

## REUTILIZAÇÃO DO FLUORETO DE AMÔNIO GERADO NA RECONVERSÃO DO HEXAFLUORETO DE URÂNIO

J.B., Silva Neto<sup>1</sup>, E.F., Urano de Carvalho<sup>1,3</sup>, M., Durazzo<sup>1,3</sup>, e H.G., Riella<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP

[jbsneto@ipen.br](mailto:jbsneto@ipen.br)

<sup>2</sup> Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, SC

<sup>3</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Reatores  
Inovadores-INCT

### RESUMO

*Atualmente no Centro do Combustível Nuclear do IPEN/CNEN – SP fabrica-se combustível com alta concentração de urânio, mais especificamente de siliceto de urânio ( $U_3Si_2$ ), para atender a demanda do reator IEA-R1m. Os processos de Reconversão do Hexafluoreto de Urânio ( $UF_6$ ) adotados para a produção de elementos combustíveis consistem na obtenção de  $U_3O_8$  e/ou  $U_3Si_2$  através de rotas de preparação de compostos intermediários dentre eles o tricarbonato de amônio-TCAU, diuranato de amônio - DUA e o tetrafluoreto de urânio -  $UF_4$ . Descreve-se neste trabalho um procedimento para obtenção de tetrafluoreto de urânio ( $UF_4$ ), por via seca, utilizando-se como matéria-prima o filtrado gerado na preparação do tricarbonato de amônio e urânio (TCAU). O filtrado consiste principalmente de uma solução contendo altas concentrações dos íons amônio ( $NH_4^+$ ), fluoreto ( $F^-$ ), carbonato ( $CO_3^{--}$ ) e baixa concentração de urânio. O processo descrito visa principalmente à recuperação do  $NH_4F$  e do urânio, como  $UF_4$ , por meio da cristalização do bifluoreto de amônio ( $NH_4HF_2$ ) e em uma etapa posterior, a adição deste ao  $UO_2$ , ocorrendo a fluoretação e decomposição. O  $UF_4$  obtido será posteriormente diluído no lote de  $UF_4$  via aquosa produzido no IPEN/CNEN-SP.*

Palavras-chave: efluentes fluoretados, reconversão, tetrafluoreto de urânio.

### INTRODUÇÃO

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP são produzidos, processados e distribuídos radioisótopos, radiofármacos, substâncias marcadas e outros insumos usados em medicina nuclear. Considerando-se a importância social e estratégica da produção de radiofármacos no país, decidiu-se aumentar a potência do reator IEA-R1 de 2 para 5 MW e alterar o ritmo de operação para 100 horas contínuas por semana, criando-se condições para produção de

importante impacto social, a do molibdênio-99, matéria-prima para a obtenção do tecnécio-99m. Este contexto implicou na necessidade da ampliação da atual capacidade de produção de elementos combustíveis com a implantação de uma nova unidade de produção no Centro do Combustível Nuclear.

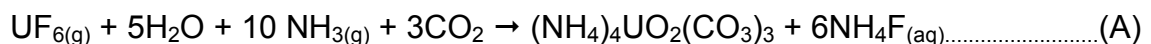
No Centro de Combustível Nuclear – CCN, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, os processos de reconversão do UF<sub>6</sub> adotados para a produção de elementos combustíveis consistem na obtenção de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e/ou U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> através de rotas de preparação de compostos intermediários dentre eles o tricarbonato de amônio-TCAU, diuranato de amônio - DUA e o tetrafluoreto de urânio - UF<sub>4</sub>. Em todas as rotas adotadas geram-se efluentes líquidos.

