

**DETERMINAÇÃO DOS CONTEÚDOS DE UO_2F_2 , DE UO_2 , E DE UF_6 ,
EM TETRAFLUORETO DE URÂNIO**

LUDMILA FEDERGRUN e ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 341
Maio — 1974

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

**DETERMINAÇÃO DOS CONTEÚDOS DE UO_2F_2 , DE UO_2 E DE UF_4
EM TETRAFLUORETO DE URÂNIO**

Ludmila Federgrün e Alcídio Abrão

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

**Publicação IEA Nº 241
Maio - 1974**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng.º Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.João Augusto Martins
Dr.Afonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng.º Helcio Modesto de Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

DETERMINAÇÃO DOS CONTEÚDOS DE UO_2F_2 , DE UO_2 E DE UF_4 EM TETRAFLUORETO DE URÂNIO.

Ludmila Fedargün e Alcídio Abrão

RESUMO

Apresenta-se aqui um procedimento para a análise de amostras de tetrafluoreto de urânio. O método analítico, em seqüência, os produtos mais prováveis existentes juntamente com o UF_4 . Primeiramente o UO_2F_2 é dissolvido com etanol e separado por filtração em placa porosa. A massa residual na placa ($UF_4 + UO_2$) é tratada com oxalato de amônio, a quente, e filtrada em papel. O conteúdo de UF_4 é determinado na solução de oxalato de amônio. No resíduo é analisado o insolúvel em oxalato de amônio, correspondendo praticamente ao UO_2 não convertido.

O método é simples, comodo, preciso e exato. Uma determinação em duplicata pode ser feita em aproximadamente 6 horas de trabalho.

Introdução

O desenvolvimento do projeto para a produção de tetrafluoreto de urânio (UF_4) no Brasil, cobrindo extensa programação, inicialmente em escala de laboratório e, recentemente, com a inauguração da Usina Piloto no Instituto de Energia Atômica, S. Paulo, forçou a demanda de métodos analíticos para o controle do processo de preparação do sal verde.

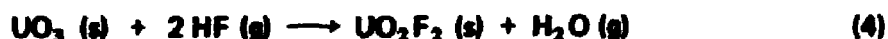
Este trabalho descreve os métodos analíticos para o controle do processo de preparação de tetrafluoreto de urânio e do rendimento de conversão do UO_2 a UF_4 pela fluoridreção do dióxido de urânio com fluoridreto (HF anidro). A técnica analítica resultou da aplicação das propriedades e das várias reações químicas dos compostos de urânio, já conhecidas e publicadas esparsamente, tendo sido escolhidas as mais convenientes, de modo a permitir a determinação rotineira por laboratoristas treinados.

A obtenção de UF_4 no I. E. A., quer em escala de laboratório, quer na usina piloto, inicia-se com o diuranato de amônio (DUA) que é transformado em UO_3 por aquecimento controlado, este óxido reduzido a UO_2 por hidrogênio gerado pelo craqueamento de NH_3 e, finalmente, conversão do dióxido de urânio a tetrafluoreto por meio de fluoridreto. As reações, já bem conhecidas, podem ser representadas por:



Dependendo do tempo de aquecimento, da temperatura, da quantidade de hidrogênio, da quantidade de HF e do sistema de conversão (reator químico) pode-se obter diferentes rendimentos de tetrafluoreto de urânio e de subprodutos que também se formam, principalmente UO_2F_2 , e UO_2 não totalmente convertido. As reações seguintes exemplificam a

formação de produtos que podem aparecer juntos com o UF_4 :



Para o controle da obtenção de óxido e de tetrafluoreto de urânio são necessárias técnicas para avaliar os conteúdos dos principais compostos presentes nas amostras. Considerando-se que a pureza nuclear é mantida, não existindo outros elementos a não ser o próprio urânio, interessa então conhecer o grau de transformação obtida nos processos, o que requer métodos analíticos.

