Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
PMT – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT 2414– Processos Metalúrgicos II
Prof^{a}. Dr^{a}. Denise Crocce Romano Espinosa

Metalurgia do Urânio

Caroline Tieme Hoshino
Gabriel
Virgínia C. R. A. e Lima

São Paulo, 2011

Sumário

1. Introdução 1
2. Minérios e Minerais 2
3. Mineração e Beneficiamento 5
4. Combustível Nuclear 5
5. Fissão Nuclear 12
6. Cristalografia 15
7. Propriedades Físicas e Química do Urânio 17
8. Bibliografia 24

1. INTRODUÇÃO

Urânio, elemento 92 da tabela periódica pertencente a família IIIB. Último elemento natural na classificação periódica. Descoberto em 1789 por Martin Heinrich Klaproth, que o nominou urânio em homenagem a descoberta do planeta urânio. Naturalmente, possui três principais isótopos de massa 234, 235, 238, com concentração. aproximada de 0,0056%, 0,7205%, 99,274%, respectivamente. Seus principais minérios são a pechblenda, a uranita, a carnotita, a autunita e a torbenita. Possui coloração branca-prateada e densidade 19, 7 g/cm^3. Funde a 1130°C. É maleável e dúctil, e oxida-se facilmente. É altamente eletropositivo, reagindo com a água e dissolvendo em ácidos, mas não em álcalis. Dois compostos são importantes para indústria nuclear: o dióxido de urânio e hexafluoreto de urânio. O dióxido de urânio (UO_2) é um composto sólido negro, que compõem as pastilhas utilizadas na produção de energia nuclear. O hexafluoreto de urânio (UF_6) é uma substância gasosa utilizada para separar os isótopos 235 e 238 de urânio.

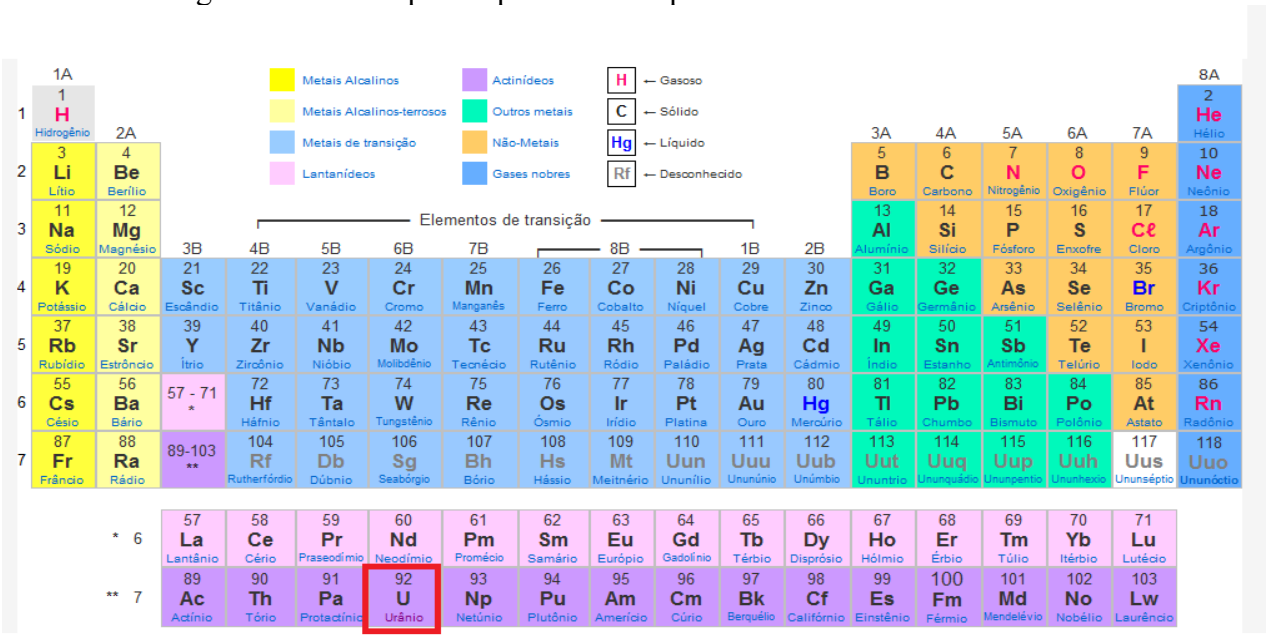

Fig. 1- Tabela Periódica

As maiores reservas se encontram na Austrália, Cazaquistão e Rússia. O Brasil ocupa a sétima posição segundo dados da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) (Tabela 1).

Tabela 1- Reservas mundiais segundo a AIEA em 2007.

País	t U_3O_8 < US$ 130 / kg U	t U < US$ 130 / kg U
Austrália	1.462.000	1.243.000
Cazaquistão	961.000	817.000
Rússia	641.000	546.000
África do Sul	512.000	435.000
Canadá	497.000	423.000
Estados Unidos	399.000	342.000
Brasil	**310.000**	**279.000**

As principias reservas brasileira estão no estados da Bahia (Lagoa Real/Caetité), Ceará (Santa Quitéria e Minas Gerais(Caldas) (INB, 2011).
Os maiores produtores são Canadá, Austrália, Cazaquistão (Tabela 2). Em 2008, a Unidade de

Concentrado de Urânio em Caetité atingiu 389,61 toneladas de concentrado de urânio (INB, 2011).

Tabela 2- Maiores produtores em 2007.

País	Produção em 2007	
	t U_3O_8	t U
Canadá	11,148	9,476
Austrália	10,131	8,611
Cazaquistão	7,808	6,637
Rússia	4,015	3,413
Níger	2,976	2,530
Total Mundial	**48,564**	**41,279**

Fonte: World Nuclear Association - World Uranium Production, 2007.

2. MINÉRIOS E MINERAIS DE URÂNIO

A quantidade estimada de urânio na crosta terrestre está entre 2-4ppm. Rochas ígneas contento alto teor de sílica, como o granito, tendem apresentar concentrações aproximadas de 6ppm, enquanto que rochas com baixo teor de sílica, contendo magnésio, alumínio e ferro contém menos que 1ppm. Devido ao óxido de urânio ser rapidamente solubilizado, ele é amplamente distribuído e suas concentrações são menores que 0,20% de U_3O_8. (Merrit, R.C.,1971).
O íon urânio é solúvel em ácidos, em soluções de bicarbonato ou de carbonatos. Formam complexos estáveis com carbonatos e íons sulfatados. A solubilidade é favorecida pelo aumento da pressão e da temperatura. (Merrit, R.C.,1971).
A água das chuvas e dos rios podem transportar urânio originário de granitos e outras rochas. Esse movimento da água contribui para a disseminação do urânio e sua baixa concentração.
As maiores reservas de urânio do mundo estão nos Estados Unidos, no Canadá e na África do Sul.
A polivalência do urânio e a alta solubilidade relativa da forma hexavalente leva a um grande número de minerais contendo esse elemento. Os minerais de urânio podem ser divididos em categorias químicas como óxidos, sais, silicatos, associações de hidrocarbono com urânio, e óxidos complexos de niobato-tantalato-titanato. A tabela 3mostra alguns minerais com suas respectivas composições divididos por tipos. (Merrit, R.C.,1971).

Tabela 3- Minerais de Urânio mais comuns (Merrit, R.C.,1971).

Type	Name	Composition
Oxides	Uraninite	$(U^{+4}_{1-x}, U_x^{+6})O_{2+x}$
	Pitchblende	Variety of uraninite
Hydrated oxides	Becquerelite	$7\ UO_2 \cdot 11\ H_2O$
	Gummite	Alteration product of uraninite[a]
Nb-Ta-Ti complex oxides	Brannerite	$(U, Ca, Fe, Th, Y)(Ti, Fe)_2O_6$
	Davidite	Ideally $FeTi_3O_7$
Silicates	Coffinite	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$
	Uranophane	$Ca(UO_2)_2(SiO_3)_2(OH)_2 \cdot 5\ H_2O$
	Uranothorite	Uranoan variety of thorite, $ThSiO_4$
Phosphates	Autunite	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10\text{-}12\ H_2O$
	Torbernite	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12\ HO_2O$
Vanadates	Carnotite	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1\text{-}3\ H_2O$
	Tyuyamunite	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5\text{-}8\ H_2O$
Hydrocarbons	Thucholite	Uraninite complex with hydrocarbons
	Asphaltite[b]	Many varieties containing U-organic complexes

A uraninita e a pitchblende são misturas de UO_2 e UO_3, e a razão entre os dois óxidos dependem das condições de formação e subsequentes transformações. A picthblende é definida como uma variedade amorfa, encontrada em veias da uraninita. A alteração do óxido simples por hidratação e por reação química levam a uma boa variedade de minerais de urânio secundários. Dependendo das circunstâncias de formação e subsequentes transformações estes minerais incluem óxidos hidratados simples, silicatos e sais como arsenatos, carbonatos, molibdatados, fosfatos, selenetos, sulfatos e vanadatos. Os complexos de múltiplos óxidos são achados em pegmatites e são formados em alta temperatura em veias. Muitos depósitos de minério contém materiais carbonáceos nos quais o urânio está presente como complexos orgânicos ou na forma de dispersos finos de uraninita em hidrocarbono. A discreta ocorrência das formas “black” e vítrea são muitas vezes referidas como asfaltita e thucolite, respectivamente. (Merrit, R.C.,1971).
As figuras 2, 3, 4, 5, 6,7 ilustram alguns dos tipos de minerais de urânio, e a diversidade dos mesmos, em relação a textura, cor e transparência.