Este trabalho é um processo químico alternativo<sup>(1)</sup> que visa à obtenção de UF<sub>4</sub> utilizando como matéria prima o efluente fluoretado gerado nos processos de reconversão do UF<sub>6</sub>, especificamente o efluente proveniente da obtenção de TCAU.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Matéria-prima

O processo de obtenção de TCAU baseia-se na seguinte reação:



Na unidade de obtenção de TCAU gera-se um efluente que consiste de uma solução de fluoreto de amônio (NH<sub>4</sub>F) com alta concentração de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup> e urânio em torno de 300 mg.L<sup>-1</sup>. Este é tratado através da reação do urânio com peróxido de hidrogênio obtendo-se o composto amonioperoxidofluoruranato, APOFU<sup>(2)</sup>. O efluente obtido, matéria prima utilizada neste trabalho, apresenta teor de urânio, amônia e fluoretos que não nos permite liberar para o meio ambiente.

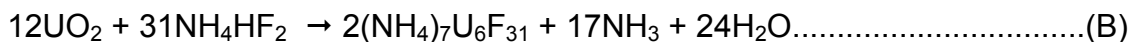
### Cristalização do bifluoreto de amônio

A solução fluoretada (NH<sub>4</sub>F) passou por um processo de concentração sob aquecimento a 95<sup>o</sup>C, até aproximadamente 25% do volume inicial, obtendo-se após o resfriamento, a cristalização do NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> (bifluoreto de amônio).

### Fluoretação do dióxido de urânio

Experimentos foram realizados, utilizando-se como materiais de partida o NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> e dióxido de urânio (UO<sub>2</sub>). Fixou-se a temperatura em 150<sup>o</sup>C, um pouco maior do que a temperatura de fusão do NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub><sup>(3)</sup> que é de 124,6<sup>o</sup>C, ou seja,

suficiente para que a reação ocorra e a água formada seja facilmente liberada, evitando ao máximo a formação do  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , porém, variou-se o tempo entre 2 e 24 horas. O processo baseia-se na seguinte reação:



#### Decomposição à Tetrafluoreto de urânio

Foram estudados a temperatura de 400 e de 500°C e o tempo entre 2 e 36 horas, fazendo o uso de atmosfera de argônio grau analítico 5.0. O processo se dá de acordo com a reação a seguir:



### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### Caracterização química do efluente fluoretado

O efluente utilizado neste trabalho foi caracterizado quimicamente e os resultados foram apresentados na Tab. 1.

Tabela 1 - Composição do filtrado utilizado.

Íon	Concentração
$\text{U}^{+6}$	2.03 mg.L <sup>-1</sup>
$\text{NH}_4^+$	80.1 g.L <sup>-1</sup>
$\text{F}^-$	110 g.L <sup>-1</sup>
$\text{CO}_3^{--} + \text{HCO}_3^-$	0.34 g.L <sup>-1</sup>

O resultado confirmou a grande concentração de amônia e fluoretos, e mesmo em relação à concentração de urânio, encontrou-se valores maiores que o máximo admissível pelo CONAMA<sup>(4)</sup>, para descarte.

#### Cristalização do $\text{NH}_4\text{HF}_2$

O  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  obtido foi caracterizado por difração de raios X, conforme Fig. 1. A cristalização do composto  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  foi comprovada pela ficha JCPDS 12-0302 do catálogo da *Powder Diffraction File*<sup>(5)</sup>, e apesar da presença em pequena quantidade de fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), este é tão eficiente quanto o bifluoreto em relação a fluoretação.

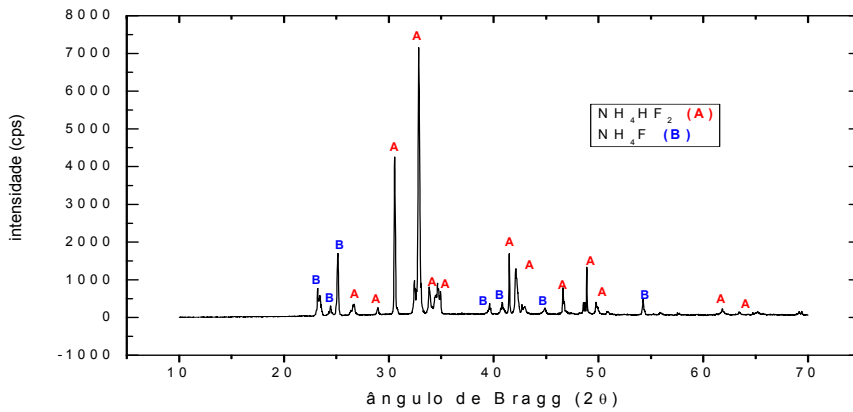


Figura 1 – Difratoograma de raios x do  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  obtido do processamento do filtrado