Esquema de Separação dos Principais Produtos no Tetrafluoreto

Nas diversas amostras analisadas e comumente tratadas como "Tetrafluoreto de Urânio" foi, inicialmente, constatada a presença de UO_2 e de U_3O_8 residuais, e também de UO_2F_2 ; UO_3 não reduzido, bem como outros fluoretos, principalmente UF_3 (avermelhado), não foram identificados. As características do tetrafluoreto obtido permitiu afirmar que os produtos predominantes são, então UF_4 , UO_2F_2 , UO_2 e U_3O_8 , o que foi confirmado também pelas determinações de fluor total, de U total, de U - tetravalente e de U - hexavalente, bem como a relação O/U nos óxidos separados do tetrafluoreto. A identificação de outros produtos, menos prováveis, como U_2F_9 e U_4F_{17} , não foi tentada.

Contudo, para o estabelecimento do método analítico, foram preparadas misturas sintéticas contendo UO_3 , U_3O_8 e UO_2F_2 numa matriz de UF_4 .

O esquema de separação dos quatro produtos principais (UF_4 , UO_2 , U_3O_8 , UO_2F_2 , Fig. 1) envolve a extração inicial de UO_2F_2 em álcool, solubilização de UF_4 (e UO_3 , se existir) em oxalato de amônio, bem como inspeção do resíduo ($UO_2 + U_3O_8$) para a determinação da relação O/U e conhecimento da presença de U_3O_8 na amostra. Nas diversas frações assim obtidas foi necessário a determinação de urânio total, de urânio - tetravalente e de urânio - hexavalente.

Estudo Preliminar da Solubilidade dos Diversos Produtos e de Suas Misturas

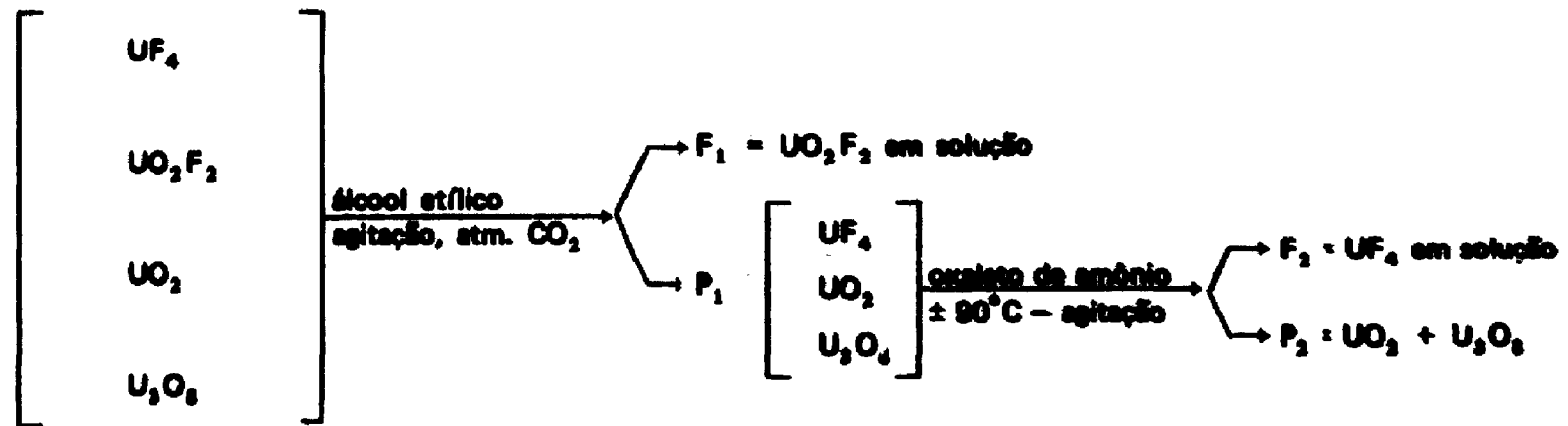
A preocupação inicial foi o comportamento e a solubilização dos diversos produtos obtidos em nossos laboratórios e as prováveis misturas nos reagentes escolhidos para o estabelecimento do método analítico.

As experiências de solubilização com álcool foram feitas agitando-se a amostra com etanol durante 30 minutos, passando-se durante todo o tempo uma corrente de CO_2 , à temperatura ambiente ($22 \pm 6^\circ C$). A mistura era filtrada em placa porosa, o resíduo lavado na própria placa com álcool e o urânio determinado no resíduo e no filtrado.

