



PUBLICAÇÕES DO  
LABORATÓRIO DE FÍSICA E ENGENHARIA NUCLEARES

Série de Conferências

sobre

Minérios Nacionais e sua valorização

através da Indústria Metalúrgica

— L.F.E.N. 30 Junho 1971 —

TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS  
DE URÂNIO DE QUALIDADE NUCLEAR

por

FANCISCO BEJA DA COSTA

do

LABORATÓRIO DE FÍSICA E ENGENHARIA NUCLEARES

TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE ALGUNS COMPOSTO DE URÂNIO  
DE QUALIDADE NUCLEAR

F. Beja da Costa\*

RESUMO

Na indústria metalúrgica do urânio há que considerar a metalurgia extractiva, em que se envolvem as tecnologias de minas e química e a metalurgia propriamente dita do metal. Levanta-se a dúvida se se deve incluir os materiais cerâmicos como o  $UO_2$  no domínio das ciências metalúrgicas.

Referem-se as actividades da Instalação Piloto do L.F.E.N.. Mostra-se qual a incidência do custo dos reagentes no custo da transformação dos concentrados em metal. Aponta-se a proveniência de cada um dos reagentes; diz-se qual o equipamento de que se dispõe e as facilidades existentes na instalação.

Faz-se uma análise breve dos tópicos - aplicação, técnicas de obtenção, actividade nacional no domínio, e equipamento mais correntemente utilizado, relativamente aos vários compostos de urânio de qualidade nuclear; nitrato de urânio; trióxido de urânio e  $U_3O_8$ ; dióxido de urânio; tetrafluoreto de urânio; hexafluoreto de urânio; e urânio metal;

Breves anotações sobre problemas de segurança de instalações específicas da indústria do urânio metal.

---

\* Assistente especialista de 1<sup>a</sup>. classe, Serviço de Investigação de Metalurgia, do LFEN, SCAVEM

Conclui-se que a indústria do urânio metal não impõe a prática de tecnologia especialmente diferentes das clássicas. Os perigos de radiação externa são limitados e os de radiação interna por ingestão ou inalação obrigam a cuidar sistematicamente da depuração dos ambientes. Aconselha-se a utilização de máscara respiratória em ambientes com poeiras, e dum modo geral, a cobertura da cabeça, luvas no manuseamento de produtos uraníferos e protecção do calçado. São de encarar: a existência de zonas de transição; e a prática de monitoração individual ao abandonar os locais de trabalho.

gi

n  
n  
c

## 1. INTRODUÇÃO

Ao subordinarmos a presente exposição ao tema do colóquio, senti - mos necessidade de dar uma explicitação ao que se entende por "Indústria metalúrgica".

Qual a latitude do campo em que um elemento metálico, desde que é extraído da mina até que surge na forma final em que é usado, é objecto du ma actividade metalúrgica? De facto nem toda a actividade que vai de extra ir e trabalhar o minério até à obtenção do metal é necessariamente orienta da nesse sentido. Surge-nos aqui a dúvida se deveremos incluir como activi dade metalúrgica os processos de obtenção de compostos cerâmicos, como para o urânio, a obtenção do dióxido de urânio.

No que se refere à metalurgia extractiva do urânio lembremos a ne- cessidade de considerar:

- o recurso à tecnologia de minas para toda a actividade mineira de exploração das minas;
- o recurso à tecnologia química para toda a actividade mineira de concentração química do minério à boca da mina e posteriormente nas refinarias onde se produzem os compostos puros, incluindo a obtenção do metal.

É principalmente sobre este último tópico que deteremos a nossa a- tenção.

Finalmente, consideramos um pressuposto de actividade industrial nacional o ser economicamente rentável.

Entre nós, podemos afirmar que à data, temos uma indústria metalúrgica de extracção de urânio até à obtenção dos concentrados.

A etapa de purificação, que nalguns aspectos já se tem realizado na instalação piloto do LFEN, não tem os pressupostos duma actividade económica rentável nomeadamente, regularidade de funcionamento e volume de produção.

