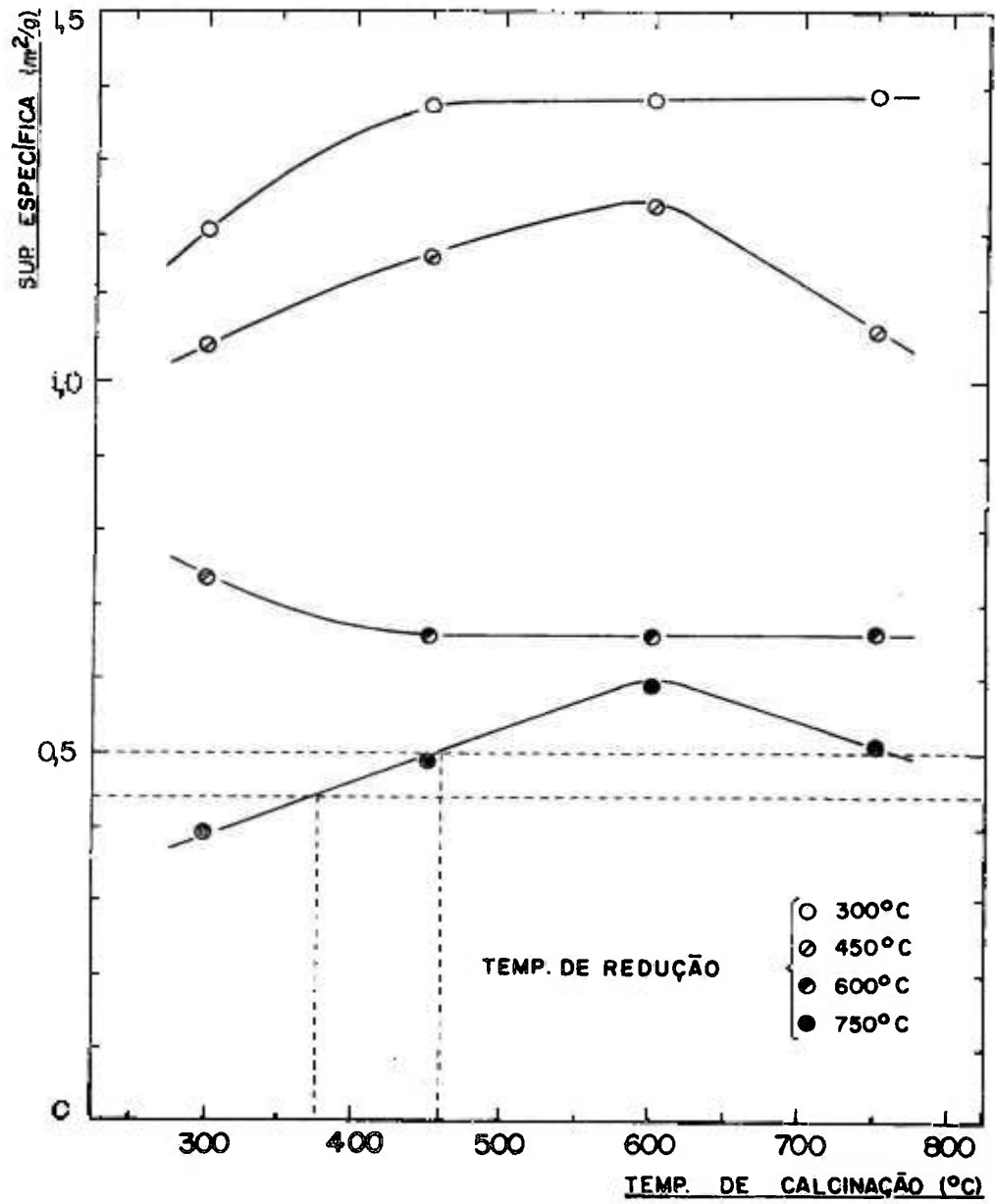


Figura 21 - Efeito da temperatura de calcinação na sup. específica.

Fazendo-se uma análise comparativa dos dados acima, conclue-se que as faixas de temperatura a serem estudadas são:

$$300^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 450^{\circ}\text{C}$$

$$700^{\circ}\text{C} \leq T_r \leq 750^{\circ}\text{C}$$

IV.8.2 Ajuste das temperaturas de calcinação e de redução

Tendo em vista que a faixa de temperatura de redução a ser estudada é muito restrita, o ajuste dessa temperatura foi feito entre 600 e 750°C, com a finalidade de se obter um maior número de pontos para as curvas representativas.

As Figuras 22 e 23 mostram que, no que diz respeito à relação O/U toda a faixa estudada é viável. Os dados apresentados nas Figuras 24 e 25 revelam, porém, que, quanto à superfície específica, a faixa viável de operação limita-se a:

$$\text{- para } T_c = 300^{\circ}\text{C} \Rightarrow 700^{\circ}\text{C} \leq T_r \leq 725^{\circ}\text{C} \quad (9)$$

$$\text{- para } T_c = 310^{\circ}\text{C} \Rightarrow 725^{\circ}\text{C} \leq T_r \leq 750^{\circ}\text{C} \quad (10)$$

$$\text{- para } T_c = 450^{\circ}\text{C} \Rightarrow T_r = 750^{\circ}\text{C} \quad (11)$$

O resultado (10) foi obtido por extrapolação, e os dados obtidos na etapa de fluoridreção⁽¹⁾ confirmaram os aqui apresentados e mostraram que os maiores índices de conversão a UF₄ foram conseguidos a partir dos óxidos preparados sob as seguintes condições:

1) - Temperatura de calcinação : 300°C
 - Temperatura de redução : 700°C
 Rendimento em UF₄ = 99,06%

2) - Temperatura de calcinação : 450°C
 - Temperatura de redução : 750°C
 Rendimento em UF₄ = 99,09%

Esses resultados referem-se, evidentemente, aos óxidos preparados sem aquecimento final.

IV.9 EFEITO DA VAZÃO E DO EXCESSO DE NH₃ NA REDUÇÃO

1ª opção: T_c = 300°C e T_r = 700°C

As Figuras 26 e 27 mostram a influência do excesso de NH₃ respectivamente sobre a relação O/U e a superfície específica dos óxidos preparados nessas condições de temperatura. Verifica-se que o excesso mínimo necessário é da ordem de 50% sobre o consumo estequiométrico requerido, isto é, 49,5 gramas ou 66 litros de amônia.

As Figuras 28 e 29, por sua vez, mostram o comportamento das duas variáveis estudadas em função da vazão de NH₃, que, conforme se verifica, pode ser utilizada até 50 litros/hora, sem prejudicar as características do óxido obtido.