Os testes de solubilização com oxalato de amônio foram feitos usando-se solução de 60 g/l do sal, pH 6,2 (final), sob agitação constante usando-se agitador magnético, em fervura suave, durante 60 minutos, estando o copo coberto com vidro de relógio e não protegido contra a entrada de ar; o volume era mantido por periódicas adições de água. Após filtração e lavagem

FIGURA 1

Esquema de separação de UO_2F_2 e UO_2 em UF_4



do resíduo com oxalato de amônio 5g/l, o urânio era determinado no filtrado e no resíduo.

Os produtos usados para estes estudos foram obtidos nos laboratórios e na usina piloto de preparação de UF_4 na CEQ-IEA, todos a partir de diuranato de amônio (DUA) nuclearmente puro. UO_3 foi preparado por decomposição térmica do DUA, por aquecimento lento e controlado, a temperatura final ao redor de $350 \pm 20^\circ C$. Por redução deste óxido em atmosfera de $H_2 + N_2$, obtidos por craqueamento de NH_3 , obtava-se UO_2 . O octóxido de triurânio foi obtido por calcinação do DUA a $850^\circ C$, ao ar. Amostras de UO_2F_2 foram obtidas, em escala de laboratório, por transformação de UO_3 com HF anidro, em reator de inonel. UF_4 foi obtido por fluoridreção de UO_2 com HF anidro.

Conhecido o comportamento individual de cada amostra, estudou-se a solubilização de misturas sintéticas, nas composições que mais se aproximavam dos produtos obtidos em escala piloto (UF_4 + produtos secundários). Depois, os tetrafluoretos de urânio produzidos na unidade piloto (leito móvel) foram analisados pelo método aqui proposto.

Separação de UO_2F_2 e Determinação de U - Hexavalente

O conhecimento preliminar nas amostras de tetrafluoreto de urânio estudadas permitiu garantir que as mesmas possuíam UO_2F_2 como o único produto de urânio hexavalente, estando praticamente isentas de UO_3 . Neste caso a marcha analítica foi iniciada pelo tratamento da amostra com etanol, para a solubilização do UO_2F_2 e separação dos produtos insolúveis em etanol: UF_4 , UO_2 e U_3O_8 .

O método para a determinação de UO_2F_2 em UF_4 é baseado na sua solubilização e extração em metanol^{/1/}. No trabalho aqui apresentado substituímos o metanol por etanol por maiores facilidades locais, tendo os resultados mostrados que não há diferença entre a solubilização do fluoreto de urânio com metanol ou etanol. O uso do etanol se justifica por ser um produto mais barato, facilmente disponível e que apresenta menores riscos à saúde.

Separado o UO_2F_2 por tratamento da amostra de tetrafluoreto com etanol, determina-se o urânio no extrato etanólico. Embora a determinação do ion UO_2^{++} possa ser feita diretamente na solução etanólica, os inconvenientes de sua redução fotoquímica com o risco de precipitação de UF_4 e mesmo de outros produtos coloidais que aderem às paredes do frasco fizeram com que adotássemos a técnica de destruição da matéria orgânica e determinação volumétrica do urânio. Este procedimento, embora possa parecer mais laborioso, foi por nós preferido, em vez de usar uma determinação espectrofotométrica do urânio em meio alcalino - H_2O_2 ^{/2/} ou mesmo com auxílio de reagentes cromogênicos como tiocianato ou dibenzoilmetano^{/3/}. O método se baseia na redução do U (VI) a (IV) com $SnCl_2$, oxidação com Fe (III) e determinação do Fe (II) com dicromato de potássio usando difenilamina como indicador^{/4,5/}. O método é bastante preciso e exato.

A determinação de UO_2F_2 se baseia no princípio de que apenas o fluoreto de urânio é solúvel em etanol.

Determinação do Insolúvel em Oxalato de Amônio

A determinação do insolúvel em oxalato de amônio IOA^{/6/} se baseia no fato de os compostos UF_4 , UO_2F_2 e UO_3 serem completamente solúveis naquele sal, enquanto espécies

como UO_2 e U_3O_8 permanecem como resíduo. Admitindo-se condições otimizadas de redução de UO_3 a UO_2 , pode-se, numa primeira aproximação, considerar que o resíduo após o tratamento de uma amostra de tetrafluoreto com oxalato de amônio é constituído de apenas UO_2 . Se houver, o U_3O_8 estará presente em pequeníssima concentração. É claro que este ensaio se aplica somente a tetrafluoreto de alta qualidade, pois se a amostra contiver outros materiais insolúveis, isso é causa de erro. Assim, o IOA é a soma de $\text{UO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$, este praticamente desprezível.