Fig. 2- Pitchblende

Fig. 3- Torbenita

Fig.4- Autunita sob a luz fluorescente.

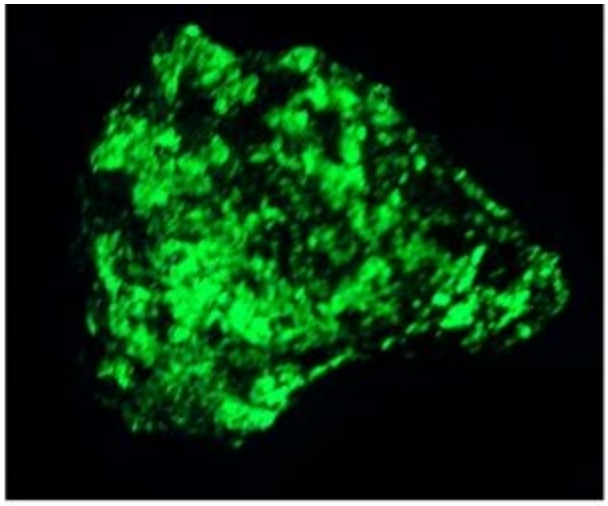

Fig.5- Autunita sob luz UV.

Fig. 6- Uranita. Minério de UO_2.

Fig. 7- Carnotita. Minério de $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$.

3. MINERAÇÃO E BENEFICIAMENTO

A maioria dos depósitos de minério de urânio conhecidos possuem minérios com teor de mais de 0,10% de urânio, ou seja, maior que 1000 ppm. Atualmente, há minas de urânio no Canadá que possuem minério com teor de até 20% de urânio. Porém, isso não impede as outras minas de funcionarem. Existem minas que operam com minérios de teor de 0,02% de urânio.

Nem todo urânio é obtido a partir das minas. Aproximadamente 5% da produção de urânio vem na forma de subproduto, através da mineração de outros elementos como cobre, ouro e fosfatos. Deste modo, o custo para recuperar cada elemento é reduzido já que algumas etapas da mineração e de tratamento são realizadas em conjunto e o preço final do urânio pode ser ainda competitivo.

Em geral, a mineração de urânio não se difere da mineração de outros elementos, a não ser que o minério possua teor muito alto de urânio. Neste caso, são necessárias técnicas especiais na mineração como supressão da poeira, e até controle remoto para limitar a exposição de funcionários à radiação e garantir a segurança do ambiente e da população.

A busca por depósitos de urânio pode ser mais simples do que para outros recursos minerais pois a assinatura radioativa dos produtos do decaimento do urânio pode ser identificada e mapeada a partir do ar.

Quando o depósito de minério encontra-se próximo à superfície, o acesso é feito através de minas a céu aberto, o que envolve a remoção de rochas sobrejacentes. No caso do depósito estar localizado a uma profundidade maior (geralmente maior que 120m), a mina é subterrânea, com a construção de túneis, menos remoção de rocha e menor impacto ambiental. Em minas subterrâneas deste tipo, deve-se ter ventilação maior para a proteção contra exposição à radiação pelo ar.

Após a extração do minério, é conduzida a etapa de moagem, e obtém-se uma lama fina. Ácido sulfúrico ou uma solução alcalina forte é usada para dissolver o urânio e permitir a separação da rocha. O urânio é então precipitado na forma de um concentrado (U_3O_8), chamado de "yellowcake" ou "bolo amarelo". Na verdade, o "bolo amarelo" produzido nos moinhos modernos é marrom ou preto. O nome vem da cor e textura dos concentrados produzidos pelas primeiras etapas da mineração devido às impurezas do diuranato de amônio. O concentrado passa por um espessador, é filtrado, e o urânio é separado por troca iônica. Realiza-se filtração e secagem e coloca-se o urânio em tambores de 200 litros, onde apresenta aproximadamente 99% de U_3O_8, ou 85% de urânio em massa. O nível de radiação do U_3O_8 é relativamente baixo (metade da radiação solar num vôo comercial).

O restante do minério, que contém a maior parte da radioatividade e praticamente toda a rocha excedente, em sua maioria estéril, e outros elementos, é armazenado em um local geralmente próximo à mina, para que ocorra decaimento e não apresente riscos para o ambiente e a população.

Alguns depósitos de minério estão localizados em águas subterrâneas em material poroso como cascalho e areia e o acesso é realizado através da oxigenação da água, que dissolve o urânio, e bombeamento da mesma contendo urânio dissolvido. Essa é a lixiviação *in situ*. Também se realiza a lixiviação em pilha, no caso de minério com teor muito baixo de urânio.

4. COMBUSTÍVEL NUCLEAR

No Brasil o elemento combustível é composto de pastilhas de dióxido de urânio montadas em tubos de uma liga metálica especial, o zircaloy, formando um conjunto de varetas que tem até 5 metros de altura (Fig. 8). Essas varetas são mantidas por reticulados chamados grades espaçadoras (INB, 2011).

O zircaloy-4 é uma liga de zinco com menos de 2% em peso de elemento de liga (estanho, ferro e cromo). Estes elementos são responsáveis pela otimização das propriedades do material, principalmente sua resistência à corrosão (Lobo, R. M., 2002).

Fig.8- Varetas de 5m de altura (INB, 2011).

4.1- CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

É o conjunto de processos que transforma o mineral urânio em combustível nuclear. As etapas consistem em mineração, conversão, enriquecimento, reconversão, pastilhas, elementos combustíveis e geração (INB, 2011).

4.1.1- MINERAÇÃO E PRODUÇÃO DE CONCENTRADO DE $U_3 0_8$

Primeiramente, antes da etapa de mineração e beneficiamento, há a etapa de prospecção e pesquisa que tem o objetivo de descobrir as jazidas e avaliar viabilidade econômica dessas.
A extração do urânio é usualmente efetuada por processo hidrometalúrgico aplicado diretamente ao minério mais que para o mineral.
Na usina de beneficiamento o urânio é extraído do minério, purificado e concentrado sob a forma de um sal de cor amarela, conhecido como "yellowcake" (Fig.9) matéria prima para produção da energia gerada em um reator nuclear. Estas atividades são desenvolvidas na INB CAETITÉ (INB, 2011).

Fig. 9- Beneficiamento e produção de yellowcake (INB, 2011).

O processo de beneficiamento do minério de urânio é o de lixiviação em pilhas (estática). Depois de britado, o minério é disposto em pilhas e irrigado com solução de ácido sulfúrico para a retirada do urânio nele contido. Esta técnica dispensa fases de moagem, agitação mecânica e filtração, permitindo, além de uma substancial redução nos investimentos, uma operação a custos menores, em face do reduzido número de equipamentos e unidades operacionais envolvidos. A concentração do urânio é realizada pelo processo de extração por solventes orgânicos, seguida da separação por precipitação, secagem e acondicionamento em tambores (INB, 2011).

Fig.10- Processo de beneficiamento (INB,2011).

Na lixiviação é utilizado uma mistura de ácido sulfúrico com H_2O_2 em presença de ferro, O íon ferro sai do estado +3 para +2, enquanto que o urânio sai do estado +4 para +6:

$$6FeSO_4 + \underset{\substack{\downarrow \\ \text{agente oxidante}}}{NaClO_3} + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + NaCl + 3H_2O$$

$$UO_2 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow UO_2SO_4 + 2FeSO_4$$

A extração por solvente orgânico pode ser feita por TBP (tributilfosfsto):

$$UO_2^{++} + 2NO_3^- + 2TBP \leftrightarrow UO_2(NO_3)_2 \,.\, 2TBP$$

$$UO_2(NO_3)_2 \,.\, 2TBP + \underset{\substack{\downarrow \\ \text{destilada}}}{6H_2O} \leftrightarrow \underset{\substack{\downarrow \\ \text{solução orgânica}}}{2TBP} + UO_2(NO_3)_2 \,.\, 6H_2O$$

A precipitação é feita por amônia, produzindo diuranato de amônia (DUA):

$$2UO_2SO_4 + 6NH_4OH \rightarrow \underset{\substack{\downarrow \\ \text{diuranato de amônia ["DUA"]}}}{(NH_4)_2U_2O_7} + 2(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$$

A separação líquidos/ sólidos é feita em filtros à vácuo em tambores, discos ou em correias horizontais.

Fig.11- Tambores de separação.