Fluoretação

Após ensaios de fluoretação foram retiradas amostras para análise de difração de raios X. O composto obtido após a fluoretação foi caracterizado como  $(\text{NH}_4)_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ , equivalente à ficha JCPDS 16-756 do catálogo da *Powder Diffraction File*<sup>(5)</sup>. O difratograma de raios x é apresentado na Fig. 2.

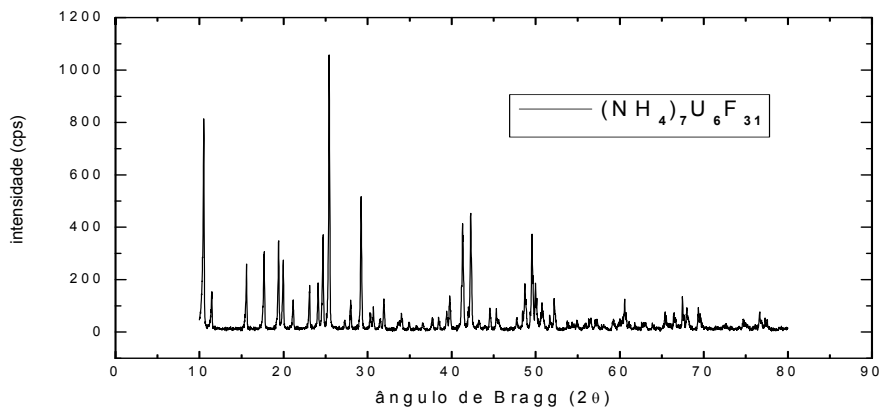


Figura 2 – Difratoograma de raios x, típico do  $(\text{NH}_4)_7\text{U}_6\text{F}_{31}$  obtido após a fluoretação.

Decomposição

Testes com o objetivo de verificar o menor tempo necessário para a fluoretação do  $\text{UO}_2$  foram realizados. Os resultados são demonstrados na Fig. 3:

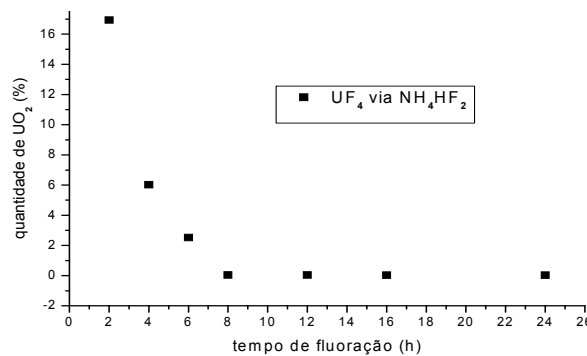


Figura 3 – Influência do tempo de fluoretação na % de  $\text{UO}_2$  não convertido.

Pode-se observar no gráfico representado na Fig. 3, que o tempo mínimo necessário para uma reação de fluoretação completa é de 8 horas. Tempos menores resultam em um  $UF_4$  com alta concentração de óxidos de urânio não convertidos, insolúveis em solução aquosa de oxalato de amônio. Tempos maiores são injustificáveis, acima de 8 horas em fluoretação o rendimento da reação permanece estável, apresentando em média 0,04 % de  $UO_2$  no  $UF_4$  obtido.

Para confirmar a temperatura mínima necessária para uma decomposição completa do  $(NH_4)_7U_6F_{31}$  a  $UF_4$ , foram realizados estudos complementares por meio de análise térmica diferencial com análise termogravimétrica simultânea, em amostras de  $(NH_4)_7U_6F_{31}$  e  $UF_4$ . Os resultados podem ser verificados na Fig. 4.

