

BR 42 28248

INIS-BK-- 2852

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**REAPROVEITAMENTO DE VALORES NOS EFLUENTES LÍQUIDOS**  
**DAS UNIDADES-PILOTO DE URÂNIO E TÓRIO**

**Eláine Arantes Jardim Martins**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

**Orientador : Dr. Alcídio Abrão**

**SÃO PAULO**  
**1990**

*À minha Mãe, a quem devo tudo que consegui na vida.*

*Ao Rogério, meu marido, que sempre me transmitiu amor, paz e confiança para que eu pudesse realizar os meus sonhos profissionais.*

*Mas a alguém muito especial, que sempre se orgulhará dos meus atos. Essa eu ofereço ao senhor, meu PAI, onde quer que esteja.*

**" Para alguns, a essência da competição reside, não só no desafio oferecido por outros, mas no desafio que se faz a si próprio".**

***( Jerzy Kosinski )***

## **AGRADECIMENTOS**

- . A Deus, por guiar-me pelo caminho certo e pelas oportunidades concedidas.
- . Ao Dr. Alcídio Abrão, a quem devo quase toda a minha experiência e maturidade profissional, pelo apoio, orientação, ensinamentos e principalmente pela amizade demonstrada durante a execução deste trabalho.
- . Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e, em particular, ao Departamento de Engenharia Química, em cujos laboratórios me foi possível realizar a parte experimental deste trabalho.
- . Aos colegas do Departamento MT (Projeto Concentrados de Urânio e Tório), pela colaboração na realização deste trabalho, em especial ao amigo Antonio Alves de Freitas.
- . Ao Departamento Combustível Nuclear, pelo incentivo e colaboração para que fosse possível o término deste trabalho.
- . Ao Departamento de Metalurgia Nuclear, em especial ao Dr. Reginaldo Muccillo, sem cujo apoio seria impossível a compilação deste trabalho.
- . A todos os meus amigos que de alguma forma contribuíram para o sucesso deste trabalho tecnicamente ou com incentivo, o meu profundo reconhecimento e carinho.

# SUMÁRIO

pág.

## CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
.I.1. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO.....	03
.I.2. O PROCESSO ATUAL DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO.....	06
.I.2.1. Rejeitos e Efluentes.....	06
.I.3. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO.....	08
.I.4. O PROCESSO ATUAL DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO.....	09
.I.4.1. Rejeitos e Efluentes.....	10
.I.5. OBJETIVOS.....	10

## CAPÍTULO II

TECNOLOGIA DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES EM COLUNAS PULSADAS...12	
.II.1. EXTRAÇÃO.....	16
.II.1.1. Soluções de Alimentação.....	16
.II.1.2. Espécies Extraíveis.....	17
.II.1.3. Lavagem da Fase Orgânica.....	18
.II.2. REVERSÃO.....	19

## CAPÍTULO III

TECNOLOGIA DE URÂNIO E TÓRIO NO IPEN-CNEN/SP.....	21
.III.1. UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO.....	21

<b>III.1.1. Setor I.....</b>	<b>22</b>
<b>III.1.2. Setor II.....</b>	<b>22</b>
<b>III.1.2.1. Filtração.....</b>	<b>24</b>
<b>III.1.3. Setor III.....</b>	<b>25</b>
<b>III.1.3.1. Extração.....</b>	<b>25</b>
<b>III.1.3.2. Lavagem.....</b>	<b>27</b>
<b>III.1.3.3. Reversão.....</b>	<b>28</b>
<b>III.1.3.4. Recuperação do Solvente (F.O.).....</b>	<b>29</b>
<b>III.1.3.5. Tratamento da Fase Aquosa (REFUGADO).....</b>	<b>30</b>
<b>III.1.4. Setor de Precipitação do DUA.....</b>	<b>33</b>
<b>III.1.4.1. Setor de Produção do UO<sub>3</sub>.....</b>	<b>35</b>
<b>III.1.5. Produção do Tetrafluoreto de Urânio.....</b>	<b>35</b>
<b>III.1.6. Produção do Hexafluoreto de Urânio.....</b>	<b>36</b>
<b>III.2. UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO.....</b>	<b>38</b>
<b>III.2.1. Purificação do Concentrado de Tório.....</b>	<b>39</b>
<b>III.2.1.1. Transformação e Dissolução do Concentrado.....</b>	<b>39</b>
<b>III.2.1.2. Purificação.....</b>	<b>40</b>
<b>III.2.1.2.1. Extração.....</b>	<b>40</b>
<b>III.2.1.2.2. Lavagem.....</b>	<b>40</b>
<b>III.2.1.2.3. Reversão.....</b>	<b>41</b>
<b>III.2.1.2.4. Obtenção do Produto Final.....</b>	<b>41</b>
<b>III.2.1.3. Tratamento do Rejeito Aquoso da Extração.....</b>	<b>42</b>
<b>III.2.1.4. Tratamento da Fase Orgânica.....</b>	<b>42</b>