Depois o DUA é calcinado:

$$(NH_4)_2U_2O_7 \xrightarrow{\Delta} 2UO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

A redução do trióxido de urânio é feita em atmosfera de H_2 à 800°C:

$$UO_3 + H_2 \xrightarrow{\pm\ 800°C} UO_2 + H_2O$$

4.1.2- CONVERSÃO

Na usina de conversão o yellowcake (U3O8) é dissolvido e purificado, obtendo-se urânio nuclearmente puro. Em seguida o urânio puro é convertido para o estado gasoso hexafluoreto de urânio (UF_6), para permitir a transformação seguinte: **enriquecimento isotópico** (INB, 2011).

Fig. 12- Reator (INB, 2011).

Na conversão à UF6 é feita em duas etapas: uma fluoretação do UO_2 e obtenção de UF_6 por F_2.

Fluoretação:

$$UO_2 + 4HF \xrightarrow[450^{\circ}C]{250^{\circ}C} UF_4 + 2H_2O$$

solução a 40% em pequeno peso

Obtenção de UF_6 por gás flúor (F_2):

$$UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$$

$$T_{eb}\ UF_6 = 56^{\circ}C$$

4.1.3- ENRIQUECIMENTO DE ISOTÓPOS

O urânio$_{235}$ é o isótopo físsil responsável pela a reação em cadeia nos reatores nucleares. A operação de enriquecimento do urânio tem o objetivo de aumentar a concentração do urânio$_{235}$ de 0,7% de urânio$_{235}$ (concentração encontrada naturalmente) para em torno de 3%, o que permiti sua utilização como combustível para geração de energia elétrica. A maior parte dessa etapa é feita no exterior (INB, 2011).

O processo físico de ultracentrifugação separa os isótopos urânio 235 e 238, aumentando a concentração do isótopo físsil urânio 235 de 0,7%, como encontrado na natureza, para cerca de 4%. A ultracentrífuga a gás (no caso UF_6) é um cilindro vertical fino que gira a uma velocidade extremamente alta dentro de uma carcaça com vácuo. Um campo de força ultracentrífuga gerado dentro do cilindro em rotação (rotor) separa os diferentes isótopos ao longo da direção radial. Um fluxo axial de contracorrente é estabelecido para aumentar a separação dos isótopos. Na prática, a eficiência de uma ultracentrífuga a gás depende da velocidade periférica e do comprimento do rotor, da taxa axial de re-circulação e da taxa de alimentação da máquina. O princípio de funcionamento de uma ultracentrífuga a gás é ilustrado na figura 13 (INB, 2011).

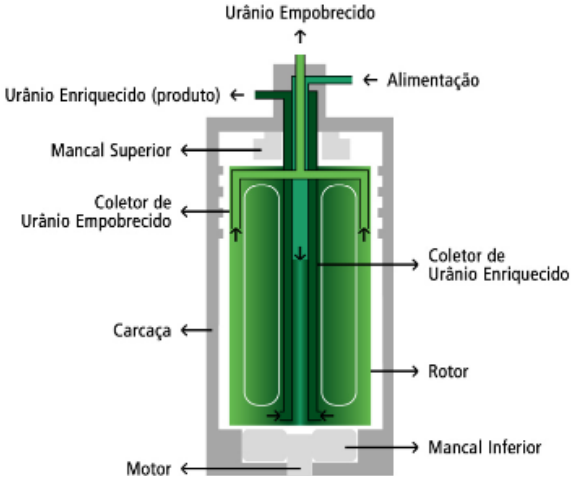

Fig. 13- Esquema de funcionamento de uma centrífuga a gás. Elemento separador (INB, 2011).

Como grandes quantidades de material enriquecido são necessárias para abasteceras usinas nucleares e a produção por elemento separador é pequena, utiliza-se industrialmente o acoplamento de inúmeros elementos separadores em paralelo, formando a configuração conhecida como "estágio de separação". Analogamente, como o efeito de separação em cada estágio é pequeno, o incremento no teor de enriquecimento do fluxo enriquecido é baixo, portanto, há necessidade de interligar os estágios em série, formando a configuração chamada "cascata" (Fig.14). Então, para se obter produtos com os teores desejados em escala industrial, conclui-se que uma usina de enriquecimento compreende inúmeras cascatas constituídas de elementos de separação isotópica interligados em série e paralelo, por meio de tubulações referentes aos fluxos de urânio de alimentação e retirada de urânio enriquecido e empobrecido (INB, 2011).

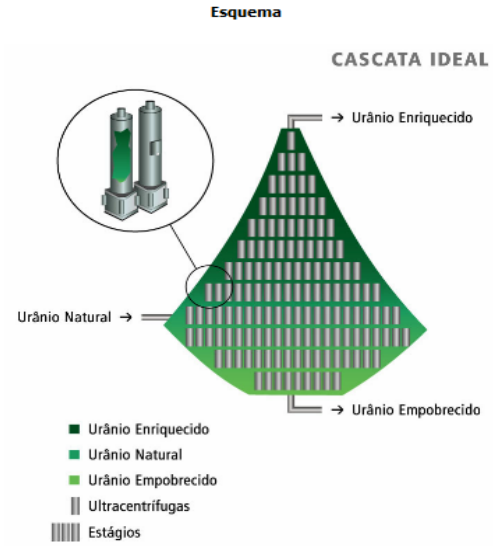

Fig. 14- Esquema de uma configuração em cascata (INB, 2011).

4.1.4- RECONVERSÃO

A reconversão transforma o gás hexafluoreto de urânio (UF_6) em dióxido de urânio (UO_2), na forma de pó, para ser utilizado como combustível.
Em recipientes cilíndricos, o urânio enriquecido na forma de gás é levado para aquecimento na autoclave. Em um tanque contendo água desmineralizada a 100ºC, o gás UF_6 é misturado com dois outros gases: o gás carbônico CO_2 e o gás amoníaco (NH_3). A reação química entre eles produz tricarbonato de amônio e uranila (TCAU), componente sólido amarelo insolúvel em água. Após o processo de secagem do TCAU, ele é transportado para um forno, a 600º C. Depois de passar pelo forno, o produto gerado é o pó dióxido de urânio (UO_2). Depois de estabilizado, o UO_2 é transportado para homogenizadores, onde a ele é adicionado outros compostos de urânio, estando pronto para a fabricação de pastilhas de urânio (INB, 2011). O figura 15 esquematiza o processo de reconversão.

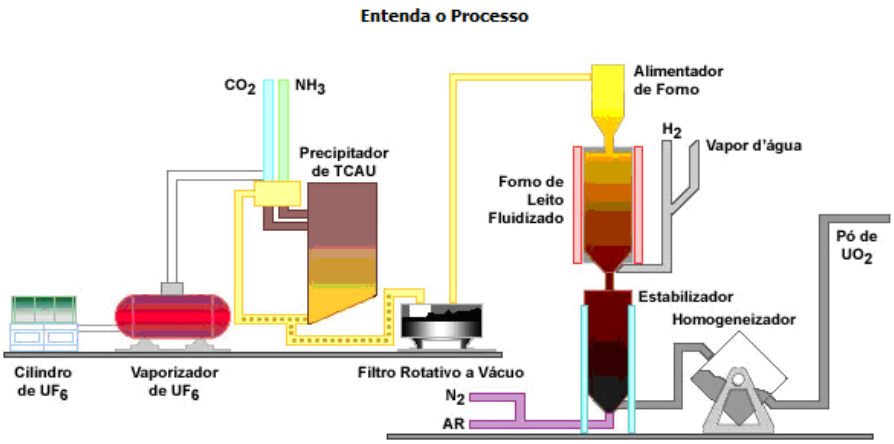

Fig.15 - Esquema do processo de reconversão (INB, 2011).

4.1.5- PRODUÇÃO DE PASTILHAS

O pó de UO_2 é homogenizado e transportado para uma prensa rotativa automática, onde são produzidas as "pastilhas verdes", verdes porque ainda não foram sinterizadas. Para ganhar rigidez, as pastilhas são encaminhadas para um forno de sinterização e aquecidas a 1750ºC para adquirir a resistência necessária às condições de operação a que serão submetidas dentro do reator de uma usina nuclear. Antes de seguirem para a montagem dos elementos combustíveis, as pastilhas passam por uma retificação para ajuste de suas dimensões e pela verificação de medição a laser, na qual as peça que estão fora das especificações são rejeitadas (INB, 2011). O processo de fabricação das pastilhas está esquematizado na figura 14.