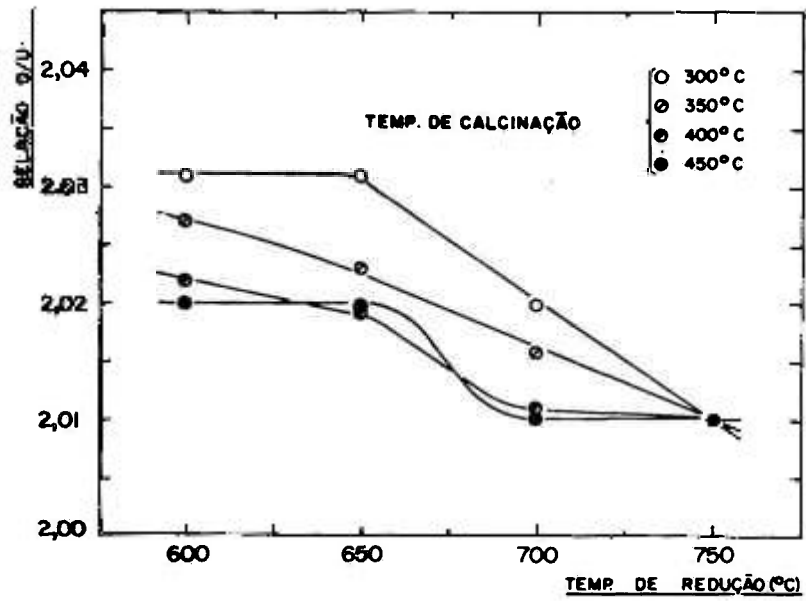


Figura 22 - Efeito da temperatura de redução na relação O/U.

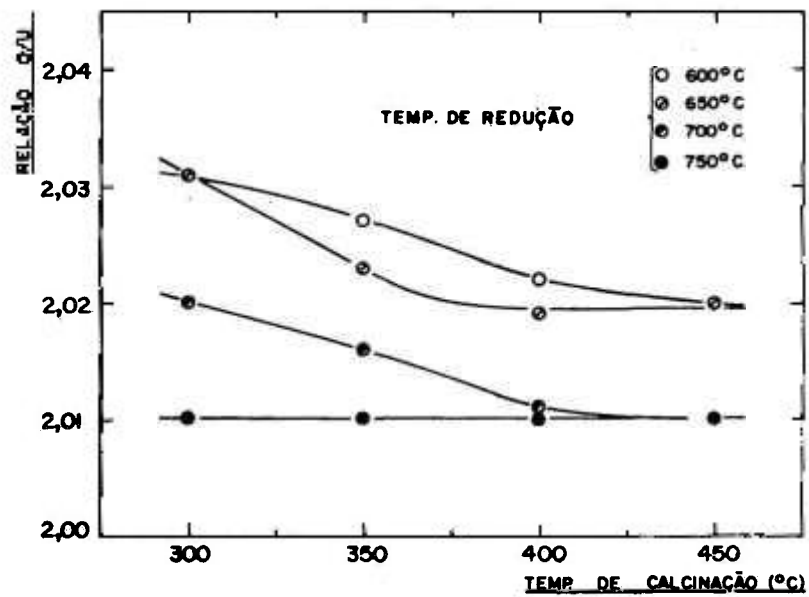


Figura 23 - Efeito da temperatura de calcinação na relação O/U.

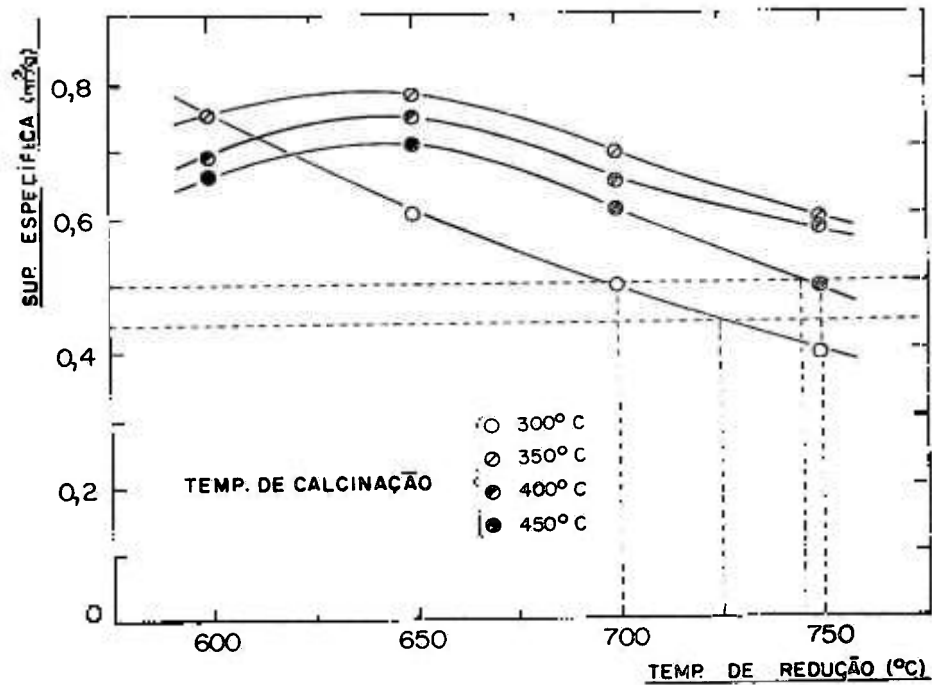


Figura 24 - Efeito da temperatura de redução na sup. específica.

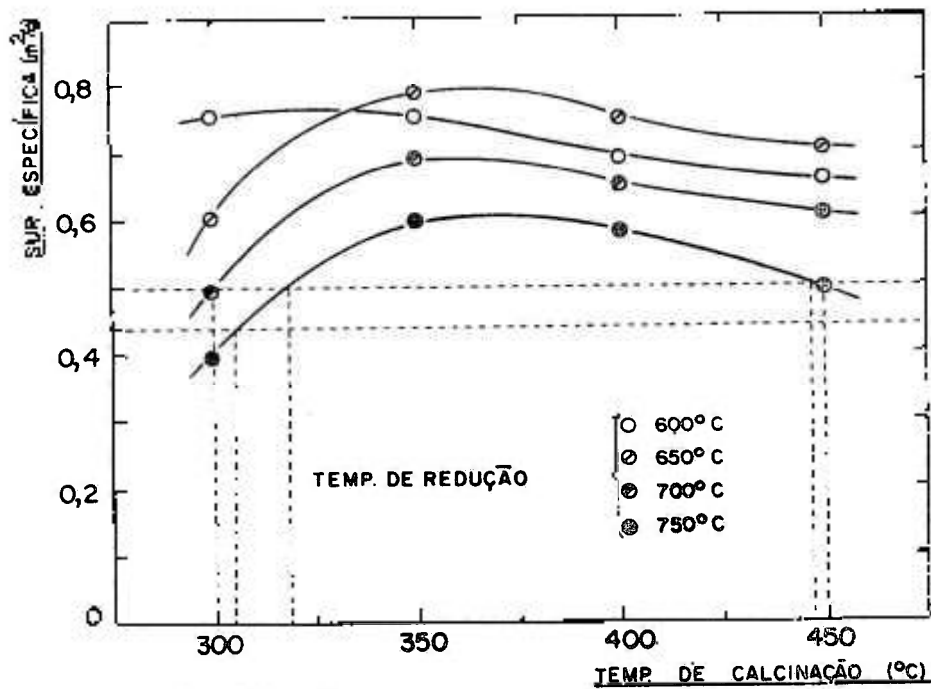


Figura 25 - Efeito da temperatura de calcinação na sup. específica.

2ª. opção: $T_c = 450^\circ\text{C}$ e $T_r = 750^\circ\text{C}$

Para as temperaturas acima as condições determinadas foram exatamente iguais às da 1ª série de experiências, isto é, 80% em excesso de NH_3 e vazão de 40 litros/hora.