No campo da metalurgia do urânio propriamente dita, e de tipo industrial, não há nada no nosso País, o que se justifica porque por ora não temos um mercado interno de consumo.

A nossa indústria vidreira utiliza algumas dezenas de kilogramas por ano, de trióxido de urânio como corante. Não dispomos de informação mais detalhada sobre as particularidades da aplicação do trióxido de urânio naquela indústria.

## 2. REFERÊNCIA À ACTIVIDADE NA INSTALAÇÃO PILOTO DO L.F.E.N.

Nesta instalação semi-industrial já se produziram algumas toneladas de urânio metálico\* natural correspondendo a mais de uma centena de lingotes de cerca de 70 kilogramas cada. O processo geral de fabrico adoptado corresponde ao esquema seguinte:

Concentrados ricos



dissolução nítrica  
(em ácido nítrico comercial)

Licores ricos impuros



purificação com fosfato  
de tributilo

Nitrato de urânio puro



precipitação  
(com amónia)

Diuranato de amónio



calcinação a 350°C

Trióxido de urânio



pastilhagem seguida de  
redução ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ ) + fluoretação  
(HF anidro)

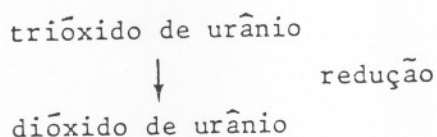
Metal

\*Não enriquecido em isótopo  $\text{U}_{235}$

Obtêm-se como produto final o urânio metal. No entanto há a possibilidade de a partir deste esquema de fabrico derivar vários outros que no campo das aplicações nucleares parecem de relevante interesse.

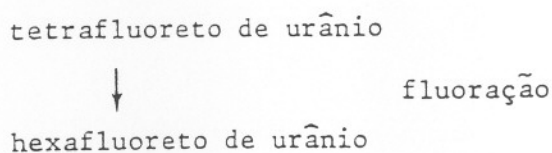
Assim temos:

- para a obtenção de dióxido de urânio ( $UO_2$ )



Já tivemos oportunidade de a partir de trióxidos obter dióxido por redução com hidrogênio numa montagem laboratorial que utiliza uma tecnologia facilmente extrapolável para uma escala maior.

- para a obtenção de hexafluoreto de urânio



Toda a fabricação esteve subordinada ao critério de qualidade definido pelo grau de pureza exigido a cada um dos compostos obtidos.

No quadro I apresentamos os teores máximos de impurezas admissíveis expressas em ppm U que utilizámos e a análise obtida no 1º lingote produzido em 1968.

Dos reagentes e utilidades principais consumidas são de origem nacional além do próprio concentrado de urânio fornecido pela D.G.P.E.M. da J.E.N., o ácido nítrico, a amônia, o amoníaco anidro, o hidrogênio, o azoto e o argon.

São obtidos por importação, o fosfato tributílico, a dodecana, o ácido fluorídrico anidro, o cálcio, o fluoreto de cálcio, e os cadinhos de fluoreto de cálcio (ver quadro II).



QUADRO I

	ELEMENTOS IMPUREZAS (*)									
	ppm U									
	B	C	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Si	Al	Tn
Nitrato de urânio puro	0,2	-	5	15	5	5	5	25	45	-
Trióxido de urânio	0,2	-	5	15	5	5	5	25	-	-
Tetrafluoreto de urânio	-	-	10	50	-	15	5	-	-	-
Urânio-metálico teor máximo p/lote de 100 lingotes	0,1	150	15	100	10	30	30	40	100	50
Análise espectrográ fica do 1º lingote obtido em 1968	0,1	nd (**)	3	61	10	21	8	14	6	nd (**)

(\*) Durante a fabricação e para cada composto o controle das impurezas incide normalmente naquelas em que houve maior probabilidade de contaminação.

(\*\*) Não foi determinado

No quadro III indicamos na coluna da direita os consumos específicos médios que se obtiveram durante os vários períodos de funcionamento da I.P. do L.F.E.N. em que se produziram 158 lingotes no total de 10.850 kg de metal. Os consumos específicos encontrados não correspondem de maneira nenhuma a um ótimo de laboração. Com efeito são valores médios obtidos ao longo de ensaios de arranque e afinação das instalações.