Conteúdo de UF_4

Como vimos, amostras de tetrafluoreto de boa qualidade possuem como constituintes UF_4 , UO_2F_2 e UO_2 . Conhecendo-se o conteúdo de urânio-hexavalente através da dissolução do fluoreto de urânio em etanol, e o resíduo insolúvel em oxalato de amônio (IOA), que nos dá o conteúdo de UO_2 , pode-se determinar o conteúdo de UF_4 na amostra com relativa facilidade. Várias alternativas podem ser consideradas. Pode-se determinar o conteúdo de urânio total na amostra de UF_4 . Isso pode ser feito por oxidação da amostra e eliminação do íon fluoreto, usando-se ácidos oxidantes como misturas $\text{HClO}_4\text{--HNO}_3$, precipitando-se o urânio como diuranato e terminando a medida gravimetricamente por pesagem do U_3O_8 . Ou pode-se solubilizar a amostra de tetrafluoreto com ácido bórico-ácido sulfúrico na presença de água oxigenada, eliminando o excesso do oxidante e titulando o urânio, após sua redução a U(IV), com $\text{FeCl}_3\text{--H}_3\text{PO}_4$, titulando-se o íon Fe(II) com dicromato de potássio em excesso, este sendo titulado com sal de Mohr. Este último método pode ser aplicado tanto a U(IV) como a U total, após sua redução a U(IV).

Embora nem sempre necessário, é possível um controle através da determinação de fluor total. Este pode ser determinado após pirohidrólise da amostra de tetrafluoreto, titulando-se o ácido fluorídrico liberado, ou então, titulando-se o ácido HF diretamente gerado quando a amostra é transformada por tratamento com $\text{NaOH--H}_2\text{O}_2$ e percolada numa resina catiônica forte na forma hidrogeniônica⁷¹.

Controle do Tetrafluoreto de Urânio

As amostras recebidas pelo Laboratório Analítico foram processadas dentro do esquema aqui considerado o mais simples, determinando-se o UO_2F_2 (solúvel em etanol), o resíduo em oxalato de amônio (IOA) e, quando necessário, determinação do U(IV), do U total e do conteúdo total de fluoreto.

Parte Experimental

1 - Reagentes

Alcool Etilico - P.A.

Oxalato de amônio 50 g/l - Dissolução em H_2O desionizada.

Oxalato de amônio 5 g/l - Por diluição da solução de 50 g/l, com água desionizada.

Solução de dicromato de potássio - 0,02 N

Pesar numa balança analítica 0,96075 g de dicromato de potássio P.A. Dissolver em água destilada e completar o volume num balão volumétrico de 1000 ml.

Solução de cloreto férrico-catalizador

Dissolver 0,1117 g de ferro reduzido P.A. Merck em 4 ml HCl conc., oxidar a solução com algumas gotas de água oxigenada conc., e completar a 100 ml num balão volumétrico.

Solução de cloreto estânico a 5%

Dissolver 5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ P.A. em 10 ml de HCl conc. e diluir até 100 ml. Para estabilidade desta solução, adicionar alguns granulos de estanho metálico.

Solução saturada de cloreto mercúrico p.a.

Dissolver 8 g Hg_2Cl_2 em 100 ml de água destilada, a quente.

Solução indicador: difenilamina-sulfonato de bário

Agitar 0,32 g do sal em 100 ml de água destilada com 1 ml de H_2SO_4 conc., durante aproximadamente 2 horas. Após 24 horas filtrar. Guardar em recipiente escuro, ao abrigo da luz.

Solução de cloreto férrico a 8%

Pesar 80 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ P.A. e dissolver em 1000 ml de água acidulada com 10 ml de HCl conc

Mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico (3:1)

Misturar três volumes de ácido fosfórico P.A. 85% com um volume de ácido sulfúrico P.A. conc.