IV.10 MELHORES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Com base nos resultados obtidos nesta série de experiências, tem-se duas alternativas para a preparação de pós de UO_2 apropriados a sua transformação em UF_4 . São elas:

- 1º) - Temperatura de calcinação. : 300°C
 - Temperatura de redução : 700°C
 - Consumo de NH_3 : 50% de excesso
 - Vazão de NH_3 : 50 litros/hora
- 2º) - Temperatura de calcinação : 450°C
 - Temperatura de redução : 750°C
 - Consumo de NH_3 : 80% de excesso
 - Vazão de NH_3 : 40 litros/hora

Massa de DUA utilizada = 1000 gramas

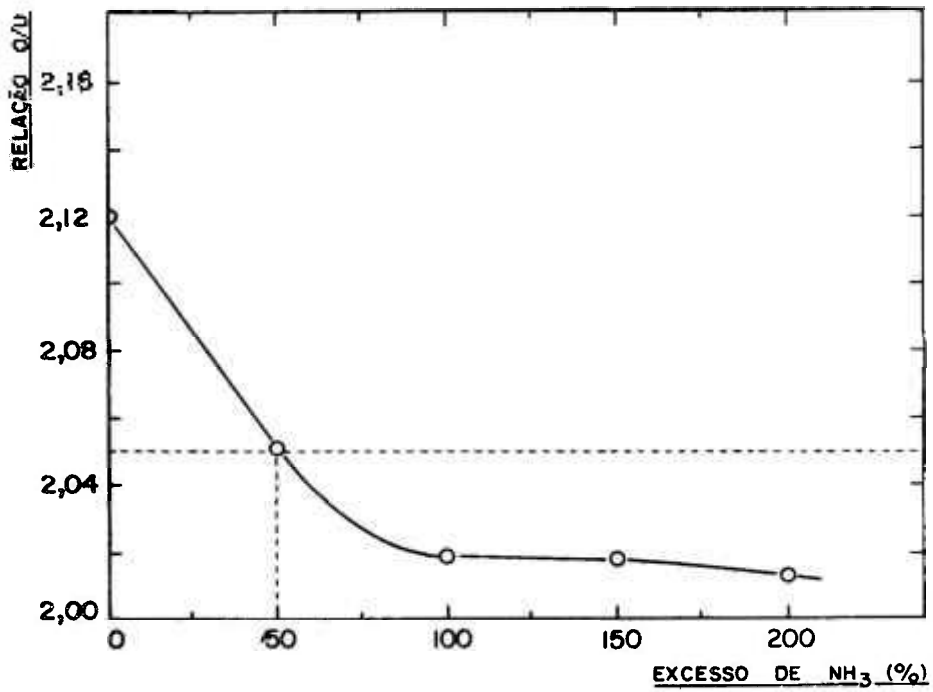
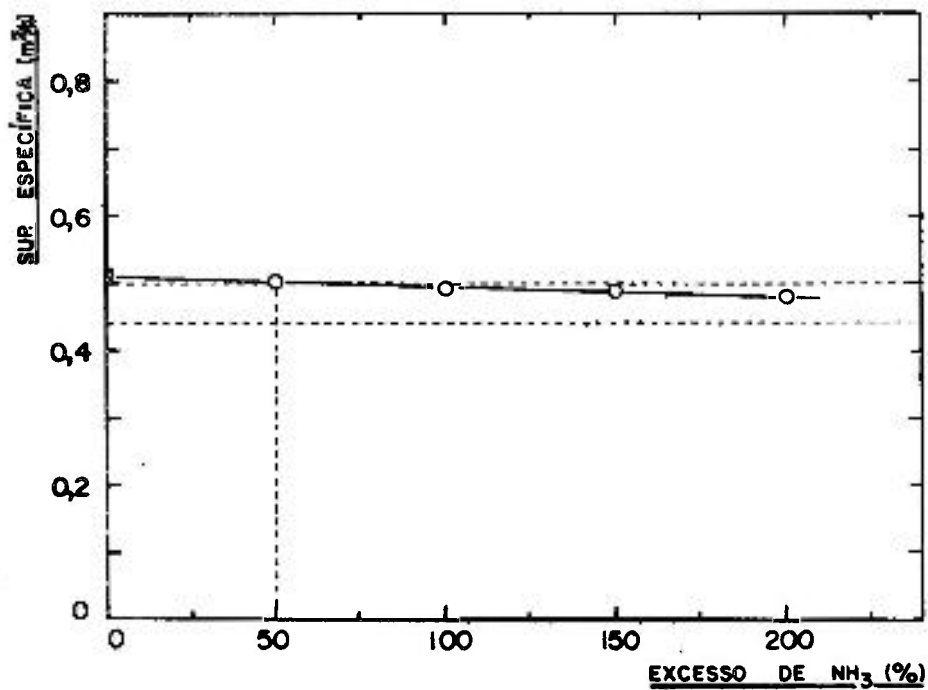
IV.11 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UO_2 (COM E SEM AQUECIMENTO FINAL)

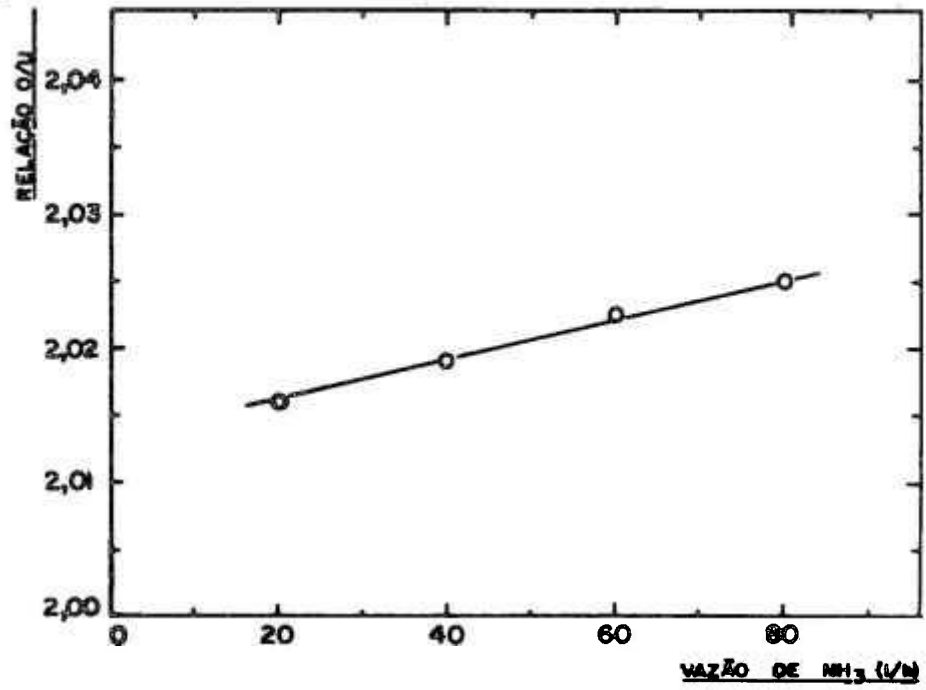
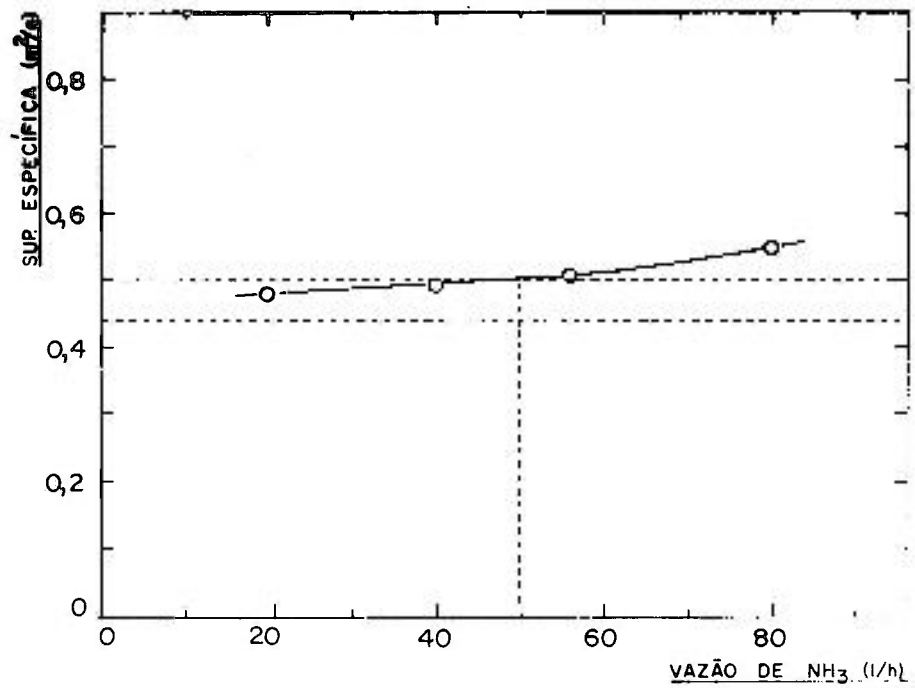
Considerando-se que este estudo é parte de um trabalho que foi desenvolvido tendo em vista o projeto, a instalação e a operação de uma unidade semi-piloto de preparação de dióxido e de tetrafluoreto de urânio é necessário que se estabeleça uma comparação entre as três opções encontradas em laboratório (uma com aquecimento e duas sem aquecimento final do óxido reduzido) para obtenção de pós de UO_2 adequados à sua transformação em UF_4 , com o intuito, evidentemente, de se determinar as melhores condições de operação da referida instalação.