Conforme podemos apreciar neste quadro, e dentro da tecnologia adotada, o reagente que mais onera a fabricação é o cálcio, seguindo-se por ordem de incidência de montante decrescente; o ácido nítrico, o azoto, o ácido fluorídrico e cadinhos de  $\text{CaF}_2$ . Para os restantes a sua incidência no custo de fabricação é inferior a 5\$00/kg U.

QUADRO II

Produto de que se parte	Operação executada	Principais reagentes consumidos	Proveniência	Utilidades intervenientes*	Produto obtido
Concentrado rico de urânio	Dissolução e Filtração	Ácido nítrico	Nacional	- Vapor a $6 \text{ kg/cm}^2$ - ar comprimido - auxiliar de filtração	Soluções nítricas com elevadas concentrações de nitrato de urânio ( $\sim 350 \text{ g U}_3\text{O}_8/\text{l}$ ) (Licores Ricos)
Licores Ricos	Extracção e Reextracção	Fosfato tributílico TBP	Estrangeira Estrangeira	- Vapor a $2 \text{ kg/cm}^2$ - Ar comprimido a $4 \text{ kg/cm}^2$ - água desmineralizada	Soluções aquosas de nitrato de urânio puro (NUP) ( $\sim 60 \text{ g U}_3\text{O}_8/\text{l}$ )
Nitrato de urânio puro em sol. aq. (NUP)	Precipitação e Filtração	Amónia 26%	Nacional	- Vapor a $\sim 6 \text{ kg/cm}^2$	Diuranato de amónio (ADU)
Diuranato de amónio	Calcinação ( $350^\circ \text{C}$ )	-	-	- Aquecimento eléctrico	Trióxido de urânio
Trióxido de urânio	Pastilhagem + Redução ( $600^\circ \text{C}$ ) + Fluoretação ( $450^\circ \text{C}$ )	- Amónia e $\text{H}_2$ Ácido fluorídrico anidro	Nacional Estrangeira	- Aquecimento eléctrico - Azoto	Tetrafluoreto de urânio $\text{UF}_4$
Tetrafluoreto de urânio	Redução	Grenalha de cálcio	Estrangeira	- Ar comp. $6 \text{ kg/cm}^2$ - Revestimento refractário de fluoreto de cálcio - Azoto - Argon	Urânio metálico

\* Não se explicita a energia eléctrica motriz e de iluminação nem a água corrente

QUADRO III

Matéria Prima Consumida	Preço de mercado adoptado	Quant. global consumida	Consumo específico por kg U	Custo específico /kg U
Ácido nítrico	2\$50/kg	55,551 kg	5,12	12\$80
T.B.P.	6 FF/kg 34\$70/kg	1 079 kg	0,0994	3\$45
Dodecana	2,1FF/kg 12\$14/kg	1 353 kg	0,1247	1\$51
Amônia	2\$40/kg	14 443 kg	1,33	3\$19
Amoníaco anidro	13\$60/m <sup>3</sup>	288 Nm <sup>3</sup>	0,0265	\$36
Hidrogênio	19\$50/Nm <sup>3</sup>	184 Nm <sup>3</sup>	0,169	\$33
Azoto	10\$40/Nm <sup>3</sup>	12 846 Nm <sup>3</sup>	1,18	12\$27
Ácido fluorídrico	1,93 FF/kg 11\$15/kg	7 515 kg	0,69	7\$69
Carbonato de sódio	1\$72/kg	17 580 kg	1,62	2\$79
Grenalha de cálcio	16,7 FF/kg 96\$53/kg	3 975 kg	0,366	35\$33
Fluoreto de cálcio	0,45 FF/kg 2\$60/kg	12 497 kg	1,15	2\$99
Cadinhos de CaF <sub>2</sub>	360\$00/cd.	158cd.	14,56,10 <sup>-3</sup>	5\$24
Argon	117\$50/Nm <sup>3</sup>	173 Nm <sup>3</sup>	15,94,10 <sup>-3</sup>	1\$87



### Tipo de Equipamento utilizado

- Na dissolução dos concentrados e clarificação.