Sulfato de Alumínio P.A./sólido/**II - Procedimento****A) - Determinação de UO_2F_2**

Pesar analiticamente cerca de 5 g de tetrafluoreto de urânio, pulverizado, transferindo-se a amostra para um bequer de 800 ml. Adicionar 200 ml etanol e agitar durante 30 minutos, passando corrente do gás carbônico para evitar oxidação da amostra, em temperatura ambiente. Filtrar em placa porosa média. O precipitado é lavado com etanol. O filtrado junto com a lavagem é transferido do kitasato para o bequer para determinação de U no UO_2F_2 . Evaporar até secar. Depois evaporar 2 ou mais vezes com ácido sulfúrico (até não se observar pontos pretos) e transformação do urânio em sulfato de uranila. Para isso adicionar 5 ml de ácido nítrico concentrado à amostra quase seca, digerir durante 10 minutos em bequer tampado com vidro de relógio; retirar o vidro de relógio e secar. Adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado, secando novamente.

O sulfato de uranilo seco é dissolvido com H_2O destilada usando menos que 10 ml de água. Com uma pipeta volumétrica juntar 2 ml de solução "catalizadora" de ferro e 20 ml de ácido clorídrico concentrado. A acidez livre neste momento deve ser acima de 5 N. Adicionar

5 ml de ácido fosfórico 1:1. Tampar com vidro de relógio e aquecer até quase fervera. Introduzir 2 ml de solução de cloreto estano, para uma quantidade de urânio até 50 mg e 3 ml de cloreto estano para até 100 mg de urânio. Agitar e manter a solução em fervura lenta durante mais 10-15 minutos, mantendo o bequer tampado com vidro de relógio para evitar evaporação da solução. Esta é depois esfriada até temperatura ambiente. Adicionar 20 ml de solução saturada de cloreto mercúrico para oxilar o excesso de SnCl_2 . Agitar a solução. Neste ponto deve aparecer um precipitado de Hg_2Cl_2 , caso contrário foi usada para a redução uma quantidade insuficiente de SnCl_2 . Deste momento até o fim da titulação borbulhar CO_2 na mistura. Deixar o precipitado de Hg_2Cl_2 envelhecer durante 2 minutos. Juntar 20 ml de solução de cloreto férrico. Diluir a solução até um volume final de 250 - 300 ml. Juntar 15 ml de mistura $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ e 0,25 ml de indicador. Titular com dicromato de potássio 0,02 N até coloração violeta. Para os cálculos descontar o volume do dicromato gasto para a prova branca. Esta inclui a solução de ferro-III usada como catalisadora de redução de U com SnCl_2 e a solução de difenilamina usada como indicador de óxido-redução, ambos contribuindo para maior consumo de dicromato durante a titulação do urânio. Nas condições experimentais deste trabalho, a prova branca consome ao redor de 2,3 ml de solução $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02 N. O valor exato da prova branca deve ser estabelecido toda vez que novas soluções de reagentes são preparadas.

Tabela I

Recuperação de UO_2F_2 em UF_4 por Solubilização em Etanol. Escolha das Melhores Condições e Comprovação do Método							
Amostra de UF_4 (g)	Etanol (ml)	Tempo de Agitação (min) *	U-VI (UO_2F_2) como U				Erro relativo (%)
			no UF_4 original (mg)	Adicionado (mg)	Total (mg)	Solubilizado (mg)	
5,0028	50	30	38,52	51,69	90,21	85,23	- 5,5
5,0089	50	30	38,57	151,16	189,73	155,84	- 18,0
5,0236	100	20	38,68	157,83	196,51	154,44	- 21,4
5,0048	100	30	38,54	132,43	170,97	139,87	- 18,2
5,0051	100	60	38,34	148,53	186,87	166,39	- 11,0
5,0390	100	120	38,00	158,83	196,83	195,80	+ 0,09
5,0337	100	180	38,76	150,59	189,35	189,53	+ 0,1
5,0319	200	20	38,74	148,67	187,41	175,87	- 6,2
5,1855	200	30	39,93	126,03	165,96	166,06	+ 0,06
5,0289	200	60	38,72	107,99	146,71	146,70	- 0,01

* temperatura ambiente (22-28°C)

Tabela II

Determinação de UO_2F_2 em UF_4 . Solubilização em Metanol e em Etanol.