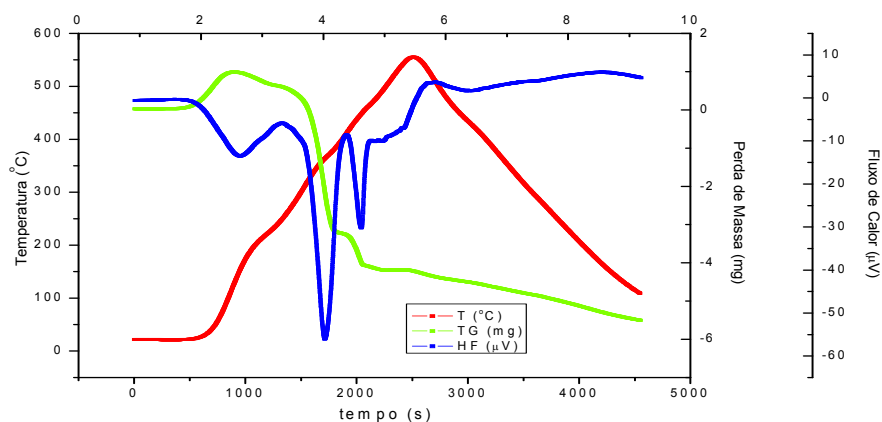


Figura 4 – Termogravimetria e análise térmica diferencial, amostras de  $(NH_4)_7U_6F_{31}$ .

Analisou-se primeiramente a perda de massa da amostra ao longo do período de realização do ensaio. A partir de uma massa inicial de 40,9 mg, a perda de massa final foi igual a 5,545 mg, correspondendo a 13,5%, valor próximo ao teórico que é de 12,1%. Isto indica que a liberação de massa por meio da reação decomposição do  $(NH_4)_7U_6F_{31}$  conforme equação (C) foi completa, levando à formação do  $UF_4$  puro.

A curva de fluxo de calor em função do tempo indica comportamento semelhante ao obtido pelo processo belga<sup>(6)</sup> de decomposição de  $(NH_4)UF_5$ , em que a liberação primária de massa, devido à saída de amônia do sistema, ocorreria até 350°C, com subsequente liberação secundária de  $NH_4F$  até 500°C. Neste trabalho, evidenciou-se que o evento de liberação primária ocorreu a 306°C, com máximo a 360°C, e que a liberação secundária iniciou-se a 407,4°C, com máximo em 464,4°C.

#### Caracterização do produto obtido

As características físico-químicas do  $UF_4$  obtido via  $NH_4HF_2$  e do  $UF_4$  via  $SnCl_4$ ,

utilizado na produção rotineira do IPEN-CNEN/SP<sup>(7)</sup>, são apresentadas na Tab. 2.

Tabela 2 – Características físicas e químicas do UF<sub>4</sub>.

	UF <sub>4</sub> via SnCl <sub>2</sub>	UF <sub>4</sub> obtido
UF <sub>4</sub> (%)	99,85	98,69
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (%)	0,34	1,27
UO <sub>2</sub> (%)	0,29	0,04
Densidade aparente solta (g/cm <sup>3</sup> )	2,12	0,86
Densidade aparente batida (g/cm <sup>3</sup> )	2,65	1,19
Área de superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	0,21	2,85

Quando o processo de redução for realizado sob maiores pressões e menores temperaturas, tolera-se até 4% de UO<sub>2</sub> + UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, que seriam reduzidos, portanto o UF<sub>4</sub> obtido atende a estas especificações. A densidade aparente do UF<sub>4</sub> obtido neste estudo apresenta-se relativamente baixa, porém, esse fator não será um problema, pois este UF<sub>4</sub> será posteriormente diluído nos lotes de UF<sub>4</sub> via aquosa produzidos rotineiramente no IPEN/CNEN-SP. Além disso, verifica-se que o UF<sub>4</sub> obtido apresenta uma área de superfície específica aproximadamente treze vezes maior que o UF<sub>4</sub> via aquosa, o que indica um pó muito mais reativo.