Nas Tabelas 13 e 14 estão representados, respectivamente, os dados referentes às condições experimentais e às características dos produtos obtidos pelos três processos, verificando-se, em primeiro lugar, que tanto a reatividade dos óxidos em relação à fluoridreção, expressa em termos do seu grau de conversão a UF_4 , como as demais propriedades são bastante similares. Deduz-se, em vista disso, que, quanto às características dos três produtos, os três métodos (Cf. § IV.7 e IV. 10) não apresentam praticamente diferença.

É preciso que se observe, contudo, que as propriedades físicas dos UO_2 preparados, tais como superfície específica e densidade, apresentam valores bastante inferiores aos obtidos em processos desenvolvidos em outras instalações, conforme se pode verificar pelas especificações apresentadas na Tabela 3. Essas diferenças são devidas, certamente, às características físicas do diuranato de amônio empregado nas experiências aqui descritas, que apresenta valores bem inferiores em relação aos que são utilizados nos processos citados⁽⁷⁷⁾, sem esquecer também que as condições operacionais são diferentes.

Tendo em mente a necessidade posterior de extrapolação dos dados aqui obtidos para uma escala maior, e considerando-se que as características dos produtos são bastante similares, a escolha do processo será feita em função das condições de operação. Por outro lado, apesar de

Figura 26 - Efeito do excesso de NH_3 na relação O/U.Figura 27 - Efeito do excesso de NH_3 na sup. específica.

Figura 28 - Efeito da vazão de NH₃ na relação O/U.Figura 29 - Efeito da vazão de NH₃ na sup. específica.

se tratar de uma unidade experimental de produção em pequena escala para fins de treinamento, onde não se cogitou no aspecto da viabilidade econômica, essas condições devem, evidentemente, ser ditadas por razões técnicas e econômicas, através de um compromisso entre as variáveis experimentais em jogo no processo: disponibilidade de tempo e consumo de reagentes e de energia elétrica principalmente. Sob esse aspecto, a análise comparativa das condições operacionais, apresentada na Tabela 15, praticamente define a 3ª opção como sendo a mais viável.

TABELA 13

Condições experimentais dos processos de preparação de UO_2 executados neste trabalho
(Base de cálculo: 1000 gramas de DUA)

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	PROCESSOS		
	1º	2º	3º
Temperatura de calcinação ($^{\circ}C$)	450	300	450
Velocidade de aquecimento ($^{\circ}C/h$)	700	700	700
Tempo total de calcinação (min) (1)	180	310	180
Temperatura de redução ($^{\circ}C$)	600	700	750
Consumo de NH_3 (litros)	54	66	54
Vazão de NH_3 (litros/hora)	40	50	40
Tempo de redução (min)	80	80	80
Agente estabilizante	aquec.	N_2	N_2
Tempo de estabilização (min) (2)	90	30	30
Tempo total de resfriamento (min)	200	180	180
Consumo de N_2 (litros)		70	70

Nota: 1) No tempo total de calcinação está computado o tempo necessário para elevação da temperatura de calcinação à de redução.

2) No tempo de estabilização a $800^{\circ}C$ (1º processo) está também computado o tempo necessário para atingir essa temperatura.

Um outro pormenor a ser considerado é que, quando da extrapolação dos dados para a escala semi-piloto, mesmo não sendo as condições acima as ideais, no caso de não haver perfeita reprodutibilidade, ter-se-á em mãos um sistema de referência bastante significativo, a partir do qual poderá ser feito eventualmente um estudo mais adequado.

TABELA 14

Características dos UO_2 preparados pelos processos utilizados neste trabalho

CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS	PROCESSOS		
	1º	2º	3º
Relação O/U	2,05	2,02	2,01
Teor de urânio (%)	89,79	91,85	89,16
Densidade aparente (g/cm^3)	1,32	1,40	1,47
Densidade batida (g/cm^3)	1,49	1,56	1,62
Densidade real (g/cm^3)	10,88	10,85	10,86
Superfície específica (m^2/g)	0,49	0,49	0,49
Diâmetro médio de partícula (μ)	1,20	0,95	1,08
Grau de conversão a UF_4 (%)	99,15	99,09	99,06

TABELA 15

Comparação entre os processos de preparação de UO_2 executados neste trabalho
(Base de cálculo: 1000 gramas de DUA)

VARIÁVEIS OPERACIONAIS	PROCESSOS		
	1º	2º	3º
Tempo total de operação (min)	580	600	470
Consumo de NH_3 (litros)	54	66	54
Consumo de N_2 (litros)		70	70
Consumo de energia elétrica (kWh)	360	400	260
Consumo de água (litros)	63	102	79

Finalmente a Tabela 16 apresenta uma análise típica média das impurezas presentes nos pós de UO_2 preparados neste trabalho, observando-se que os teores encontrados enquadram-se dentro dos limites permissíveis para sua utilização como combustível nuclear⁽⁷⁹⁾. Os altos valores de Fe, Cr e Ni encontrados, em relação ao DUA original, devem-se a uma leve corrosão das paredes do reator, ocorrida provavelmente durante as operações de fluoridretação executadas paralelamente.