Amostra de UF_4 (g)	Solubilização em		Temp. °C	Agitação (min)	U-VI achado (% U)
	Etanol (ml)	Metanol (ml)			
5,0108	50		22-28	30	8,06
5,0254	100		22-28	30	8,17
5,0476	100		22-28	120	8,36
5,0552	200		22-28	30	8,35
4,9899	200		22-28	180	8,35
5,0164		200	22-28	30	8,33
5,0043		20*	55	60	7,97

*C. J. Rodden, Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw-Hill, New York, 1950, pg. 81-82

B) - Insolúvel em Oxalato de Amônio

O precipitado é removido da placa porosa com oxalato de amônio 50 g/l quente e transferido para mesmo bequer onde foi feita a separação do UO_2F_2 . Como a transferência do precipitado da placa porosa nunca é completa por lavagem, a placa, já sem precipitado, é colocada dentro de um bequer menor onde é fervida com oxalato de potássio 50 g/l até ficar completamente branca. Depois é retirada, lavada com solução de lavagem (oxalato de amônio 5 g/l) e a solução é transferida quantitativamente para o bequer principal, que finalmente contém 200-300 ml de solução. Este é coberto com vidro de relógio e fervido durante 1 hora com agitação (agitador magnético com aquecimento). Filtrar para dentro de um balão volumétrico de 500 ml usando papel de filtro faixa azul. O papel com o resíduo é bem lavado com oxalato de amônio 5 g/l, quente, para remover todo o urânio solúvel e a lavagem colocada também no balão volumétrico. O papel de filtro com o resíduo é colocado num cadinho de platina tarado; seca-se e calcina-se a $850^\circ C$ até peso constante. Do peso do U_3O_8 , calcule-se a porcentagem de U insolúvel em oxalato de amônio e recalcule-se a porcentagem de UO_2 em amostra de UF_4 .

Tabela III

Determinação do Insolúvel em Oxalato de Amônio (IOA). Adição de UO_2 à amostra de UF_4 e comprovação do método aqui proposto					
Amostra UF_4 (g)	Insolúvel (UO_2) em Oxalato Amônio				Erro relativo (%)
	Na amostra (mg U)	Adicionado (mg U)	Total (mg U)	Encontrado (mg U)	
5,0248	11,56	54,90	66,46	66,53	+ 0,10
5,0133	11,53	71,70	83,23	83,22	- 0,01
5,0021	11,50	202,90	214,40	214,58	+ 0,08

C) - Análise do Solúvel em Oxalato de Amônio (UF_4)

Uma alíquota do tratamento da amostra com oxalato de amônio é tirada do balão volumétrico de 500 ml (Item A). O urânio aqui pode ser analisado por dois métodos:

- 1) - Gravimétrico
- 2) - Volumétrico

1) - Análise Gravimétrica

Num cadinho de platina tarado pipetam-se 25 ml do filtrado, e evapora-se usando um fogareiro regulado. Para facilitar a saída do flúor, adiciona-se 0,2 - 0,3 ml HNO_3 conc. - Após a evaporação a seco calcina-se, colocando o cadinho primeiro no bico de Bunsen e depois na mufla a $550^\circ C$, até peso constante.

Da massa de U_3O_8 calcula-se U e a % de UF_4 na amostra.

2) - Análise Volumétrica

Num cadinho de platina, que não precisa ser tarado pipetam-se 5 ml do filtrado. Adicionam-se 20 a 50 mg de ácido bórico e 2 ml de HNO_3 conc. e seca-se num fogareiro regulado. Seca-se mais uma vez após adição de 1,0 ml H_2SO_4 conc. O resíduo é transferido para um erlenmeyer e o urânio determinado por titulação com $K_2Cr_2O_7$ 0,02 N conforme descrito anteriormente.

D - Controle

Para controlar a análise é preciso determinar também o urânio total e o urânio-IV (solúvel e insolúvel em oxalato de amônio, i.e, o U em UF_4 + o U em UO_2) na amostra.

Análise de Urânio Total no Tetrafluoreto

O urânio total pode ser determinado, por dois métodos:

- 1) - Gravimétrico
- 2) - Volumétrico

1) - Análise por Gravimetria

Coloca-se num cadinho de platina, previamente calcinado e tarado, uma amostra de UF_4 pesada analiticamente entre 200-500 mg. Calcina-se, bem devagar, no bico de gás, até saída de vapores e a seguir na mufla a $850^\circ C$, até peso constante. Da massa de U_3O_8 calcula-se a porcentagem de urânio total da amostra.