Processo descontínuo de ataque em cuvas inox agitadas mecanicamente aquecidas com serpentina de vapor imersa.

Clarificação dos licores por filtração sob vazio num filtro rotativo. Utiliza como auxiliar de filtração pó de diatomáceas (clarcel Dic) que permite a eliminação contínua da superfície filtrante colmatada, durante várias operações sucessivas.

- Na purificação com solvente orgânico.

Este sector funciona em regime contínuo.

Dispõe-se de três colunas pulsadas com ar comprimido, respectivamente, de extracção, de lavagem de solvente carregado e de reextracção.

O enchimento da 1<sup>a</sup>. e 3<sup>a</sup>. colunas é de pratos inox perfurados numa área de cerca de 30% da superfície do prato, dispostos em jogos de cinco separados um dos outros de cerca de um cm e de 60 cm entre jogos. A coluna de lavagem é cheia de anéis de Raschig cerâmicos.

Além das colunas e depósitos intermédios de armazenagem necessários, a unidade dispõe dum sistema de misturadores-decantadores para regeneração do solvente.

Os caudais são lidos em rotâmetros e registados em gráficos. O seu controle é manual por meio de válvulas.

- Na precipitação.

Operação descontínua, é conduzida numa cuva inox de 1 200 l de capacidade. Actualmente o pH final e a velocidade de adição da amónia são controlados automaticamente.

A cuva dispõe de agitação mecânica e aquecimento por vapor que circula em serpentina imersa.

- Na filtração do bolo de ADU .

Dispõe-se dum Büchner industrial. Operação descontínua e bastante incômoda.

- Na calcinação.

Dispõe-se duma estufa eléctrica de 15 kw de potência, e equipada de tabuleiros.

Operação descontínua e bastante incômoda.

- Na pastilhagem do trióxido

Esta operação é imposta pela natureza pulverulenta do  $UO_3$ . Dispõe-se duma pastilhadora rotativa. O seu funcionamento regular é bastante afectado pela natureza abrasiva do trióxido e dificuldade de enchimento das matrizes quando está húmido.

Na Redução-Fluoretação.

Dispõe-se dum forno tipo "moving-bed". Na realidade trata-se de dois reactores sobrepostos, o 1º de redução e o 2º de fluoretação. As duas zonas de reacção são separadas por uma cortina de azoto. Anexos ao forno existem : uma instalação de neutralização dos efluentes fluorídricos e uma rede de a - bastecimento e evaporação do ácido fluorídrico.

- Na Calciotermia

A mistura de  $UF_4$  com a grenalha de cálcio é colocada numa forma revestida de Fluoreto de cálcio (refractário). O urânio que decanta é recolhido num cadinho de fluoreto de cálcio sinterizado. Cada reactor é executado em aço inox refractário, dispõe duma camisa de arrefecimento po água, e para evitar projecções e conduzir a reacção em atmosfera inerte, dispõe duma campânula estanque.

#### Facilidades existentes na instalação

- Rede de vapor a  $6 \text{ kg/cm}^2$
- Rede de ar comprimido a  $6 \text{ kg/cm}^2$
- Rede de distribuição de energia eléctrica 220/380 50 Hz.
- Rede de distribuição de água corrente

- Rede de distribuição de água permutada.
- " " " " " desmineralizada.
- Sistema de arejamento forçado nas salas de purificação com sol -  
vente e na zona dos fornos.
- Sistema de ventilação e despoejamento nas zonas de calcinação ,  
pastilhagem e calciotermia.
- Equipamento para manuseamento de cargas.

### 3. OBTENÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS DE URÂNIO<sup>(\*)</sup> DE QUALIDADE NUCLEAR.

#### Algumas considerações gerais

Procuraremos tanto quanto possível sistematizar a exposição de acordo com os seguintes tópicos.

- Aplicação.
- Técnicas de obtenção.
- Actividade nacional nesse domínio.
- Equipamento mais correntemente utilizado.