## **CAPÍTULO IV**

<b>CONTROLE ANALÍTICO.....</b>	<b>44</b>
<b>IV.1. MÉTODOS ANALÍTICOS.....</b>	<b>44</b>
<b>IV.1.1. Determinação da Concentração total de nitrato.....</b>	<b>44</b>
<b>IV.1.2. Determinação Complexométrica de Tório.....</b>	<b>46</b>
<b>IV.1.3. Determinação Voltamétrica de Urânio.....</b>	<b>47</b>
<b>IV.1.4. Determinação da Concentração Total de T.Raras.....</b>	<b>48</b>
<b>IV.1.5. Determinação de Nitrato e Sulfato por Cromatografia de Íons.....</b>	<b>49</b>
<b>IV.1.6. Determinação Voltamétrica de Chumbo em Tório.....</b>	<b>50</b>
<b>IV.1.7. Determinação de Produtos de Degradação do TBP-VARSOL por Cromatografia de Íons.....</b>	<b>50</b>
<b>IV.1.8. Determinação da Densidade por Refractometria.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.1.9. Detecção de Radioatividade.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.1.10. Determinação de Urânio por Volumetria.....</b>	<b>51</b>
<b>IV.1.11. Determinação da Acidez Livre.....</b>	<b>52</b>
<b>IV.1.12. Determinação da Alcalinidade (NH<sub>4</sub>OH) e Nitrato Total no Filtrado .....</b>	<b>53</b>
<b>IV.1.13. Determinação de Microquantidades de Tório em Urânio por Espectrofotometria.....</b>	<b>56</b>
<b>IV.2. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS E OBTIDAS NAS UNIDADES-PILOTO DE URÂNIO E DE TÓRIO.....</b>	<b>56</b>
<b>IV.2.1. Solução de Alimentação de Urânio.....</b>	<b>56</b>
<b>IV.2.2. Solução Efluente da Coluna (REFUGADO).....</b>	<b>57</b>
<b>IV.2.3. Filtrado do Diuranato de Amônio (DUA).....</b>	<b>57</b>
<b>IV.2.4. Solução de Alimentação de Tório.....</b>	<b>58</b>

IV.2.5. Solução Efluente da Coluna (REFUGADO).....	58
----------------------------------------------------	----

## **CAPÍTULO V**

<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>60</b>
.V.1. PLANO DE TRABALHO.....	60
.V.2. DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	61
.V.2.1. Equipamento.....	61
.V.2.2. Destilação e Separação do Ácido Nítrico Contido nos Refugados .....	63
.V.2.2.1. Planificação dos Experimentos de Destilação de Ácido Nítrico .....	63
.V.2.2.2. Destilação do Ácido Nítrico Livre.....	65
.V.2.2.3. Destilação do Ácido Nítrico Total.....	65
.V.2.3. Efeito do Volume das Frações Destiladas.....	68
.V.2.4. Efeito da Adição de Ácido Sulfúrico.....	69
.V.2.4.1. Efeito do Volume de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Adicionado.....	77
V.2.5. Efeito da Presença de Rádio-226.....	78
.V.3. REAPROVEITAMENTO DOS REFUGADOS E DO FILTRADO DE DUA.....	79
.V.3.1. Recuperação do HNO <sub>3</sub> na Unidade-Piloto de Urânio.....	80
.V.3.2. Recuperação do HNO <sub>3</sub> na Unidade-Piloto de Tório.....	80
.V.3.3. Reaproveitamento do Filtrado do DUA.....	81
.V.3.4. Resíduo Sulfúrico.....	83
.V.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
.V.4.1. Refugado da Unidade-Piloto de Urânio.....	95
.V.4.2. Refugado da Unidade-Piloto de Tório.....	97
.V.4.3. Filtrado do Diurato de Amônio.....	99