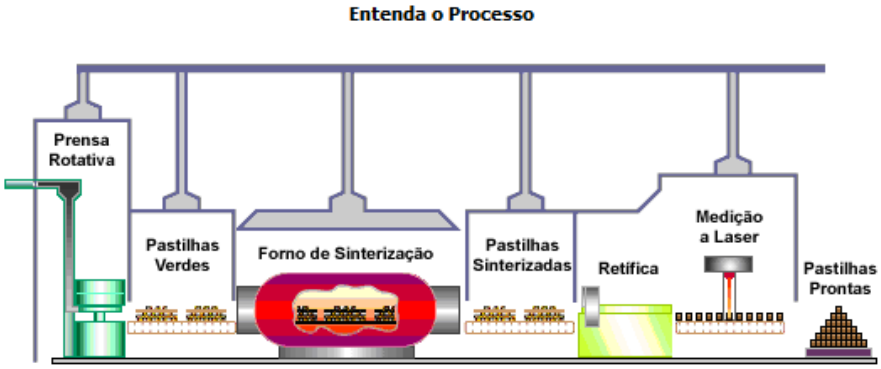

Fig. 14- Esquema do processo de produção de pastilhas (INB, 2011).

As pastilhas aprovadas são acondicionadas em caixas e levadas para a montagem dos elementos combustíveis. As pastilhas possuem aproximadamente um centímetro de altura e um centímetro de diâmetro e duas dessas pastilhas são suficientes para gerar energia por um mês a uma residência média (INB, 2011).

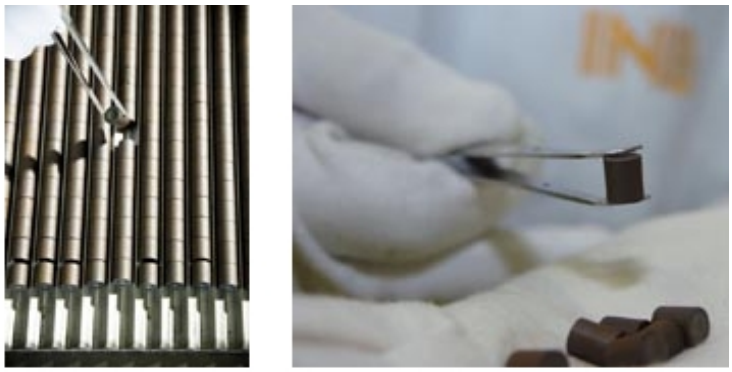

Fig. 16- À esquerda, a montagem dos elementos combustíveis e à direita pastilhas de UO_2 (INB, 2011).

4.1.6. GERAÇÃO DE ENERGIA

A fissão nuclear dos átomos de urânio gera uma grande quantidade de energia que aquece um volume de água, gerando vapor. Esse vapor movimenta uma turbina que transforma energia mecânica em energia elétrica.

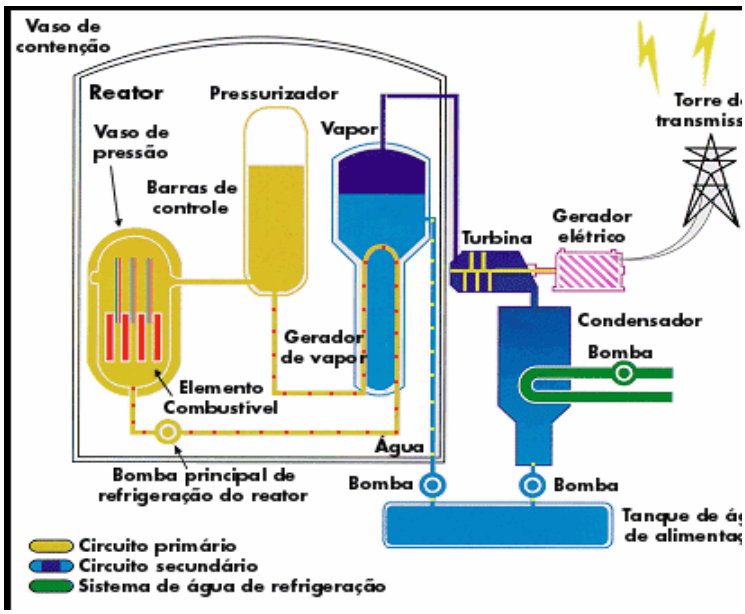

Fig. 17- Funcionamento de uma usina nuclear.

5. FISSÃO NUCLEAR

Quando um nêutron é capturado por um átomo de U-235 forma-se um átomo de U-236. Esse átomo é dividido em duas partes pelo processo chamado de fissão nuclear, embora o átomo retenha o nêutron o decaimento ocorre lentamente por emissão α. Os produtos mais prováveis para a fissão térmica de nêutrons são os que tem massa atômica 95 e 139 (Fig. 18). A reação pode ser escrita pela seguinte equação:

$_{92}U^{235} + n \rightarrow {}_{92}U^{236} \rightarrow$ nuclídeo 95 + nuclídeo 139 + 2n Equação 1

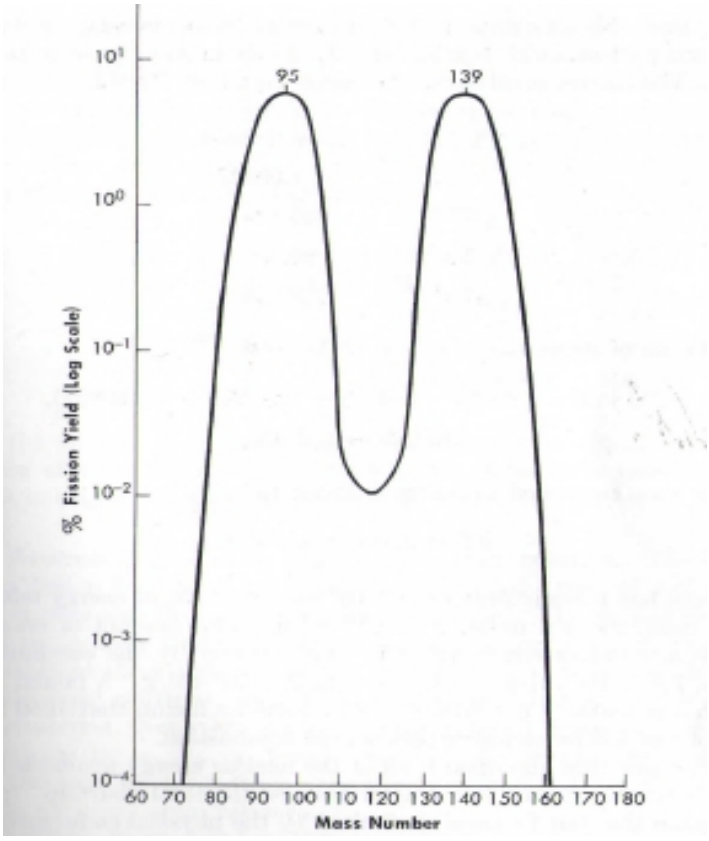

Fig.18- Campo de fissão em função da massa atômica do produto.

A energia média liberada pela fissão pode ser calculada quando se sabe os produtos finais da reação. Originalmente, o número de prótons é 92 e são dividido no processo de fissão nuclear. Instantaneamente, forma-se $_{38}Sr^{95}$ e $_{54}Xe^{139}$. Estes são altamente radioativos e decaem por emissão beta. No final da reação, quando os núcleos são estáveis e não há mais decaimento, os produtos formados são $_{42}Mo^{95}$ e $_{57}La^{139}$. Sabendo as massas envolvidas (Tabela 4) e substituindo-as na equação 1 obtém-se a diferença de massa entre os reagentes e os produtos.

Tabela 4- Massas dos reagentes e dos produtos

Reagentes	Massa Atômica
n	1,00897
92 U295	235,12400
Produtos	
2n	2,01794
42Mo95	94,95000
57La139	138,95500
Reagentes - Produtos	0,210

235,124 + 1,00897 → 94,95 + 138,955 + 2,01794 Equação 2

Essa massa que falta para que a somatória de massas dos reagentes sejam igual a somatória de massas dos produtos equivale a uma determinada energia correspondente a $E=mc^2$. Portanto, a energia liberada corresponde 2×10^8 eV, ou 2×10^{10} cal/g. Comparando com a energia liberada na combustão de carvão, a fissão nuclear de 1 g de urânio-235 libera 28.571 vezes mais energia que a queima de 1g de carvão.

Apesar da soma de energia liberada pelos nêutrons ser pequena, a existência dessas partículas provoca o que chama-se reação em cadeia.

Quando ocorre a fissão nuclear a razão de de prótons e nêutrons nos fragmentos é geralmente maior do que aquela requerida para estabilizar o núcleo, então prontamente nêutrons são expelidos. Em geral, isso acontece em menos de 1 microssegundo. Em média, dois ou três nêutrons são emitidos para formar os produtos primários ($_{38}Sr^{95}$ e $_{54}Xe^{139}$). Esses nêutrons emitidos estão disponíveis para realizar novas fissões de átomos de U-235, que produzem mais nêutrons, que produzem mais fissões e assim por diante. Isso é uma reação em cadeia. A figura 19 é o esquema da reação nuclear de U235.