Tabela 16

Análise espectrográfica típica das impurezas contidas nos UO_2 preparados neste trabalho

Elemento	Teor (ppm/U)
Fe	≅ 200
Si	≅ 80
Mn	≅ 4
B	≅ 0,2
Mg	≅ 20
Pb	≅ 1
Ag	≅ 0,2
Cr	≅ 100
Sn	≅ 2
Al	≅ 14
Ni	≅ 100
Bi	< 2
Mo	< 6
V	< 11
Cu	≅ 0,2
Cd	0,04 (1)
Zn	< 50
P	< 55

(1) Determinado por absorção atômica.

IV.12 APLICAÇÃO EM ESCALA SEMI-PILOTO

Os resultados obtidos e a experiência adquirida na execução do trabalho aqui apresentado e no correspondente à etapa de fluoridretação⁽¹⁾, possibilitaram montar e colocar em operação uma unidade semi-piloto de preparação de UO_2 e UF_4 , da qual far-se-á, a seguir uma breve descrição, com a finalidade de mostrar que o objetivo proposto foi plenamente cumprido. Um relato completo e detalhado do processamento global, incluindo projeto, montagem e funcionamento da instalação será desc. to posteriormente em outra publicação.

IV.12.1 INSTALAÇÃO

A Figura 30 mostra o fluxograma geral da referida unidade, que foi montada numa das dependências disponíveis no subsolo do prédio do DEQ. Consideradas as devidas proporções, a instalação é bastante semelhante à que foi montada em laboratório, e consta também de três sistemas básicos: sistema de alimentação de gases, sistema de reação e sistema de absorção de gases residuais, cujas finalidades, evidentemente, são as mesmas. Apenas os tipos de equipamentos empregados é que diferem em alguns aspectos.

As linhas de alimentação, por exemplo, são constituídas por tubos de aço carbono, e munidas de indicadores de fluxo para todos os gases utilizados. O reator foi construído em inonel, com capacidade para processar até 20 kg de DUA por batelada, e está inserido em um forno elétrico de 10 kW, com três zonas independentes de aquecimento, construído especialmente para essa finalidade. A alimentação do diuranato a ser processado é feita pela parte superior do reator, após a remoção da tampa, e a retirada do produto é feita pela parte inferior, através de uma válvula de descarga tipo Strashman. A vedação da tampa após o fechamento é assegurada por meio de juntas de amianto revestidas de inonel.

A temperatura da reação é dada por meio de um pirômetro instalado no painel de controle e acoplado a três termoelementos de cromel-alumel colocados num tubo de proteção ao longo do eixo axial do reator, de maneira que as suas extremidades situem-se aproximadamente no centro de cada zona de aquecimento. Por meio de uma chave comutadora pode-se, a qualquer instante, fazer a leitura da temperatura do forno ou do interior do reator, em qualquer um dos pontos mencionados.

A condensação da água proveniente das reações e a absorção dos gases residuais são feitas em duas linhas independentes, conforme a etapa a ser executada. A linha de cobre é utilizada durante a fluoridretação, em virtude do grande poder corrosivo dos gases resultantes dessa reação, enquanto que a de aço carbono é utilizada durante as etapas de calcinação e de redução. A água condensada é recolhida em provetas de polipropileno com 2000 ml de capacidade munidas de válvulas de descarga para remoção do líquido acumulado. O excesso de NH_3 é absorvido numa solução de H_2SO_4 e o excesso de HF é borbulhado numa solução de NaOH passando depois através de uma coluna de absorção contendo resina aniônica forte na forma $R-OH^-$, que tem a finalidade de reter algum HF residual que porventura não foi neutralizado pela soda.

Toda a instalação foi montada dentro de uma cabine de proteção construída em madeira e "plexiglass" transparente, e dividida, por uma questão de segurança, em dois setores independentes: o de operação (tipo capela), onde está montado o equipamento, e o de

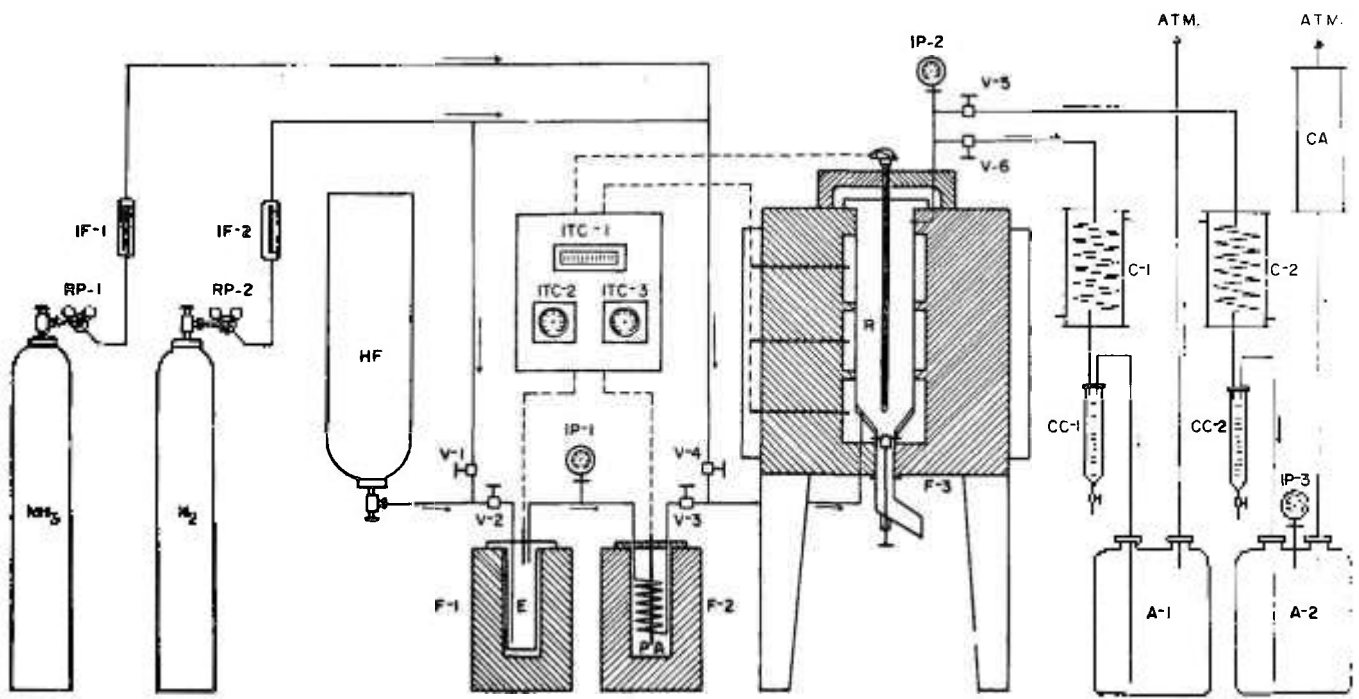


Figura 30 - Fluxograma geral da unidade experimental semi-piloto para produção de UO_2 e UF_4 .