Para efeito comparativo na Fig. 5 apresentamos um difratograma de raios x típico, do UF<sub>4</sub> obtido (via NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) e do UF<sub>4</sub> via aquosa, que utiliza Cloreto de estanho II como agente redutor, a semelhança pode ser comprovada pela carta JCPDS 32-1401 do catálogo da *Powder Diffraction File* <sup>(5)</sup>.

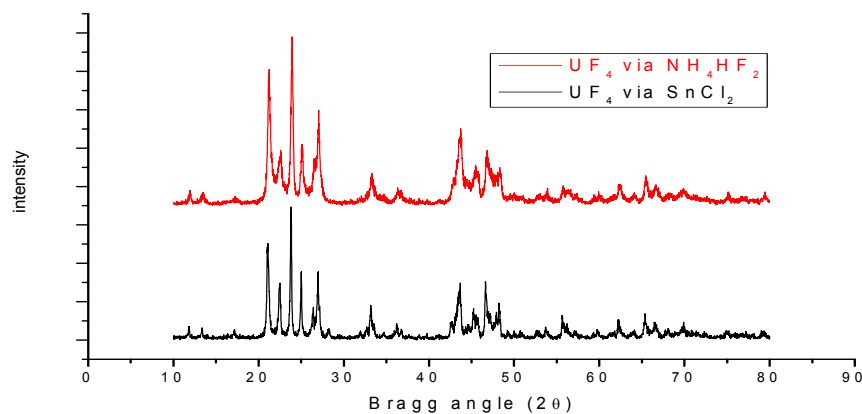


Figura 5 – Difratogramas de raios x do UF<sub>4</sub> via bifluoreto e do UF<sub>4</sub> via aquosa.

## CONCLUSÕES

O processo utilizado pode ser representado pelo diagrama da Fig. 6. A massa de UF<sub>4</sub> (1726,72 g) obtida representa um rendimento muito próximo ao teórico, que é aproximadamente 1731g, quando partimos de 1488,47 g de UO<sub>2</sub>. As melhores

condições para obtenção de UF<sub>4</sub> via bifluoreto de amônio, recomendadas neste trabalho são: temperatura de fluoretação 150 °C, tempo de fluoretação 8 horas, temperatura de decomposição 500 °C, tempo de decomposição 2 horas.

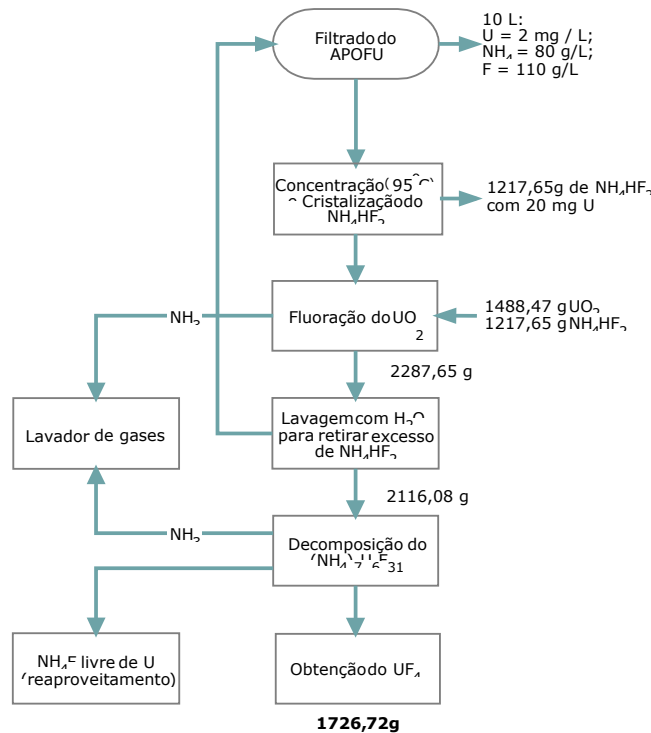


Figura 6 – Processo proposto para obtenção de UF<sub>4</sub> a partir do filtrado VIII.