<b>.V.5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>101</b>
<b>.V.6. RECOMENDAÇÕES PARA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DESENVOLVIDA E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>103</b>
<b>.V.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>105</b>

## TABELAS

	pág.
.01.A. Recuperação de $\text{HNO}_3$ sem adição de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	66
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO)	
.01.B. Recuperação de $\text{HNO}_3$ sem adição de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	67
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO)	
.02.A. Modelo A de Destilação.....	70
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO)	
.02.B. Modelo A de Destilação.....	71
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO)	
.03.A. Modelo B de Destilação.....	72
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO)	
.03.B. Modelo B de Destilação.....	72
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO)	
.04.A. Modelo C de Destilação.....	73
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO)	
.04.B. Modelo C de Destilação.....	73
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO)	
.05.A. Modelo D de Destilação.....	74
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO)	
.05.B. Modelo D de Destilação.....	74
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO)	
.06.A. Modelo E de Destilação.....	75
(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO)	

<b>.06.B. Modelo E de Destilação.....</b>	<b>75</b>
<b>(REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO)</b>	
<b>.07. Modelo de Destilação para o FILTRADO DO DUA .....</b>	<b>82</b>
<b>.08.A. Tratamento dos Resíduos Sulfúricos.....</b>	<b>85</b>
<b>(REFUGADOS DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO)</b>	
<b>.08.B. Tratamento dos Resíduos Sulfúricos.....</b>	<b>86</b>
<b>(REFUGADOS DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO)</b>	
<b>.09.A. Análises das Soluções de Alimentação da Coluna de Extração da UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO.....</b>	<b>89</b>
<b>.09.B. Análises das Soluções de Alimentação da Coluna de Extração da UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO.....</b>	<b>90</b>
<b>.10.A. Análises das Soluções Efluentes da Coluna de Extração da UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO.....</b>	<b>91</b>
<b>.10.B. Análises das Soluções Efluentes da Coluna de Extração da UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO.....</b>	<b>92</b>
<b>.11. Análises dos Filtrados do Diuranato de Amônio.....</b>	<b>93</b>
<b>.12.A. Modelo de Destilação.....</b>	<b>94</b>
<b>(Solução de Alimentação da UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO)</b>	
<b>.12.B. Modelo de Destilação.....</b>	<b>94</b>
<b>(Solução de Alimentação da UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO)</b>	
<b>.13.A. Reprodutibilidade do Processo de Reaproveitamento de Valores no Efluente (UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO).....</b>	<b>96</b>
<b>.13.B. Reprodutibilidade no Processo de Reaproveitamento de Valores no Efluente (UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO).....</b>	<b>98</b>
<b>.14. Dados Estatísticos para o Reaproveitamento do Nitrato de Amônio no FILTRADO DO DUA .....</b>	<b>100</b>

## FIGURAS

	pág.
.01. Diagrama de blocos do Processo de Conversão e Purificação de Urânio por Via Úmida.....	04
.02. Diagrama de blocos do Processo de Conversão e Purificação de Urânio por Via Seca.....	05
.03. Esquema de uma Coluna Pulsada.....	13
.04. Esquema da Placa Perfurada (em corte).....	14
.05. Esquema do Setor de Dissolução da Unidade de Urânio.....	23
.06. Esquema do Setor de Extração da Unidade de Urânio.....	26
.07. Esquema do Setor de Reversão da Unidade de Urânio.....	28
.08. Esquema do Setor de Recuperação do Solvente (F.O.).....	31
.09. Esquema da Unidade de Tratamento do Refugado (F.A.).....	32
.10. Esquema do Setor de Precipitação do DUA.....	34
.11. Esquema Geral do Processamento de Tório no IPEN.....	43
.12. Esquema da Aparentagem de Destilação.....	62
.13. Esquema de Fracionamento do Resíduo Sulfúrico.....	84

# **REAPROVEITAMENTO DE VALORES NOS EFLUENTES LÍQUIDOS DAS UNIDADES-PILOTO DE URÂNIO E TÓRIO.**

**Eláine Arantes Jardim Martins**

## **RESUMO**

**Apresenta-se um estudo para o reaproveitamento de valores nas soluções efluentes geradas nas unidades de purificação do urânio e de tório em operação no IPEN-CNEN/SP.**