58

FLUXOGRAMA GERAL DA UNIDADE SEMI-PILOTO

Legenda:

- RP - Redutor de pressão
- IF - Indicador de fluxo (rotâmetro)
- IP - Indicador de pressão (manômetro)
- ITC - Indicador e controlador de temperatura
- V - Válvula de agulha
- F - Forno elétrico
- E - Evaporador de HF
- PA - Pré-aquecedor de HF
- C - Condensador de gases
- CC - Coletor de condensado
- A - Absorvedor de gases residuais
- CA - Coluna de absorção de gases residuais
- ATM.- Lançamento de gases para a atmosfera

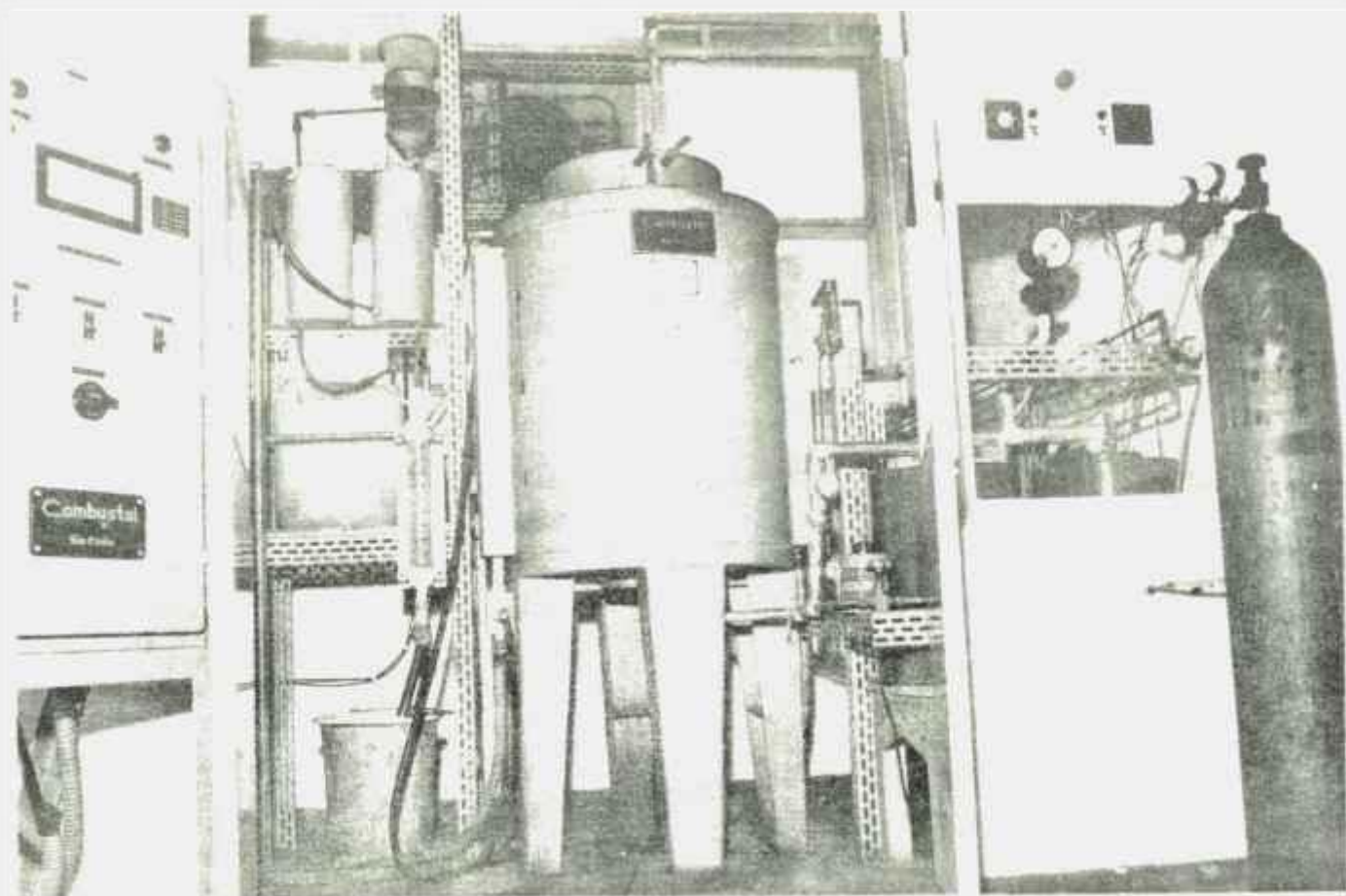


Figura 30a - Vista da unidade experimental semi-piloto de produção de UO_2 e UF_4 .

circulação do pessoal. Um exaustor, com capacidade de remoção de 600 m³ de ar por minuto, assegura a ausência de gases tóxicos e corrosivos no interior da cabine e mantém o meio ambiente em depressão, impedindo a eventual difusão desses gases para o exterior em caso de acidente. Também por medida de segurança, os cilindros de NH₃ e de HF estão localizados na parte externa do prédio.

IV.12.2 Resultados

Os resultados obtidos nas operações em escala semi-piloto confirmaram, de uma maneira geral, os que foram obtidos em escala de laboratório, possibilitando a preparação de pós de UO₂ com características bastante satisfatórias, de molde a se conseguir rendimentos da ordem de 99% na sua conversão a UF₄.

Até o momento foram produzidos cerca de 80 kg de UO₂ e 60 kg de UF₄ que estão sendo utilizados para dar início às operações da planta piloto de produção contínua de UF₄.

V. CONCLUSÕES

1. O estudo da preparação de pós de UO₂ com características adequadas a sua transformação em UF₄, a partir de diuranato de amônio proveniente da planta piloto de purificação de urânio do DEQ, mostrou que, sob as condições determinadas por meio de processo descontínuo em laboratório, a referida preparação é perfeitamente viável.
2. As melhores condições de operação foram as seguintes:

- Temperatura de calcinação	450°C
- Temperatura de redução	750°C
- Excesso de NH ₃	80%
- Vazão de NH ₃	40 litros/hora
- Agente estabilizante	nitrogênio
- Tempo de estabilização	30 minutos

Massa de DUA utilizada = 1000 gramas
3. O dióxido de urânio preparado apresenta características físicas e químicas bastante satisfatórias, podendo ser perfeitamente utilizado para a preparação de tetrafluoreto de urânio com um teor de cerca de 99% de UF₄.
4. Finalmente, o presente estudo possibilitou a aquisição de uma grande experiência no campo da tecnologia de preparação de materiais para combustíveis nucleares, e, juntamente com os resultados obtidos, permitiu projetar, montar e colocar em operação uma unidade semi-piloto de redução e fluoridretação de óxidos de urânio obtidos de diuranato de amônio, em regime descontínuo, com capacidade para produzir até 16 kg de UO₂ por batelada.

ABSTRACT

This paper describes a study of preparation, at laboratory scale, of UO_2 appropriate for conversion to UF_4 , from ammonium diuranate, using NH_3 as the reducing agent. The experimental parameters studied were the following: temperature and time of ADU decomposition, heating rate, temperature and time of reduction, NH_3 excess and flow rate.

The best operation conditions were fixed as function of the experimental parameters over the UO_2 characteristics, mainly O/U ratio and specific area, and associating this properties to the conversion yield to UF_4 .