O UF<sub>4</sub> obtido tem composição química e características físicas adequadas para sua utilização na obtenção de urânio metálico. Apesar da densidade aparente relativamente baixa, esse fator não será um problema, pois este UF<sub>4</sub> será posteriormente diluído no lote de UF<sub>4</sub> via aquosa produzido no IPEN/CNEN-SP.

O desenvolvimento deste processo não somente oferece um eficiente processo de recuperação de urânio e do fluoreto de amônio de fontes secundárias, por um caminho que elimina a poluição ambiental, mas também nos fornece um composto químico com características químicas e físicas muito semelhantes ao já produzido rotineiramente do IPEN-CNEN-/SP.

## REFERÊNCIAS

1. SILVA NETO, J. B. **Processo alternativo para obtenção de tetrafluoreto de urânio a partir de efluentes fluoretados da etapa de reconversão de urânio.** 2008, 77p. Dissertação ( Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais ) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

2. FRAJNDLICH, E.U.C. **Estudo do tratamento químico da solução de fluoreto de amônio proveniente da unidade de reconversão de urânio**. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo), 1992.
3. **Ficha de informações do Bifluoreto de amônio**. Disponível em [http://www.brazmo.com.br/fispq/Bifluoreto\\_de\\_Am%C3%B4nio.pdf](http://www.brazmo.com.br/fispq/Bifluoreto_de_Am%C3%B4nio.pdf) Acessado em agosto de 2005.
4. **LEGISLAÇÃO AMBIENTAL FEDERAL** – Coletânea especialmente elaborada para o programa de Educação Continuada da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo A1-017. São Paulo, 2002
5. JCPDS INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION, **Powder Diffraction File**, Inorganic Compounds, 1978.
6. VAN IMPE, J. D. **Uranium and fabrication**, Chemical Engineering Progress 50, May, 1954 p.230-234.
7. Frajndlich, E.U.C. Saliba-Silva, A.M., Zorzetto, M.A.; “**Alternative Route for UF<sub>6</sub> Conversion Towards UF<sub>4</sub> to Produce Metallic Uranium**”, 21<sup>st</sup> international Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), São Paulo/Brazil, 1998.

## REUSE OF AMMONIUM FLUORIDE GENERATED IN THE URANIUM HEXAFLUORIDE CONVERSION

### ABSTRACT

*The Nuclear Fuel Centre of IPEN / CNEN - SP develops and manufactures dispersion fuel with high uranium concentration to meet the demand of the IEA-R1 reactor and future research reactors planned to be constructed in Brazil. The fuel uses uranium silicide (U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>) dispersed in aluminum. For producing the fuel, the processes for uranium hexafluoride (UF<sub>6</sub>) conversion consist in obtaining U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> and / or U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> through the preparation of intermediate compounds, among them ammonium uranyl carbonate - AUC, ammonium diuranate - DUA and uranium tetrafluoride - UF<sub>4</sub>. This work describes a procedure for preparing uranium tetrafluoride by a dry route using as raw material the filtrate generated when producing routinely ammonium uranyl carbonate. The filtrate consists primarily of a solution containing high concentrations of ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), fluoride (F<sup>-</sup>), carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) and low concentrations of uranium. The procedure is basically the recovery of NH<sub>4</sub>F and uranium, as UF<sub>4</sub>, through the crystallization of ammonium bifluoride (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) and, in a later step, the addition of UO<sub>2</sub>, occurring fluoridation and decomposition. The UF<sub>4</sub> obtained is further diluted in the UF<sub>4</sub> produced routinely at IPEN / CNEN-SP by a wet route process.*

Keywords: effluent fluorides, uranium conversion, uranium tetrafluoride.