Antes de abordarmos qualquer composto, começamos por referir a necessidade que há de proceder a um conjunto de operações que nos permitam obter o 1º composto puro da cadeia de produtos que dele se podem derivar.

Esta etapa preliminar, que é a purificação ou refinação, vai fixar qual o limite inferior cada impureza que vai aparecer nos vários compostos.

Destinando-se estes compostos a aplicações nucleares, as especificações de pureza que lhes são impostas definem limites máximos. Aos níveis de pureza assim definidos associa-se o conceito de qualidade nuclear.

A grande maioria das instalações existentes em todo o mundo utilizam o processo chamado de extracção com solvente orgânico T.B.P. Os concentrados impuros recebidos das minas são dissolvidos em ácido nítrico, extraídos a frio com o solvente e reextraídos com água quente. Obtém-se uma solução aquosa de nitrato de urânio puro. O solvente orgânico é reciclado após tratamento para regeneração. A eficiência da extracção é grandemente afecta

(\*) Não enriquecidos em isótopo  $U_{235}$

da pela presença de certos iões complexantes do urânio (e eventualmente e -  
xistentes nos concentrados) como sejam o  $F^-$ ,  $SO_4^{=}$ ,  $PO_4^{=}$ ,  $CO_3^{=}$ , etc. É de toda  
a conveniência, que a fase aquosa seja bastante rica em urânio (250) a 350g  
 $U_3O_8/l$ ) para que o solvente fique bastante próximo da saturação, situação  
em que a selectividade do solvente para o urânio é vantajosa, em especial no  
que se refere às terras raras.

Outro processo também largamente utilizado mas mais antigo e menos  
vantajoso foi o do éter etílico como solvente extractante do urânio.

A aparelhagem mais correntemente utilizada nesta operação adopta o  
sistema de obrigar as duas fases a contactarem, fluindo em contra-corrente;  
consiste em colunas pulsadas nuns casos ou em baterias de misturadores-de -  
cantadores noutros casos. Qualquer destes sistemas contínuos são susceptí -  
veis de elevados níveis de automatização.

### 3.1. Nitrato de uranilo puro.

#### Aplicações mais correntes.

A partir das soluções nítricas obtém-se o diuranato de amónio por  
precipitação com amónia, ou com gás amoníaco.

Por aquecimento progressivo dos sais, estes, após fusão deshidratam -  
se e finalmente decompõem-se com libertação de vapores nitrosos. Obtem-se  
trióxido de urânio (a cerca de  $350^{\circ}C$ ) ou  $U_3O_8$  se a temperatura subir mais  
(digamos a  $650^{\circ}C$ ).

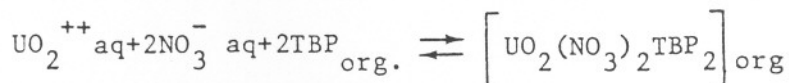
A sua produção em grande escala só tem interesse se no próprio local  
é utilizado nas operações indicadas de obtenção de  $UO_3$  ou  $U_3O_8$ . O seu trans -  
porte é normalmente pouco prático.

#### Obtenção.

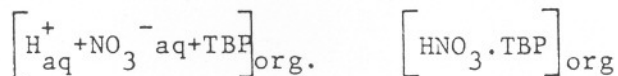
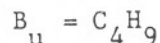
Como vimos atrás em solução aquosa (titulando 60 a 120 g/l base  
 $U_3O_8$ ) é o 1º produto purificado que se obtem a partir dos concentrados de  
urânio. Resulta da reextracção com água do fosfato tributílico carregado de  
urânio.

Os equilíbrios existentes nas interfases da fase orgânica (TBP) com  
a fase aquosa (soluções ácidas de nitrato de uranilo) podem sumariamente

traduzir-se pelas seguintes equações químicas.



sendo  $\text{TBP} = (\text{B}_u\text{O})_3\text{P}=\text{O}$



Representamos os dois equilíbrios porque ambos subsistem um face ao outro

#### Actividade Nacional.

Na I.P. do LFEN obtêm-se soluções de NUP titulando 60 a 90 g/l base  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

#### Equipamento utilizado

Colunas pulsadas por ar comprimido ou misturadores-decantadores. Processos correntemente conduzido em contínuo.