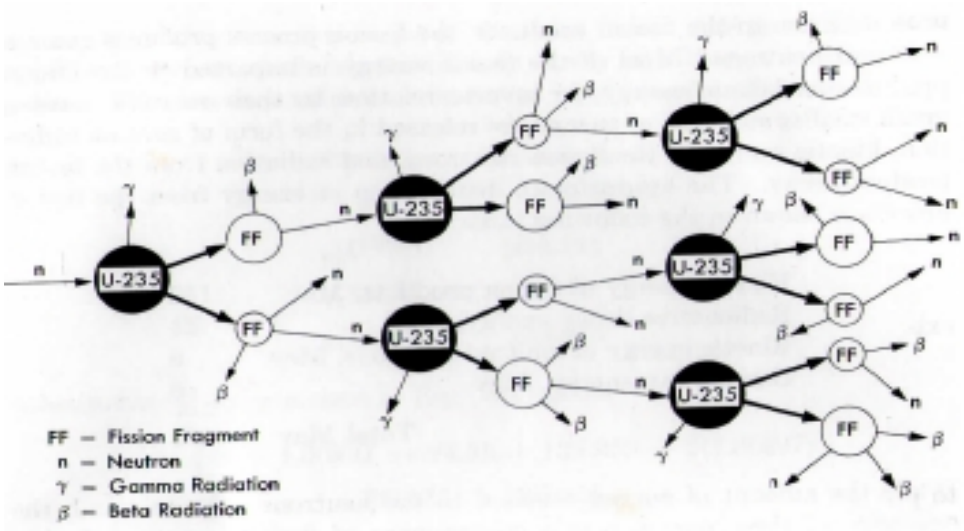

Fig. 19- Esquema de reação em cadeia (HOLDEN, A. N.,1958).

O controle da reação nuclear pode ser feito com a adição de cádmio ou boro. O controle é alcançado pela regulação da quantidade de absorção de nêutrons pelo reticulado do material, que com o boro ou o cádmio dificulta o movimento de entrada e saída das partículas, diminuindo a taxa de propagação da reação em cadeia.

A energia necessária para iniciar a reação nuclear é proporcional Z^2/A, onde Z é o número atômico e A é a massa atômica. O maior valor de Z^2/A é a menor energia necessária para provocar a fissão.

A fissão nuclear pode ser comparada com uma gota de água deformando-se (Fig. 20). Se sobre a gota A é aplicada uma força externa, ela deve-se deformar, formando uma elipse como em B. Se essa força não for suficiente para superar a tensão superficial, a gota retornará para o forma A. No entanto, se essa força for suficiente para avançar de B para C, a gota irá se separar em duas com em D.

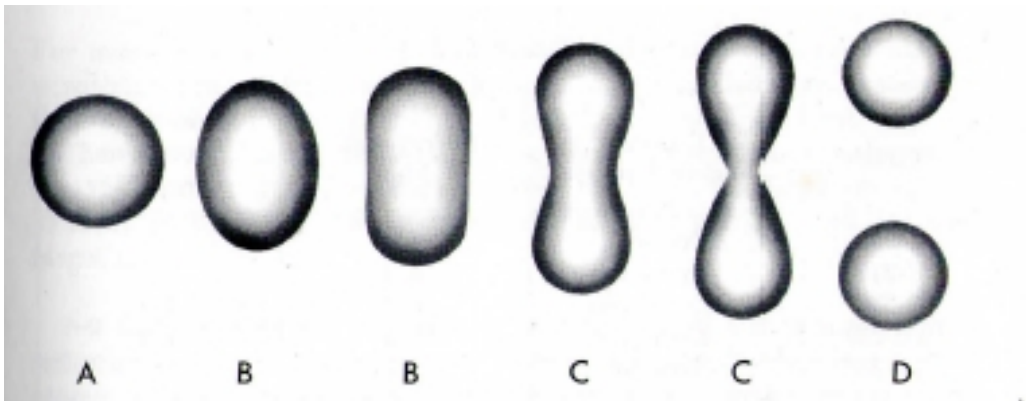

Fig. 20- Analogia da gota d'água com a fissão nuclear (HOLDEN, A. N.,1958).

A quantidade de energia necessária para deformar os núcleos suficientemente a ponto das forças de repulsão superarem as forças de ligação é chamada de energia crítica de deformação. A energia ganha com a adição de nêutron em um núcleo depende se a adição produz um número par de prótons ou um número parde nêutrons. Na tabela 5 estão algumas energias críticas de deformação e energias ganhas assim como o tipo de núcleo formado para alguns nuclídeos.

Tabela 5- Energias críticas de deformação e energias ganhas para alguns nuclídeos (HOLDEN, A. N.,1958).

Nuclide	Type of nucleus formed	Energy gain, Mev	Critical deformation energy, Mev
U-238	Even-odd	5.3	5.9
U-235	Even-even	6.6	5.3
U-233	Even-even	6.6	5.0
Pu-239	Even-even	6.6	4.5
Th-232	Even-odd	5.3	6.0

6. CRISTALOGRAFIA DO URÂNIO

6.1. PONTO DE FUSÃO E ALOTROPIA

O ponto de fusão do urânio contendo de 50 a 100 ppm de impurezas é de aproximadamente 1130°C. No metal puro, abaixo do ponto de fusão existem três distintas transformações alotrópicas, dependo da temperatura. Abaixo da temperatura de fusão até 766,5°C a fase gama foi estabilizada, de 766,5 até 656,7°C foi estável a fase beta, abaixo de 656,7°C existe a fase alfa. Esses dados forma obtidos por análise térmica. (HOLDEN, A. N., et. al.,1958).

6.2. ESTRUTURA DO URÂNIO ALFA

A estrutura aceita para o urânio a temperatura ambiente é a ortorrômbica com parâmetros de rede dados por a_0= 2,852 A, b_0= 5,865 A, c_0= 4,945 A (HOLDEN, A. N., et. al.,1958).

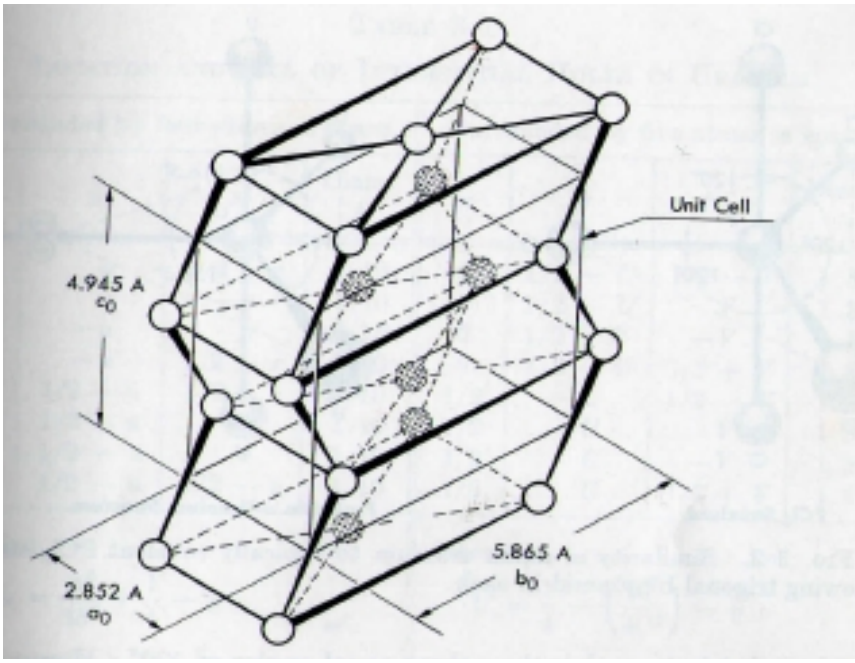

Fig.21 - Estrutura cristalina do urânio alfa (HOLDEN, A. N.,1958).

6.3. ESTRUTURA DO URÂNIO BETA

Até 1950 a estrutura do urânio beta não fazia muito sentido devido a complexidade dos padrões do pós obtidos em câmaras de alta temperatura. Muitas dificuldades experimentais foram enfrentadas com um elemento tão reativo como o urânio à 700°C. Para estabilizar a fase beta a temperatura ambiente depois da têmpera foi adicionado cromo (1,4% Cr). (HOLDEN, A. N., et. al.,1958).
O beta urânio pode ser descrito como uma estrutura em camadas, com dois tipos delas perpendicular ao eixo z. As camadas principais são mais densas, com geometria familiar, hexagonal compacta. As camadas secundárias fazem a interconectividade das camadas principais e possuem baixa densidade. (HOLDEN, A. N., et. al.,1958). A figura 22 apresenta a posição dos átomos em cada camada dentro da unidade celular na direção z.