**Dá-se ênfase ao aproveitamento do ácido nítrico livre e do ácido resultante dos nitratos nas soluções aquosas do refugado da coluna de extração do nitrato de urânio com solventes orgânicos, bem como ao reaproveitamento do urânio nelas contido.**

**Igualmente procura-se aproveitar todo o ácido nítrico livre e o ácido obtido pelo tratamento dos nitratos no efluente aquoso da coluna de extração de tório, bem como o tório residual e as terras raras.**

**Estudou-se também o reaproveitamento do filtrado do diuranato de amônio nuclearmente puro, o qual se constitui de nitrato de amônio com baixo teor de urânio e virtualmente livre da contaminação de descendentes naturais, especialmente o Rádio-226. Procurou-se adequar este nitrato de amônio para uso como fertilizante.**

# **RECOVERY OF VALUABLE PRODUCTS FROM THE RAFFINATE OF URANIUM AND THORIUM PILOT-PLANT.**

**Eláine Arantes Jardim Martins**

## **ABSTRACT**

**IPEN-CNEN/SP has being very active in refining yellowcake to pure ammonium diuranate which is converted to uranium trioxide, uranium dioxide, uranium tetra- and hexa-fluoride in sequential way. The technology of the thorium purification and its conversion to nuclear grade products has been a practice since several years as well. For both elements the major waste to be worked is the raffinate from purification via TBP-varsol in pulsed columns.**

**In this paper the actual processing technology is reviewed with special emphasis on the recovery of valuable products, mainly nitric acid, ammonium nitrate, uranium, thorium and rare earth elements.**

**Ammonium nitrate from the precipitation of uranium diuranate is of good quality, being radioactivity and uranium-free, and recommended to be applied as fertilizer.**

**In conclusion the main effort is to maximize the recycle and reuse of the abovementioned chemicals.**

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Desde o final dos anos 50 , o IPEN-CNEN/SP vem trabalhando para o estabelecimento de uma tecnologia própria para o urânio /37/. No início dos anos 70, entrava em operação a segunda unidade piloto para purificação de urânio por troca iônica /1/. Alguns anos mais tarde iniciavam-se também os trabalhos de pesquisa para a tecnologia de purificação de tório /28/. A matéria-prima nos dois casos era proveniente da industrialização das areias monazíticas brasileiras, iniciada ainda pelas *Indústrias Químicas Orquima* , então uma organização particular.

Alguns anos mais tarde o encargo desta industrialização passava para a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e hoje à empresa com nome de *NUCLEMON*.

O urânio, sob a forma de diuranato de sódio (DUS) tal como era obtido a partir da areia monazítica, da qual é um sub-produto, não podia ser utilizado para fins nucleares face ao seu elevado índice de impurezas. Em vista disso, é forçosa a remoção das mesmas, de modo que a sua permanência, junto ao urânio se limite a partes por milhão (ppm) e, para alguns elementos, até frações de ppm, como no caso do B , Cd , Dy , Gd , Sm e Eu.

O IPEN-CNEN/SP virtualmente usou todo o concentrado de urânio produzido a partir de monazita, transformando-o em outros produtos de elevada pureza.

Atualmente o concentrado de urânio purificado no IPEN-CNEN/SP é o diuranato de amônio (DUA), obtido pela industrialização do minério uranífero de

*Poços de Caldas*, pela *INB (Indústrias Nucleares Brasileiras)*. Este concentrado apresenta ótimas qualidades químicas e tem uma boa pureza, dentro das especificações internacionais como yellowcake.

O concentrado de tório também provém da areia monazítica, na forma de um hidróxido impuro, conhecido localmente como torta II e também, um produto de melhor qualidade, na forma de oxocarbonato de tório (OCTO). Mais recentemente o IPEN passou a transformar uma terceira matéria-prima de tório, um sulfato cristalizado, de qualidades químicas e pureza muito boas, proveniente da *NUCLEMON*.

Não obstante o grande número de operações que demanda a obtenção de um produto final de urânio ou tório, qualquer que seja ele, não terá valor algum como material destinado à fabricação de elementos combustíveis se não tiver passado pela fase de purificação. Essa etapa é, portanto, considerada essencial para os vários tipos de combustíveis nucleares, seja no ciclo do urânio ou do tório.