### 3.2 Trióxido de urânio e $\text{U}_3\text{O}_8$

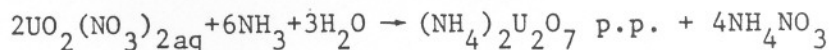
#### Aplicação mais corrente

Servem de base para a fabricação do dióxido de urânio .

#### Obtenção do trióxido de urânio

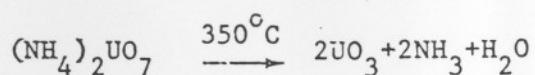
- por calcinação a  $300^\circ\text{C}$  do diuranato de amônio (ADU).

O ADU obtém-se por precipitação com amônia ou gás amoníaco, do nitrato de urânio de acordo com a equação representada



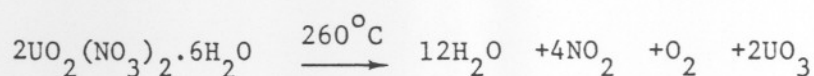
a reacção de calcinação é:





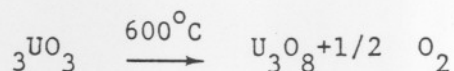
- por concentração e desnitrificação de solução de nitrato de urânio.

Por evaporação obtém-se o nitrato de urânio hexahidratado ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Por aquecimentos sucessivos este vai perdendo moléculas de água. Finalmente o anião nitrato decompõe-se com libertação de vapores nitrosos e oxigénio acabando por só restar trióxido de urânio. A equação química representada traduz globalmente o mecanismo de desidratação-desnitrificação:



#### Obtenção do $\text{U}_3\text{O}_8$

- Por calcinação o trióxido a temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$ , liberta parte do oxigénio



#### Actividade nacional

Na I.P. do LFEN calcina-se a  $350^\circ\text{C}$  o diuranato de amónio obtido por precipitação das soluções nítricas de nitrato de urânio (60 a 90 g/l base  $\text{U}_3\text{O}_8$ ). A precipitação é conduzida por "batch". A calcinação é feita em tabuleiros introduzidos numa estufa com ventilação forçada para assegurar regularização de temperaturas nos vários tabuleiros, e remoção rápida para o exterior dos gases que se libertam durante a calcinação.

#### Equipamento mais correntemente utilizado

Na precipitação do ADU, quer conduzida em batch quer continuamente, há sempre grande vantagem em efectuar o controle automático do pH final. No processo contínuo a precipitação por andares é vulgar. A separação do ADU das águas mães pode efectuar-se em buchner ou em filtro prensa (processos descontínuos ou em filtro rotativo (processo contínuo)). Como equipamento para a calcinação e desnitrificação é vulgar adoptar-se na operação descontínua, respectivamente quer a mufla quer o "pot denitration", e na operação contínua, fornos de banda, rotativos ou de leito fluidizado.

### 3.3. Dióxido de urânio (UO<sub>2</sub>)

#### Aplicações

É o composto mais correntemente utilizado como combustível dos reatores de potência. Como combustível nuclear a sua reactividade é normalmente melhorada pelo enriquecimento em isótopo U<sub>235</sub> em percentagem variável consoante os casos. Serve também para fabricação do tetrafluoreto de urânio. Conforme o fim a que se destina assim é adoptada determinada tecnologia de fabricação.

#### Obtenção

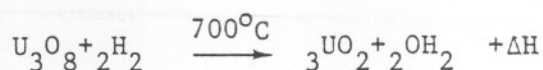
Pode ser obtido por redução do trióxido de urânio ou do U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (com hidrogénio puro ou resultante do cracking do amoníaco). Em muitas instalações em que é enriquecido em U<sub>235</sub> é obtido a partir do hexafluoreto de urânio proveniente das instalações de enriquecimento.