RÉSUMÉ

Ce travail présente une étude de préparation en laboratoire de dioxyde d'uranium approprié pour sa conversion en UF_4 , à partir de diuranate d'ammonium en utilisant NH_3 anhydre comme agent réducteur. Les variables expérimentales suivantes ont été étudiées: température et temps de calcination du diuranate, vitesse de chauffage, température et temps de réduction, consommation et vidage de NH_3 .

La détermination de meilleures conditions d'opération a été étudiée en jonction de l'effet des variables expérimentales sur les caractéristiques des oxydes obtenus, particulièrement la relation O/U et la surface spécifique, en établissant une relation entre ces propriétés et le rapport de la réaction de conversion de ces oxydes à UF_4 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. CUSSIÓL F^o e A. ABRÃO. "Tecnologia de preparação de UF_4 a partir de UO_2 ". A ser publicado.
2. C.D. HARRINGTON e A.E. RUEHLE. "Uranium Production Technology". Cap. 2. D. Van Nostrand Co. Inc., New Jersey (1969).
 - 2a. Idem, Cap. 5
 - 2b. Idem, Cap. 6
3. K.J. BRIL. "Usina Piloto de Purificação de Urânio". *Relatório interno do DEQ* (1964).
4. K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ. "Um processo industrial de Produção de Urânio Nuclearmente Puro. I - Preparações de Soluções de Nitrato de Urânio a partir de Diuranato de Sódio Bruto por Digestão com Ácido Nítrico". *LPO-9* (1960)
5. A. ABRÃO e J.M. FRANÇA Jr. "Preparation of clear Uranyl Nitrate Solution by fractional Dissolution of Sodium Diuranate". *Proc. of the Interamerican Approach, San Antonio, Texas*, 104 - 107 (1968).
6. P. KRUMHOLZ e F. GOTTDENKER. "The Uranium from Monazite". *Proc. of the 1st Inter. Conf. on the Peac. Uses of At. En.*, 8, 126 -128 (1955).
7. K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ. "Produção de Urânio Nuclearmente Puro. Estudo da Descontaminação do Urânio do Tório e das Terras Raras pelo Processo de Extração com Tributilfosfato". *Proc. of the 3rd Interamerican Symp. on Peac. Appl. of Nucl. En., Rio de Janeiro*, 37 -39 (1960)
8. J.M. FRANÇA Jr. "Usina Piloto de Purificação de Urânio pelo Processo de Colunas Pulsadas em Operação no IEA". *IEA-277* (1972).
9. J.M. FRANÇA Jr. "Estudo Comparativo entre os Rendimentos dos Processos de Purificação de Urânio por Troca Iônica e Extração por Solventes em Colunas Pulsadas na Precipitação de Urânio Nuclearmente Puro". *IEA-249* (1972).
10. K.J. BRIL e E.C. COSTA. "Technology of Pulsed Sieve-Plate Extraction Columns". *IEA-77* (1964).
11. F.W. LIMA e A. ABRÃO. "Produção de Compostos de Urânio Atômicamente Puros no Instituto de Energia Atômica". *IEA-42* (1961).

12. A.G.S. RIBAS E A. ABRÃO. "Estudos de Sorpção de Urânio contido em Soluções de Nitrato de Uranilo por Resina Catiônica Forte e sua Eluição com Sulfato de Amônio. Parte I: Fixação Seletiva de Tório". IEA-209 (1970).
13. A.G.S. RIBAS e A. ABRÃO. "Estudos de Sorpção de Urânio contido em Soluções de Nitrato de Uranilo por Resina Catiônica Forte e sua Eluição com Sulfato de Amônio. Parte II: Efeito do EDTA na Descontaminação do Tório". IEA-210 (1970).
14. A.G.S. RIBAS e A. ABRÃO. "Estudos de Sorpção de Urânio Contido em Soluções de Nitrato de Uranilo por Resina Catiônica Forte e sua Eluição com Sulfato de Amônio. Parte III: Descontaminação de Fosfato". IEA-264 (1972).
15. A. ABRÃO e col. "An Ion-Exchange Pilot Plant for the Preparation of Nuclear Pure Uranium Compounds". *Proc. of the 2nd Interam. Conf. on Mat. Techn., Mexico*, 195-202 (1970).
16. A. ABRÃO e J.M. FRANÇA Jr. "Usina Piloto de Purificação de Urânio Por Troca Iônica em Funcionamento no Instituto de Energia Atômica". IEA-219 (1971).
17. P. KRUMHOLZ E S. BRIL. "Estudo das Condições de Precipitação e Filtração do Diuranato de Amônio Obtido por Meio de Amoníaco Gasoso". LPO-6 (1959).
18. A. ABRÃO, J.A. ARAÚJO e J.M. FRANÇA Jr. "Precipitação Reversa de Diuranato de Amônio a Partir de Soluções de Sulfato de Uranilo: Descontaminação do Íon Sulfato". IEA-278 (1972).
19. J.A. ARAÚJO. "Estudo da Precipitação Contínua de Diuranato de Amônio para Produção de UO₂ Cerâmico". *Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo* (1971).
20. U. RUNFORS e col. "The Sintering of Uranium Dioxide". *Proc. of the 2nd Inter. Conf. on the Peac. Uses of At. En.*, 6, 605 (1958).
21. J.W. MELLOR. "Inorganic and Theoretical Chemistry". Longmans, Green and Sons, London, 61-62 (1953).
22. R.A. EWING et al. "Investigation of Ammonium Uranates". BMI-1115 (1956).
23. R. VIULLEMEY. "Contribution a L'Étude Chimique e Technologique de la Precipitation de Diuranate D'Ammonium". CEA-2204 (1962).
24. B.A.J. LISTER e R.J. RICHARDSON. "The Preparation of UO₃ by Thermal Decomposition of Uranyl Nitrates". AERE-C/R-1874 (1954).
25. B.A.J. LISTER e G.M. GILLIES. *Progress in Nuclear Energy, Process Chemistry, Series III, Vol. 1*, 19-35, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1956).
26. L.J. BRADY et al. "Chemical and Physical Properties of Uranium Peroxide". AECD-2366 (1948).
27. B.L. KELCHNER. "A Qualitative Survey of the Physical Factors Affecting the Precipitation of Uranium from Uranyl Nitrate Solution with Hydrogen Peroxide". LA-1089 (1950).
28. F.J. HURST e D.J. CROUSE. "Recovery of Uranium from Di(2-Ethyl-Hexyl) Phosphoric Acid (DAPEX) Extractant with Ammonium Carbonate". ORNL-2952 (1960).
29. F.J. HURST e D.J. CROUSE. "Recovery of Uranium from Amine Extractants with Ammonium Carbonate". ORNL-3064 (1961).
30. J. PEDREGAL e R.R. SOLANO. "Self-Reduction of Ammonium Diuranate to Uranium Dioxide". *Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peac. Uses of At. En.*, P/1417, Vol. 4, 85-87 (1958).
31. J. BELLE. "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications". Cap. 5, 173-223, USAEC (1961).
- 31a. Idem, Cap. 6, 229-299
- 31b. Idem, Appendix A, 667-670.