2) - Análise por Volumetria

Pesam-se analiticamente 50 a 70 mg de UF_4 e colocam-se num cadinho de platina, que não precisa ser tarado. Dissolve-se a amostra com 2 ml de HNO_3 conc. e 30-50 mg de ácido bórico, a quente, com o cadinho tampado. Depois de dissolvido elimina-se HF evaporando até quase secura; adicionam-se novamente 2 ml de HNO_3 e evapora até secura. Por último evapora-se 2 vezes com 1 ml H_2SO_4 até ter certeza que o HF foi eliminado completamente e o urânio foi transformado em sulfato.

O sulfato de uranilo é transferido com água destilada para um erlenmeyer de 500 ml. Titula-se o urânio com $K_2Cr_2O_7$ 0,02 N após redução com cloreto estânico, conforme método descrito anteriormente.

Análise de U—IV no Tetrafluoreto

Pesam-se analiticamente 50-100 mg de UF_4 e coloca-se num bequer de 150 ml. Adicionam-se 1g sulfato de alumínio, 4 ml de ácido sulfúrico conc. e, lentamente, 20 ml de cloreto férrico a 8%. Durante toda operação usa-se agitador magnético com placa de aquecimento, com agitação bem forte, mantendo o aquecimento a $80-90^\circ C$, estando o bequer coberto com vidro de relógio. A dissolução dura 5-15 minutos, dependendo da amostra. Após dissolução o bequer é removido da placa. Introduce-se gás carbônico na solução e dilui-se com água destilada até ± 100 ml. Adicionam-se 5 ml da mistura do ácido fosfórico-ácido sulfúrico e titula-se com dicromato 0,02 N, usando difenilamina-sulfonato de bário como indicador, até a primeira mudança de cor. Quando a titulação é continuada até cor constante, é necessário descontar do volume final de dicromato o volume gasto na prova branca, que é igual 0,08 - 0,12 ml.

Tabela IV

Determinação de U-IV em Tetrafluoreto de Urânio. Comprovação do método aqui proposto.					
Amostra nº	U-IV (Urânio Tetravalente)				Erro relativo (%)
	Insolúvel no Oxalato amon. (% U)	Solúvel no oxalato amon. (% U)	Total (% U)	Determinado diretamente (% U)	
C	0,20	75,22	75,42	75,42	0
I	0,12	75,35	75,47	75,62	+ 0,20
FL-90	12,15	65,06	77,21	77,18	- 0,03
FL-94	6,29	70,39	76,68	76,59	- 0,11
FL-93	0,09	75,46	75,55	75,63	+ 0,11
FT-03	0,10	75,06	75,16	75,33	+ 0,21
FL-95	1,96	73,88	75,84	75,94	+ 0,13
FL-92	5,61	70,77	76,38	76,55	+ 0,22
FL-85	0,08	75,12	75,20	75,38	+ 0,24
FL-91	11,91	65,28	77,17	77,01	- 0,21

cada resultado é a medida de duas determinações.

Tabela V

Análise de Tetrafluoreto de Urânio pelo presente método						
Amostra nº	U-VI %	Urânio (% em U)			U total analisado direta- mente. (% U)	Erro Relativo (%)
		Insolúvel	Solúvel	Total		
		em oxalato de amônio				
FL-03	4,70	52,74	25,21	82,65	82,56	- 0,11
FL-04	2,80	0,27	71,46	74,53	74,63	+ 0,13
FL-05	0,18	0,32	74,80	75,30	75,40	+ 0,13
FT-03	2,28	1,22	71,35	74,85	74,85	0
FL-12	31,05	11,21	32,29	74,55	74,85	+ 0,40
FL-15	13,03	0,30	61,47	74,80	74,80	0
FL-16	0,69	48,07	34,28	83,04	83,04	0
FL-17	0,26	2,97	72,43	75,66	75,66	0
FL-18	0,22	2,75	73,17	76,12	76,08	- 0,05
FL-26	1,31	61,35	19,44	82,10	82,36	+ 0,24
FL-29	0,46	46,80	34,69	82,15	82,35	+ 0,24
FL-63	0,30	0,18	75,09	75,57	75,80	+ 0,30
FL-80	0,16	1,81	74,09	76,06	76,06	0
FL-81	0,17	24,21	54,76	79,14	78,98	- 0,20
FL-83	0,11	0,28	75,69	76,08	75,98	- 0,13
FL-84	0,16	6,20	69,99	76,35	76,39	+ 0,05
FT-07	0,61	0,10	75,06	75,77	75,85	- 0,16
FT-92	0,01	5,61	70,77	76,39	76,29	- 0,13
FL-83	0,38	0,09	75,46	75,93	75,76	- 0,22
FL-95	0,17	1,96	73,88	76,01	75,92	- 0,12

Cada resultado é a média de duas determinações.