Pode obter-se UO<sub>2</sub>

- a partir de UO<sub>3</sub> ou U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> de acordo com as equações representadas



$$\Delta H_{25^\circ\text{C}} = - 25,3 \text{ kcal/g atm U}$$



$$\Delta H_{25^\circ\text{C}} = - 13,9 \text{ kcal/g atm U}$$

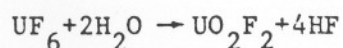
Pode fabricar-se UO<sub>2</sub>

- a partir do hexafluoreto

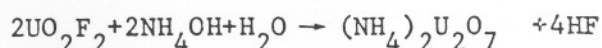
#### Processo ADU

Em linhas gerais, o hexafluoreto hidroliza-se em presença duma solução amoniacal. O urânio precipita-se na forma de diuranato de amónio. O ADU é decomposto termicamente e depois reduzido a UO<sub>2</sub>

A reacção que traduz a hidólise do  $UF_4$  é a representada



A reacção que traduz a precipitação do ADU é a indicada



As reacções que traduzem a decomposição térmica do ADU e a redução do  $UO_3$  a  $UO_2$  já foram apresentadas atrás .

#### Processo CAU

Em linhas gerais o hexafluoreto hidroliza-se em presença duma solução amoniacal de carbonato formando-se um precipitado de carboniluranato de amónio. A decomposição térmica do CAU e posterior redução conduz à obtenção do dióxido de urânio.

#### Actividade Nacional

É obtido na linha de fabricação do U metal da IP do LFEN mas a partir de trióxido de urânio. A reacção é conduzida a cerca de  $600^\circ C$  com amoníaco e hidrogénio. É imediatamente fluoretado pelo que não se chega a fazer o seu armazenamento. Têm sido obtidos alguns kilogramas numa montagem laboratorial. Estas quantidades obtidas, se bem que reduzidas são suficientes para estudos sobre caracterização do dióxido de urânio e sua aptidão à sinterabilidade .

#### Equipamento correntemente utilizado

na redução de trióxido e  $U_3O_8$  podem utilizar-se:

- forno-mufra ou
- forno rotativo ("rotary kiln") ou
- forno de leito remexido ("stirred bed furnace") ou
- forno de leito móvel ("moving bed furnace") ou
- forno de leito fluidizado.

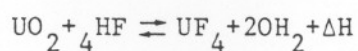
### 3.4. Tetrafluoreto de urânio

#### Tem Aplicação

- Na fabricação do urânio metal e
- Na fabricação do hexafluoreto de urânio

#### Obtenção

Normalmente é obtido a partir do dióxido de urânio segundo a reacção com o ácido fluorídrico anidro que se representa



$$\Delta H_{25^\circ\text{C}} = - 43,2 \text{ kcal/g atm U}$$

esta reacção é bastante exotérmica

#### Equipamento correntemente utilizado

- forno mufla ou
- forno de leito móvel ou
- forno de leito remexido ou
- forno de leito fluidizado

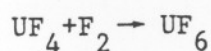
### 3.5. Hexafluoreto de urânio.

#### Aplicações.

Conforme os casos serve para fornecer às instalações de enriquecimento em isótopo  $\text{U}_{235}$  ou para a fabricação do dióxido de urânio.

#### Obtenção

É obtido por oxidação do tetrafluoreto de urânio com fluor de acordo com a reacção que se representa.



#### Perspectivas da actividade Nacional no domínio deste composto

É do conhecimento geral a potencialidade económica necessária aos

países que se propõem construir instalações de separação do isótopo  $U_{235}$ . Não parece pois, em princípio, viável a instalação em Portugal duma tal indústria. No entanto o hexafluoreto é uma das formas comerciáveis do urânio.

A estabelecer-se uma indústria nacional de fabricação de elementos de combustível à base de  $UO_2$  natural ou enriquecido afigura-se potencialmente interessante uma actividade nacional de fabricação de hexafluoreto de urânio.

Se o  $UO_2$  a utilizar fôr natural, então, a haver produção de hexafluoreto só terá interesse em função de acordos existentes, pois poder-se-á fabricar o  $UO_2$  directamente a partir do trióxido. Já não será o caso de o  $UO_2$  a utilizar ser enriquecido. Haverá que importar hexafluoreto enriquecido e poder-se-á estabelecer como moeda de troca o fornecimento de hexafluoreto de urânio.