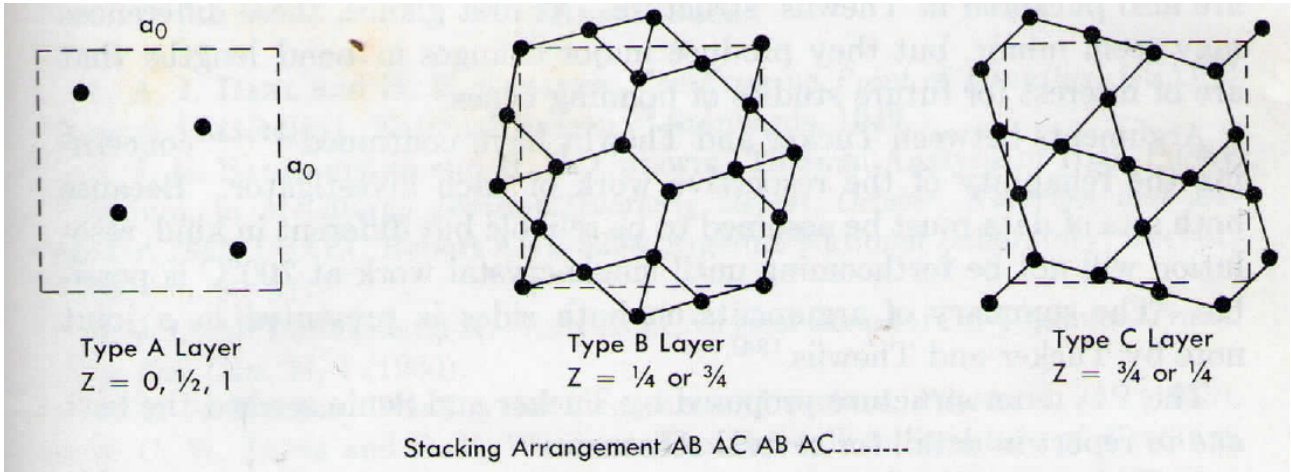

Fig.22- Projeções (001) da estrutura de beta urânio (HOLDEN, A. N.,1958).

6.4. ESTRUTURA DO URÂNIO GAMA

Para conseguir estabilizar a fase gama a temperatura ambiente foi utilizado molibdênio. A estrutura obtida foi cúbica de corpo centrado com a_0= 3,474A. Para a temperatura de 800°C e 805°C foram obtidas estruturas com parâmetros de rede de 3,487A e 3,525A, respectivamente. (HOLDEN, A. N., et. al.,1958).

7. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICA DO URÂNIO

7.1. PROPRIEDADES GERAIS

Em um átomo neutro de urânio as quatro primeiras camadas K, L, M e N são completamente preenchidas. Na camada O os subníveis s, p e d estão preenchidos e na camada P os subníveis s e p. Essas camadas totalmente preenchidas contém 86 elétrons que corresponde ao gás nobre radônio, porém no urânio restam 6 elétrons, os quais distribuem-se da seguinte maneira: $5f^3$ $6d^1$ $7s^2$. O urânio é um elemento actinídeo. Os actinídeos têm dois elétrons na camada de valência numa configuração $7s^2$, mas o aumento do número de prótons representa um aumento do número de elétrons no sub-nível 5f. O urânio em um composto pode ter número de oxidação que varia de +3 a +6. São conhecidos os haletos: UX_3, UX_4, UX_5, UX_6 e os óxidos UO_2, U_3O_8, U_2O_5 e UO_3. O UO não se formará, se o carbono ou nitrogênio estiverem em solução no metal. (HOLDEN, A. N., et. al.,1958)

7.2. DENSIDADE

A densidade do urânio pode ser calculada através de parâmetros constantes. Para eixos ortogonais a densidade é dada pela equação 3:

$$\rho = \frac{1}{a_0.b_0.c_0} \frac{Mn}{N_0} \qquad \text{equação 3}$$

onde a_0, b_0, c_0 são as dimensões em centímetro da unidade de célula, M é a massa atômica do urânio, n o número de átomos na unidade celular e N_0 é a constante de Avogadro. Para o urânio alfa a densidade a temperatura ambiente é de 19,060g/cm^3 (HOLDEN, A. N., et. al.,1958).

Tabela 6- Constantes e densidades de β-urânio em função da temperatura
(HOLDEN, A. N.,1958 – pág. 37).

Temperature, °C	Lattice constants, A		Density, g/cm^3
	$a_0 = b_0$	c_0	
662	10 744	5 6515	18 17
675	10.748	5 6518	18 15
700	10.754	5.6525	18 13
725	10.760	5.6535	18 11
750	10.762	5 6543	18.09
772	10 772	5 6550	18.07

Tabela 7- Constantes e densidades de γ- urânio em função de temperatura
(HOLDEN, A. N.,1958 – pág. 37).

Temperature, °C	Lattice constants, A $a_0 - b_0 - c_0$	Density, g/cm³
772	3.532	17 94
800	3 534	17 91
850	3.538	17.85
900	3 542	17 79
950	3.546	17.73
1000	3.550	17 67
1050	3.554	17.62
1100	3 557	17.56

7.3. EXPANSÃO TÉRMICA

A expansão térmica de urânio alfa foi medida por dilatometria, usando urânio de várias formas, purezas e orientações preferenciais. Isso por causa da anisotropia da expansão térmica do urânio alfa, que faz diferentes orientações preferenciais terem diferentes expansões térmicas. Dados da expansão obtidos por raio-X não são afetados pela orientação preferencial da amostra, portanto a expansão nas três direções a, b e c são obtidas diretamente (Fig.23). (HOLDEN, A. N. et. al.,1958).

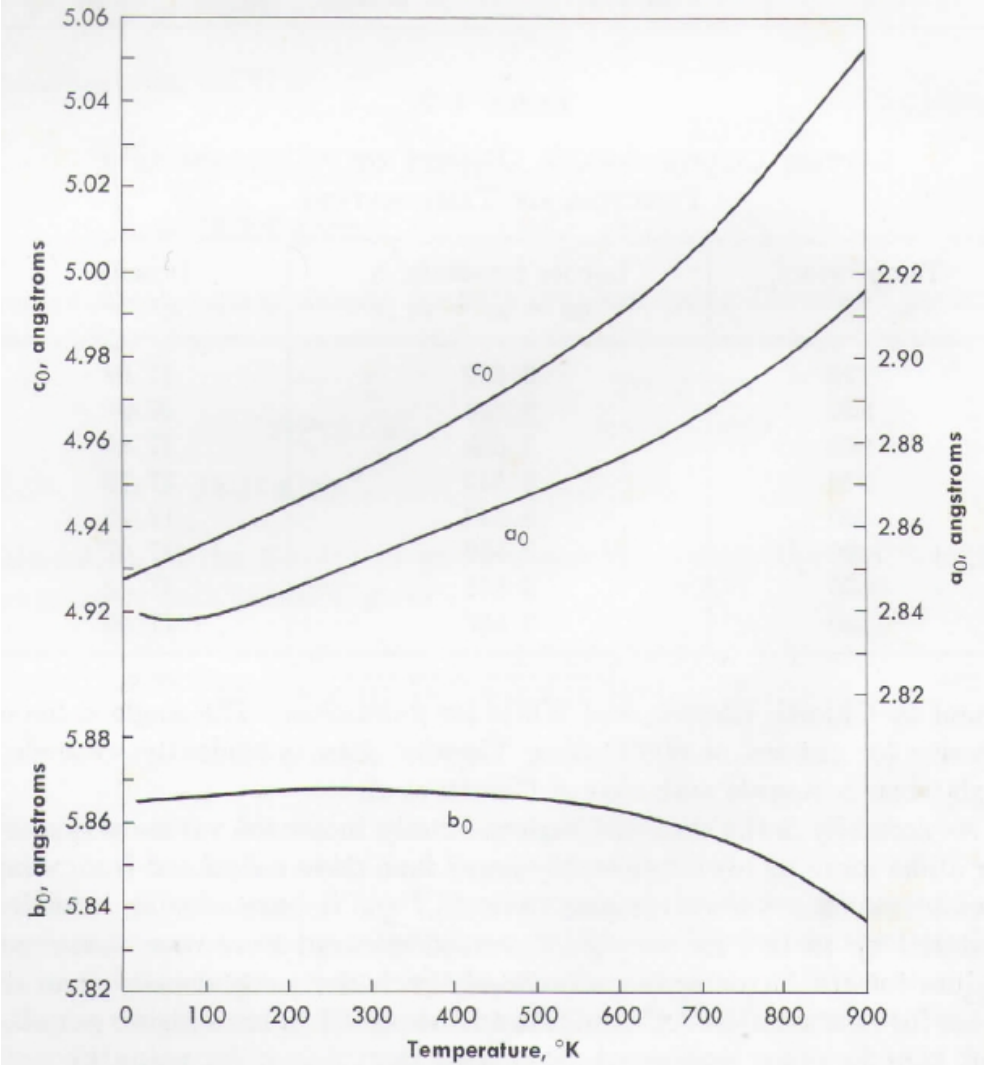

Fig. 23- Parâmetros de rede do urânio em função da temperatura. Medidas obtidas por raio-X. (HOLDEN, A. N.,1958).