O IPEN-CNEN/SP dispõe hoje de uma unidade de demonstração para a purificação de urânio e uma unidade piloto para a purificação de tório. Ambos os processos químicos são baseados na tecnologia de extração com solventes, usando-se como fase orgânica a mistura fosfato de tri-n-butila (TBP) e um diluente (normalmente varsol).

Para qualquer dos dois elementos, os trabalhos de purificação iniciam-se com a transformação dos concentrados em seus respectivos nitratos; a tecnologia é a de colunas pulsadas, com discos perfurados.

Dentre os vários processos existentes para purificação por extração com solventes, a escolha recaiu sobre o de colunas pulsadas. Os primeiros estudos para a implantação da tecnologia de colunas pulsadas no IPEN-CNEN/SP (*ex-IEA*), foram feitos por *Krumholz /33/,/34/* e *Bril /5/,/6/*. Foi, então, com base naqueles estudos que se projetou a atual usina, baseando-se na experiência de instalações congêneres em outros países /60/.

Da primeira coluna resulta uma fase aquosa contendo as impurezas e

algum urânio e tório, conhecida como refugado (*raffinate*) e também virtualmente todo o ácido nítrico inicial, como ácido livre e como nitratos, além de apresentar radioatividade pela presença de alguns descendentes naturais do tório e do urânio.

Na tecnologia do urânio, um dos produtos intermediários é o diuranato de amônio ( DUA ) de elevada pureza química, obtido pelo tratamento da solução de nitrato de urânio com amônia ou com hidróxido de amônio.

O filtrado desse DUA é um nitrato de amônio contendo apenas traços de urânio e muito debilmente radioativo.

### **I.1. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO.**

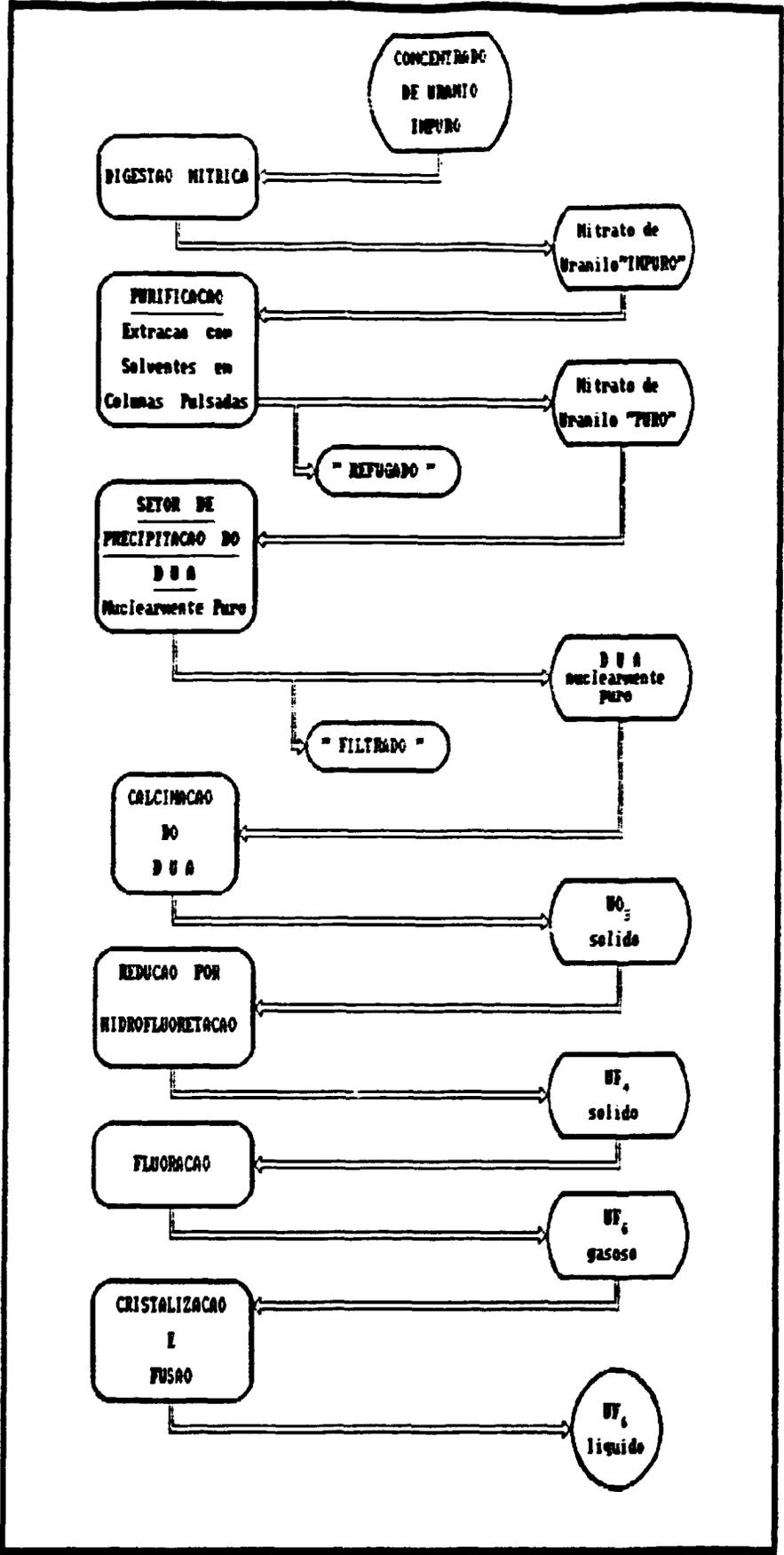
Os processos de purificação de urânio para obtenção de um produto nuclearmente puro são baseados na transformação de um composto em outro, de acordo com as finalidades programadas, preservando sempre o grau de pureza ideal.