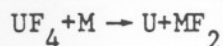
### 3.6. Urânio Metal.

#### Aplicação.

É utilizado na fabricação certo tipo de elementos de combustível.

#### Obtenção

É obtido a partir do tetrafluoreto de urânio por metalotermia com cálcio ou magnésio. Representamos a reacção que traduz a redução do metal.



#### Actividade Nacional

É o produto final obtido na I.P. do LFEN. Usa-se o cálcio na forma de grenalha como metal redutor.

Não cremos ser de interesse fazer considerações sobre quais as perspectivas do estabelecimento desde já duma indústria nacional de fabricação de metal uma vez que ainda não foi feita nenhuma opção sobre qual o tipo de reactores nucleares de potência que no futuro virão a ser instalados no país.



#### 4. PROBLEMAS DE SEGURANÇA DE INSTALAÇÕES NA INDÚSTRIA DO URÂNIO NATURAL

Estes podem surgir em especial no manuseamento de grandes quantidades de urânio. Limitamo-nos a referir as possibilidades potenciais de ocorrência de acidentes mas que são inerentes a qualquer indústria química;

- queimaduras com ácido nítrico ou vapores nitrosos
- queimaduras com ácido fluorídrico anidro
- inalação de amoníaco anidro
- inalação de  $H_2$  em mistura com amoníaco
- produtos orgânicos tóxicos e inflamáveis, etc.

Tratando-se de urânio natural analisemos os perigos que advêm da radiação externa e interna .

##### Radiacção externa

Devida principalmente à radiação beta, e só é significativa se a extensão do urânio a que o pessoal operário estiver exposto for grande ( zona de armazenamento de lingotes por exemplo).

Em materiais residuais contendo radio, a radiação gama é apreciável.

##### Radiação interna

Os perigos são essencialmente resultantes da possibilidade de absorpção de produtos contendo isótopos radioactivos de semi-período de desintegração muito longo e biologicamente difíceis de eliminar ou não elimináveis. Esta absorpção perigosa pode dar-se por ingestão mas principalmente por inalação de poeiras ou gases. O Urânio natural, é um emissor  $\alpha$  cujo semi-período de desintegração é longo; resíduos de urânio contendo rádio emanam o radão, isótopo igualmente radioactivos de semi-período longo. O urânio sendo um metal pesado, uma vez ingerido pode actuar como veneno.

Na prática os problemas de segurança resultam mais das possibilidades de inalação que das de ingestão. Por isso nas instalações deverá haver um controle efectivo dos ambientes, em especial se são confinados e se há produção de poeiras. Deve assegurar-se uma remoção de ar, e eliminação e depuração obrigatória do que é retirado. O manuseamento de produtos pulverulentos e secos normalmente obriga ao uso de máscara respiratória e barrete

ou capacete. Dum modo geral, a utilização dum fato de trabalho apropriado é imposta e o seu tratamento de limpeza é tabelado pelo que designamos por "descontaminação". O uso de luvas é também bastante generalizado obviando assim a que por intermédio das mãos sujas haja ingestão de urânio. Pela mesma razão, e para além de eventuais perigos de incêndio, é dum modo geral abolida a prática de fumar em locais de laboração. De igual modo é aconselhável a protecção sistemática do calçado nos locais de trabalho, com galochas ou equivalente .

É prática recomendável mesmo tratando-se de urânio natural, o estabelecimento de zonas de transição, e monitoração obrigatória à saída dos locais de trabalho .

### Conclusão

Os processos de química tecnológica envolvidos na obtenção dos vários compostos de urânio natural de qualidade nuclear não parece levantarem problemas especiais, ou que pelo menos não tenham surgido noutras indústrias não nucleares. Pelo facto de se tratar de urânio natural, não surgem problemas de criticalidade. Os perigos de radiação, embora bastante limitados, existem mas são facilmente eliminados criando condições de segurança no trabalho, apropriadas .