De acordo com o gráfico da fig.21 foram sugeridas equações (fig.24) para o cálculo da expansão térmica do urânio alfa e a tabela 3 resumi os resultados para as temperaturas de 0-600°C (HOLDEN, A. N. et. al.,1958).

$$[100] \qquad L_T = L_0(1 + 19.25 \times 10^{-6}T + 24.31 \times 10^{-9}T^2 + 1.744 \times 10^{-12}T^3)$$

$$[010] \qquad L_T = L_0(1 \quad 1.064 \times 10^{-6}T + 6.232 \times 10^{-9}T^2 \quad 28.25 \times 10^{-12}T^3)$$

$$[001] \qquad L_T = L_0(1 + 20.38 \times 10^{-6}T + 1.488 \times 10^{-9}T^2 + 27.82 \times 10^{-12}T^3)$$

$$\text{Volume} \qquad V_T = V_0(1 + 35.06 \times 10^{-6}T + 42.57 \times 10^{-9}T^2 \quad 7.242 \times 10^{-12}T^3)$$

Fig.24- Equações para o cálculo da expansão térmica de urânio alfa (HOLDEN, A. N. et. al.,1958).

Na figura 22, L_0 é o comprimento em 0°C, L_T é o comprimento em T°C, T é a temperatura em °C, V_0 é o volume em 0°C, e V_T é o volume em T°C.

Tabela 8- Expansão térmica calculada de alfa urânio, 0-600°C (HOLDEN, A. N. et. al.,1958).

Temperature, °C	$\left(\frac{L_T \quad L_0}{L_0}\right) \times 100$, %			$\left(\frac{V_T \quad V_0}{V_0}\right) \times 100$, %
	Parallel to [100]	Parallel to [010]	Parallel to [001]	
0	0	0	0	0
25	0.05	−0.002	0.05	0.09
50	0.10	−0.004	0.10	0.19
100	0.22	−0.007	0.21	0.39
200	0.48	−0.019	0.44	0.87
300	0.80	−0.052	0.70	1.42
400	1.17	−0.124	1.02	2.04
500	1.59	−0.250	1.40	2.73
600	2.07	−0.450	1.88	3.48

O efeito da temperatura nos parâmetros de rede do urânio é mostrado na figura 23. Observa-se que b_0 contrai, enquanto a_0 e c_0 expande. Por causa disso a variação da dimensão obtida por dilatometria depende da orientação. Esta expansão anisotrópica é importante para explicar o efeito dos ciclos térmicos do urânio.

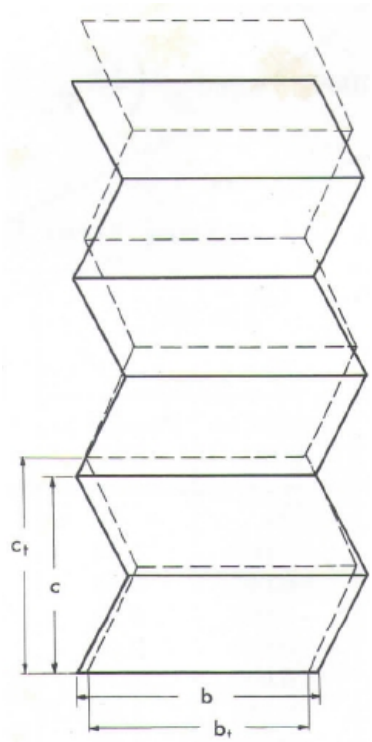

Fig. 25- Efeito da temperatura nos parâmetros de rede do urânio (HOLDEN, A. N.,1958).

7.4. TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO

As temperaturas para as transformação alotrópicas, o ponto de fusão e de ebulição são:

$\alpha \rightarrow \beta$, 663°C,
$\beta \rightarrow \gamma$, 770°C,
Ponto de fusão, 1130°C,
Ponto de ebulição, 3700 a 4200°C.

7.5. CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica do urânio é uma das propriedades mais importantes, pois este é usado como combustível em reatores e a condutividade térmica é requerida no resfriamento. A capacidade do reator ou a tolerância do diâmetro de elemento combustível é muitas vezes determinada pela a condutividade térmica do combustível. A condutividade térmica do urânio não é tão boa como a do cobre, ou outros metais. A temperatura ambiente ela é menor que um décimo da condutividade do ferro. A figura 26 mostra a variação da condutividade térmica em função da temperatura.

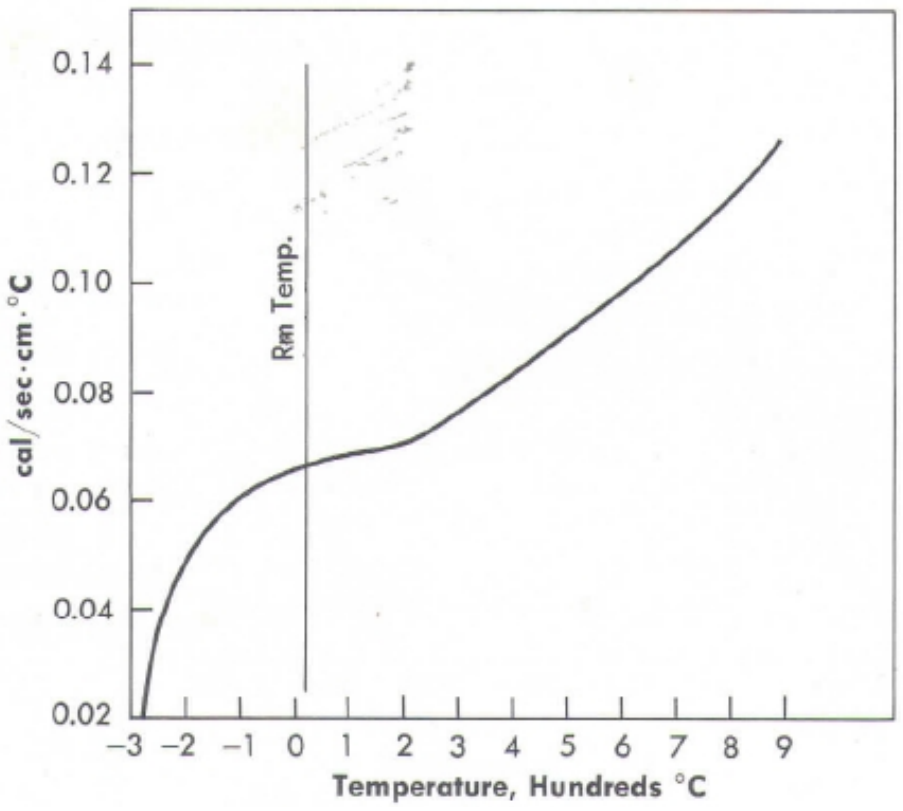

Fig.26. - Condutividade térmica do urânio ((HOLDEN, A. N. et. al.,1958).

7.6. CAPACIDADE TÉRMICA A PRESSÃO CONSTANTE

As medidas de capacidade térmica à pressão constante (Cp) para o urânio estão na figura 27.

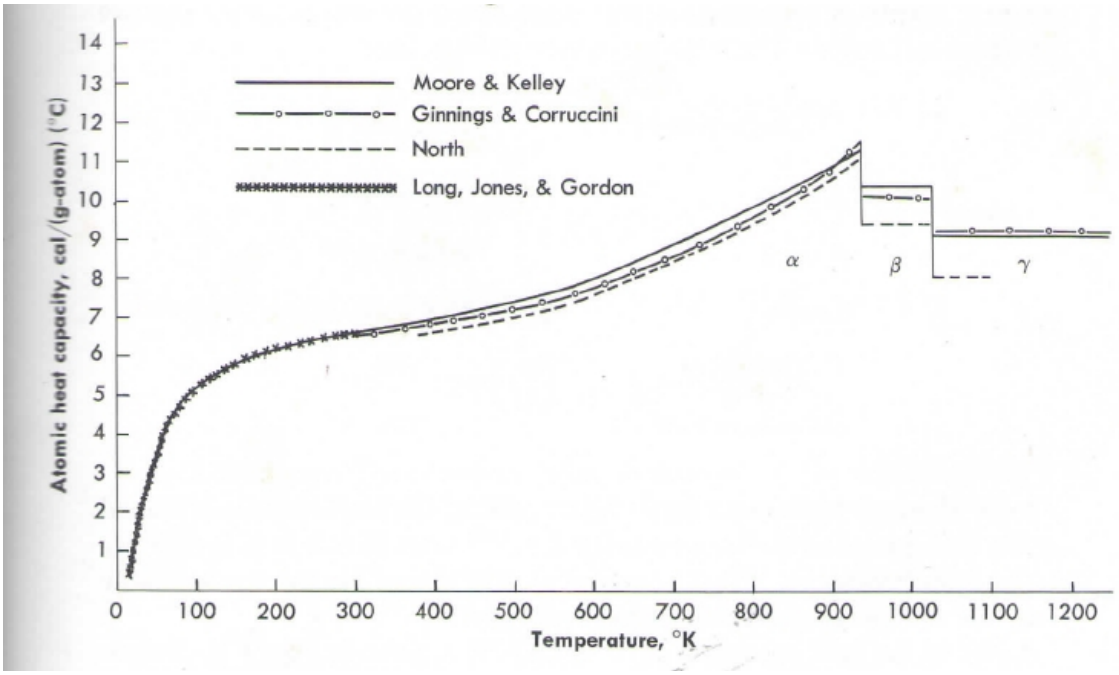

Fig 27 – Capacidade térmica atômica à pressão constante em função da temperatura (HOLDEN, A. N.,1958).