Destas considerações se exclui o processo usado pela *Allied Chemical Co.*, de *Metropolis*, USA, que parte do concentrado diretamente para o hexafluoreto de urânio (  $UF_6$  ), o qual é purificado posteriormente.

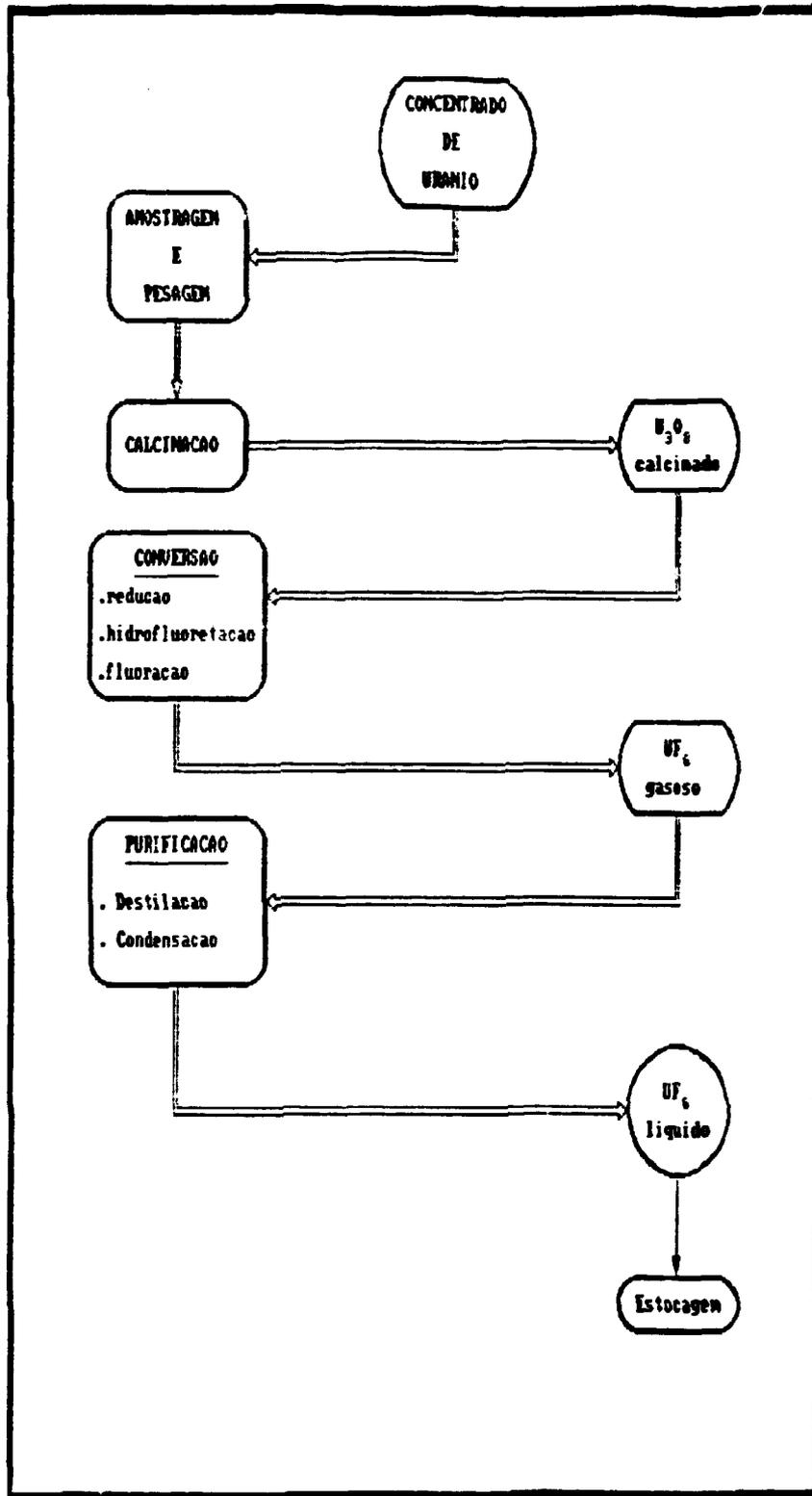
De um modo geral, os processos industriais para purificação de urânio e obtenção do produto final, hexafluoreto de urânio, seguem um dos dois grupos /59/ :