Conclusão

O método aqui adaptado para a análise de amostras de tetrafluoreto de urânio se mostrou bastante cômodo, preciso e exato. A análise é feita numa seqüência, dissolvendo-se primeiro o UO_2F_2 com etanol e separando-o por filtração numa placa porosa. O resíduo da placa ($UF_4 + UO_2 + U_3O_8$) é tratado com oxalato de amônio, sendo totalmente removido da placa. A solução de oxalato de amônio (que contém todo o UF_4 dissolvido) é filtrada e o resíduo final tratado para a determinação do insolúvel em oxalato de amônio (IOA).

A substituição de metanol por etanol (Tabela II) é uma vantagem, dadas as facilidades locais de aquisição de álcool, e mais ainda, evita os sérios riscos que o analista corre quando trabalha com metanol.

Um analista treinado pode executar uma análise em duplicata num período de trabalho (6 horas). O método foi posto em uso rotineiro nos laboratórios analíticos na CEQ, com bom êxito.

ABSTRACT

A procedure is outlined for the analytical control of uranium tetrafluoride preparations. The procedure allows the sequential analysis of the most probable products existing along with UF_4 . First, UO_2F_2 is extracted with ethanol and filtered into a glass porous plate. The residual mass ($UF_4 + UO_2$) in the filter disc is directly treated with hot ammonium oxalate solution and then filtered. The UF_4 content is determined in the ammonium oxalate filtrate solution. The final residue is analysed for the insolubles in ammonium oxalate, which corresponds practically to the unconverted UO_2 .

The method is simple, convenient, precise and accurate. Duplicate samples can be analysed in approximately 6 hours.

RÉSUMÉ

Ce travail présente une méthode pour analyser des échantillons de tétrafluorure d'uranium. On analyse les produits probablement existants avec le UF_4 . Le UO_2F_2 est mis en solution par l'éthanol et séparé par filtration en plaque frittée. La masse résiduelle ($UF_4 + UO_2$) est traitée par l'oxalate d'ammonium, à chaud, et filtrée sur papier. La quantité de UF_4 est déterminée dans la solution d'oxalate d'ammonium. La partie insoluble est analysée et correspond pratiquement à l' UO_2 qui n'est pas transformé.

La méthode est simple, précise et exacte. Une double détermination peut être faite en 6 heures.

BIBLIOGRAFIA

- 1) RODEN, C. J. Report A-1018, Section 26 (USAEC, 1954)
- 2) FURMAN, N. H. Standard Methods of Chemical Analysis pg. 1199 volume I - Método Colorimétrico $NaOH - H_2O_2$ D. Van Nostrand Company, INC, 1963
- 3) MASTER ANALYTICAL MANUAL. Spectrophotometric Ammonium Thiocyanate Method. USAEC 1963. Rep. TID 7015, Section 2
- 4) MAIN, A. R. Determination of Uranium by Reduction with Stannous Chloride Anal. Chem., Easton, Pa., 26 1507 - 1509, 1954.
- 5) BRILL, K. ET. AL. Métodos Analíticos para o Controle do Processamento químico de Urânio e Tório. São Paulo, Orquima S.A. 1959 (LOP-2)

- 6) NATIONAL LEAD COMPANY OF OHIO. Analytical Chemistry: Manual of the Feed Materials Production Center. Method N 1.3.1.19 page 1-3, General Method for the Determination of Ammonium Oxalate Insolubles, Gravimetric Method. Cincinnati, Ohio, 1964 (TID-7022 vol. 1, Book 1)
- 7) SPOREX, K. F. Determination of Total Fluoride Content in Uranium Tetrafluoride Using Ion Exchange columns. Anal. Chem., Easton, Pa., 30 1030 - 1032. 1958