Como esperado ocorrem descontinuidades nas curvas da figura 27 em cada temperatura de transformação.

7.7. CALOR DE TRANSFORMAÇÃO

Os dados para os calores de transformação do sólido e da fusão são bastantes confiáveis, porém os calores de vaporização e sublimação são estimados (Tabela 9).

Tabela 9- Calores de Transformação
(HOLDEN, A. N.,1958).

Transformação	Calor (cal/g)
$\alpha \rightarrow \beta$	2,86 – 2.99
$B \rightarrow \gamma$	4.80 – 4.89
Fusão	19,8 – 20
Vaporização	450
Sublimação, 0°C	490

7.8. ENTALPIA

Abaixo de 300°K, a entalpia (H) é obtida pela integração de dados da capacidade térmica que estão disponíveis para 15° K a 300°K. Para 15°K tem-se:

$$C_p = (C_p)_{15°K}\left(\frac{T}{15}\right)^3 = 0.415\left(\frac{T}{15}\right)^3 \text{ cal/(g-atom)(°C)},$$

$$H = \int_0^T C_p\,dt = 0.415\left(\frac{15}{4}\right)\left(\frac{T}{15}\right)^4 = 1.56\left(\frac{T}{15}\right)^4 \text{ cal/g-atom.}$$

A figura 28 é o gráfico de entalpia para as temperaturas de 0 a 1375°C.

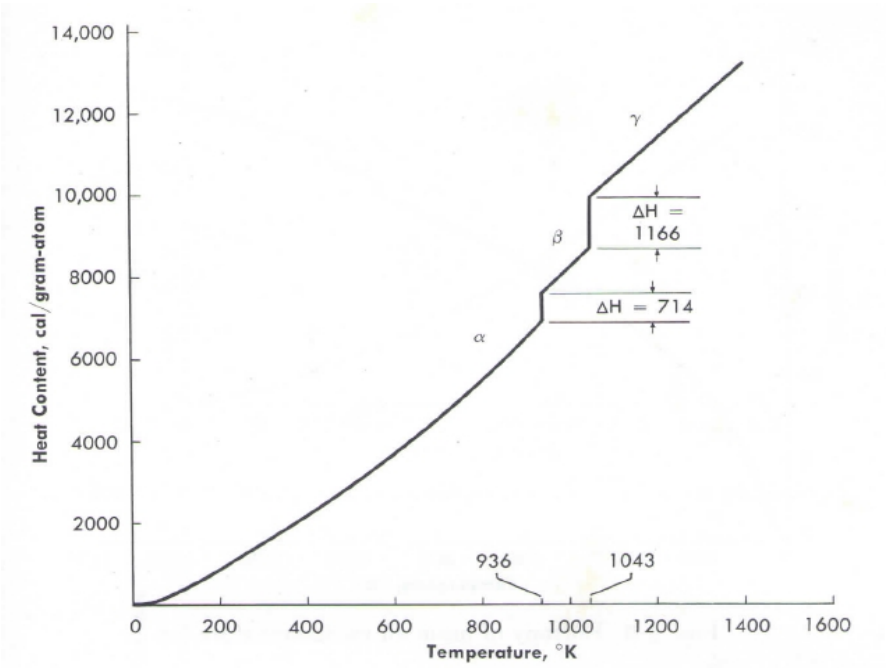

Fig. 28. Entalpia do Urânio em função da temperatura (HOLDEN, A. N.,1958).

7.9. ENTROPIA

O valor absoluto de entropia, S, para o urânio de 0 a 1375°K pode ser calculado pela equação 4, sabendo os dados da capacidade térmica à pressão constante para uma determinada temperatura

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT$$

Equação 4

A partir dessa equação obtém-se o gráfico da figura 29. Os valores de entropia são dados em unidades de entropia (entropy units, eu), cuja entropia de fusão equivale a 3,4 eu.

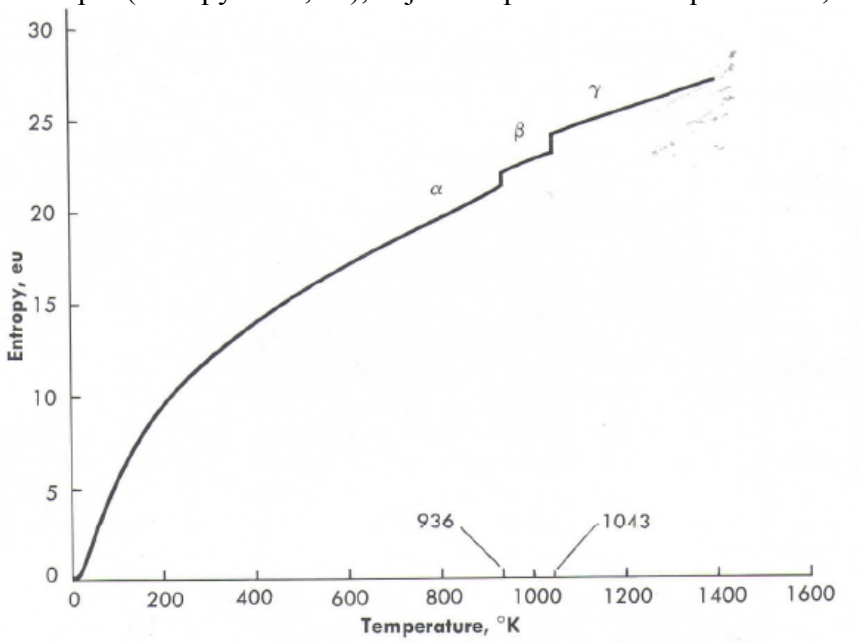

Fig. 29- Entropia em função da temperatura (HOLDEN, A. N. et. al., 1958).

7.10. RESISTIVIDADE ELÉTRICA

A resistividade do urânio é alta para um metal. A temperatura ambiente está entre 25-35 μohms.cm. Essa variação deve-se a pureza do urânio analisado e do tratamento térmico que ele sofreu. A figura 30 mostra a restividade elétrica em função da temperatura. Abaixo de 0,75°K o urânio apresenta supercondutividade (HOLDEN, A. N. et. al., 1958).

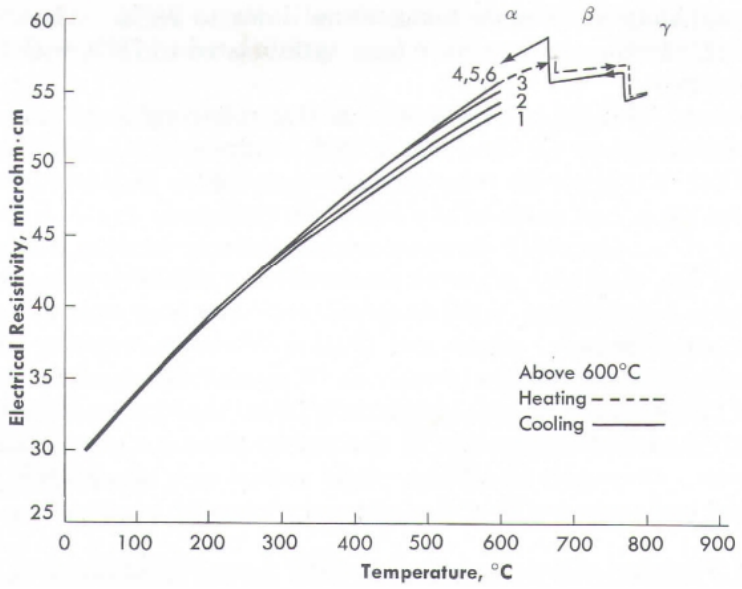

Fig. 30- Restividade elétrica em função da temperatura (HOLDEN, A. N. et. al., 1958).

8. BIBLIOGRAFIA

1. Holden, A. N. Physical Metallurgy of Uranium. Addison -Wesley Publishing Company, Inc. 1958.
2. Lobo, R. M. Análise Microestrutural do Zircaloy-4 Submetido a Diferentes Tratamentos Termo-Mecânicos. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN. São Paulo, 2002.
3. Merrit, R. C. The extractive metallurgy of Uranium. Colorado School of the Mines Research. 1971.
4. Wilkinson, W. D. Uranium Metallurgy. John Wiley & Sons, Inc. 1962.
5. http://www.world-nuclear.org (Data de Acesso: 30/09/2011)
6. http://www.mineralauctions.com/auctions/new-collection-and-new-finds-liquidation-auctions-ends-march-18-238/cuprosklodowskite-torbenite-13046.html (Data de Acesso: 30/09/2011)
7. Insdustrias Nucleares do Brasil – INB, 2011. http://www.inb.gov.br (Data de Acesso: 05/10/20011)
8. http://www.iaea.org (Data de Acesso: 10/10/2011)