**Grupo 1 : Purificação via extração com solventes e posterior fluoração do tetrafluoreto de urânio (figura 01).**

**Grupo 2 : Fluoração do tetrafluoreto de urânio e purificação final por destilação fracionada (figura 02).**



. FIGURA 01 : Diagrama de blocos do Processo de Conversão de Urânio por Via Úmida.



. FIGURA 02 : Diagrama de blocos do Processo de Conversão de Urânio por via Seca.

Esses dois grupos são conhecidos como processo por via úmida e processo via seca, respectivamente.

No processo via seca, a conversão em  $UF_6$  é feita antes da purificação e no processo via úmida a conversão é feita após o processo de purificação, como pode ser visto nos diagramas das figuras 02 e 01.

## **1.2. O PROCESSO ATUAL DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO NO IPEN-CNEN/SP.**

A unidade de demonstração de purificação de concentrado de urânio até elevado grau de pureza química tem suas operações iniciadas com o recebimento do yellowcake e terminadas com a produção do trióxido de urânio, seguindo depois até a obtenção do hexafluoreto de urânio.

As principais operações são :

1. recebimento , pesagem , amostragem e análise do concentrado ;
2. dissolução e digestão do concentrado com ácido nítrico, a quente ;
3. filtração e acerto da concentração de urânio e da acidez do nitrato de urânio ;
4. purificação por extração com TBP/varsol em colunas pulsadas ;
5. precipitação do urânio como diuranato de amônio (DUA) ;
6. filtração e secagem do DUA , seguida de calcinação a trióxido de urânio.

### **1.2.1. REJEITOS E EFLUENTES.**

Na primeira fase do ciclo do combustível, da purificação do concentrado de urânio até a produção do trióxido, resultam : um rejeito e dois efluentes.

O rejeito é sólido e constituído pela torta residual gerada durante a

**digestão ácida.**

Este resíduo contém principalmente silício na forma de óxido de silício desidratado e algum material insolúvel. Após a lavagem com água para a eliminação do urânio e do ácido nítrico, esta torta não constitui problema, sendo seu teor de urânio muito baixo (menor que 0,05%) e seu nível de radioatividade também baixo, pois a principal contribuição é o tório-234 (24,1 dias de meia-vida), um descendente do urânio-238.