32. J. BELLE. "Properties of UO_2 ". *Proc. of the 2nd United Nations Inter. Conf. on the Peac. Uses of At. En., P/2404, Vol.6*, 569 (1958).
33. J.K. DAWSON et al. "Some Aspects of the System Uranium Trioxide-Water". *J.Chem. Soc.*, 3531-3540 (1956).
34. G.J. PETRETIC e H.W. BERTRAM. "Reaction Kinetics". NYO-2039, 6-37 (1953).
35. C.W. KUHLMAN. "Rate of Decomposition of Uranium Trioxide on Heating". MCW-225 (1949).
36. K.J. NOTZ e W.C. MANSER. "Two-step Reduction of Orange Oxide to UO_2 ". NLCO-650, 66-74 (1956).
37. K.J. NOTZ. "Sintering of Black Oxide". NLCO-684 (1957).
38. J.S. FOX. "A Laboratory Test for Evaluation of Uranium Trioxides as Feed Material". K-1009 (1953).
39. C.J. RODDEN. "Current Procedures for the Analysis of UO_3 , and UF_6 ". TID-7003 (1956).
40. J.W. VOTAW et al. "Hydrofluorination Reactivity of NLO and Port Hope Orange Oxide Products". NLCO-640, 55-59 (1956).
41. J.W. VOTAW et al. "Reactivity of Port Hope Scale, Pot Powder and Orange Oxide Product". NLCO-625 (1956).
42. J.W. VOTAW et al. "Thermal Balance Investigation of Reaction Rates During Hydrofluorination of Pelletized Material from MBR Runs". NLCO-577, 58-67 (1955).
43. B.A. SWINEHART. "Reactivity Test for UO_3 ". MCW-1385, Part I, 38-45 (1956).
44. B.A. SWINEHART. "Reactivity Test for UO_3 ". MCW-1392, Part I, 24-34 (1956).
45. S.H. SMILEY e D.C. BRATER. "Conversion of UO_3 to UF_4 ". *Progress in Nuclear Energy, Process Chemistry, Series III, Vol. 2*, 107-121 (1958).
46. R.E. MARCO E M.G. MENDEL. "The Reduction of High Surface Area Uranium Trioxide". *J. Phys. Chem.*, 64, 132-133 (1960).
47. K.J. NOTZ e M.G. MENDEL. "X-Ray and Kinetic Study of the Hydrogen Reduction of UO_3 ". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, 55-64 (1960).
48. M.D. SNYDER et al. "Effect of Trace Impurities on Orange Oxide Reduction". NLCO-670, 43-45 (1957).
49. F.J. LUDWIG e J.A. KENNELLEY. "Hydrofluorination of UO_2 ". MCW-1412, Part I, 55-78 (1958).
50. R.H. MOORE. "Structure of Hydrated Uranium Trioxide". HW-31630, 60 (1954).
51. C.W. KUHLMAN Jr. "Note on Inhibitory Effect of Hydrogen Fluoride on the Hydrogen Reduction of Uranium Trioxide". MCW-147 (1948).
52. C.W. KUHLMAN. "Reduction of Uranyl Fluoride With Hydrogen. A) Reaction Rate. B) Reaction Mechanism". MCW-175 (1949).
53. C.W. KUHLMAN Jr. "Reduction of Uranium Trioxide to Uranium Dioxide With Anhydrous Ammonia". MCW-217 (1949).
54. C.W. KUHLMAN Jr. "Reduction of Uranium Trioxide With Hydrogen-Nitrogen Mixtures". MCW-215 (1949).
55. C.W. HUNTINGTON et al. "Reduction of UO_3 by Ammonia". NLCO-860, 11-17 (1962).
56. C.D. HARRINGTON. "Preparation and Properties of Uranium Dioxide Powder". *Fuel Elements Conference, Paris* (1957). TID-7546 Book 2, 369.
57. S.BRIL. "Óxidos Cerâmicos". *Selecta Química* 20, 19-88 (1961)
58. J.S. ANDERSON et al. "The Properties and Microstructure of Uranium Dioxide: Their Dependence upon the Mode of Preparation". AERE-C/R-886 (1952).
59. J.J. KATZ e E. RABINOWITCH. "National Nuclear Energy Series". *The Chemistry of Uranium, Div. VIII, Vol. 5*, 246-281, Mc Graw Hil, Book Co. Inc., New York (1951).

60. R.E. RUNDLE et al. "Structures of the Carbides, Nitrates and Oxides of Uranium". *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 99-105 (1948).
61. R.F. DICKERSON et. al. "Metallographic Identification of Nonmetallic Inclusions in Uranium". *J. Metals* **8**, 456-460 (1956).
62. R.E. RUNDLE et al. "X-Ray Study of the Uranium-Oxygen System". *National Nuclear Energy Series, Div. VIII, Vol. 6*, Mc Graw-Hill Book Co. Inc., New York (1951).
63. W.H. ZACHARIASSEN. "X-Ray Diffraction Results". N-1973 (1945).
64. L. BREWER et al. "The Thermodynamic Properties and Equilibria at High Temperatures of Uranium Halides, Oxides, Nitrates and Carbides". *National Nuclear Energy Series, Div. VIII, Vol. 6* (1951).
65. W. BILTZ e H. MULLER. "Systematic Affinity Principles. (XLI) Uranium Oxides". *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **163**, 257-296 (1927).
66. F. GRONVOLD. "High Temperature X-Ray Study of Uranium Oxides in the $UO_2-U_3O_8$ Region". *J. Inorg. and Nucl. Chem.* **1**, 357-370 (1955).
67. P.E. BLACKBURN. "Oxygen Dissociation Pressures Over Uranium Oxides". *J. Phys. Chem.* **63**, 897-902 (1959).
68. H. HERING e P. PERIO. "Equilibria of Uranium Oxides Between UO_2 and U_3O_8 ". *Bull. Soc. Chim. France* **19**, 351-357 (1952).
69. F. GRONVOLD e H. HARALDSEN. "Oxidation of UO_2 ". *Nature* **162**, 69-70 (1948).
70. T.D. SOUZA SANTOS. "Combustíveis Cerâmicos e Grafita". *Série Engenharia Nuclear, CNEN-1-EN*, 18-21 (1961).
71. E.C. COSTA. "Projeto de uma Instalação-Piloto de Produção Contínua de Dióxido e Tetrafluoreto de Urânio". *Relatório interno* do DEQ. (1969).
72. J.H. PERRY. "Chemical Engineer's Handbook". Section 23, Materials of Construction, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 4th edition (1963).
73. L. FEDER GRÜN e A. ABRÃO. "Determinação Volumétrica da Relação O/U em Pastilhas de Óxidos Cerâmicos $UO_2 + x$ e $UO_2 + x.ThO_2$ ". IEA-276 (1972).
74. C.T. FREITAS. "Sinterização de Urânio em Atmosfera Redutora". *Bol. ABM* **68** (1971)
75. A. WEISSBERGER. "Physical Methods of Organic Chemistry". Part I, 288-289, Interscience Publishers Inc., New York, 2nd ed. (1949).
76. ASTM-B212-48. "Standard Method of Test for Apparent Density of Metal Powders". American Society for Testing Materials Standard Materials (1948).
77. P. VERTÈS. Comunicação pessoal (1972).
78. M. DELANGE et al. "Quelques Aspects Particulieres des Activités de l'Usine de Production d'Uranium du Centre de Bouchet". *Bulletin d'Informations Scientifiques e Techniques n° 80*, 11-56 (1964).
79. J.F. EVANGELISTA e col. "Relatório sobre a Tecnologia de Fabricação do Elemento Combustível do Reator tipo PWR". CNEN-DR-71-13 12-23 (1971).