O primeiro efluente, considerado o mais sério, quer do ponto de vista econômico quer do ponto de vista ambiental, é o refugado da coluna de extração. Esse efluente contém algum urânio, todas as impurezas originalmente contidas no concentrado de urânio, entre elas ferro, sódio, amônio, cloreto, sulfato, fosfato, terras raras, tório e zircônio, além de algum silício residual. O urânio aparece especialmente no início da operação da coluna de extração, quando o sistema de extração não atingiu ainda o equilíbrio e no momento em que se interrompem as operações de extração. Este refugado contém ainda, virtualmente, todos os descendentes da família natural do urânio, especialmente o primeiro descendente do urânio-238, ou seja, o tório-234.

Atualmente, enquanto não se tem o estudo completo para o reaproveitamento do ácido nítrico e do urânio, bem como o fluxograma para confinamento e deposição segura deste refugado, ele vem sendo tratado de maneira global. Ou seja, todo o refugado é tratado com hidróxido de sódio, precipitando-se as impurezas e o urânio. O ácido nítrico é depositado agora na forma de nitrato de sódio, significando a perda deste reagente. Esta situação será completamente revertida quando o fluxograma de aproveitamento de ácido nítrico e do urânio estiver pronto.

O segundo efluente é líquido e se constitui no filtrado do diuranato de amônio, cuja composição é virtualmente só nitrato de amônio com leve contaminação de urânio (menor que 20 mgU/L). Neste, não foram encontrados outros descendentes do urânio natural, pois estes ficam no refugado da coluna de extração. A preocupação maior é o rádio-226, não detectado no filtrado do DUA, o que significa segurança no seu uso

como fertilizante /38/.

Na unidade de produção do tetrafluoreto de urânio, o  $UO_3$  que sai do forno de calcinação é transformado em  $UF_4$  via reator de leito móvel; o método é baseado em duas reações gás-sólido em contra-corrente, ocorridas no mesmo reator. Inicialmente reduz-se o  $UO_3$  a  $UO_2$  com hidrogênio a quente; em seguida obtém-se a transformação deste dióxido em  $UF_4$  por hidrofluoretação com HF anidro (a quente). Nesta unidade não são formados outros resíduos, a não ser pequena quantidade de  $CaF_2$  pela absorção de HF (g) residual na coluna de absorção recheada com CaO.

A Unidade de Produção de  $UF_6$  (IPEN-CNEN/SP) utiliza um reator denominado "de chama", diferente do reator de leito fluidizado que normalmente é usado na obtenção do hexafluoreto de urânio. Neste reator de chama, o  $UF_4$  é transformado em  $UF_6$  por fluoração com  $F_2$ . Esta operação é feita com controle de temperatura, pois a reação é fortemente exotérmica chegando a atingir aproximadamente  $1000^{\circ}C$  dentro do reator. Nesta unidade, também não há rejeitos de interesse para este trabalho de dissertação.

### **I.3. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO TÓRIO.**

A unidade de purificação de tório opera com o mesmo princípio da unidade de purificação de urânio, isto é, sistema nítrico e extração com TBP/diluyente. Nesta unidade o diluyente utilizado também é o varsol e a concentração do TBP é de 45% (v/v).

Na unidade de purificação de tório utilizam-se colunas pulsadas, sendo a primeira uma coluna composta /32/, com finalidade dupla de realizar as operações de extração e de lavagem ; a segunda coluna faz a reversão do tório como nitrato.

O refugado da primeira coluna contém virtualmente o ácido nítrico

em excesso, nitrato de tório não extraído, nitrato de sódio e as terras raras que acompanhavam o tório. Este refugado está sendo tratado para o reaproveitamento do tório e das terras raras. Ele deve ser condicionado para ser submetido a nova extração com TBP/varsol /22/.

Atualmente, enquanto não se tem o estudo definitivamente terminado, o refugado é tratado com NaOH e os hidróxidos de tório e terras raras armazenados, para posterior redissolução e reacerto para nova extração. O filtrado (nitratos solúveis) é descartado para o esgoto.

Uma outra opção seria evaporar o refugado, com condensação do ácido nítrico para reaproveitamento, sendo o material residual estocado para uso posterior.

#### **I.4. O PROCESSO ATUAL DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO NO IPEN-CNEN/SP.**

A unidade de purificação de concentrado de tório até elevado grau de pureza atualmente tem suas operações iniciadas com o recebimento do sulfato de tório e terminadas com a produção do nitrato de tório concentrado.

As principais operações são :

1. recebimento e pesagem do sulfato de tório;
2. transformação do sulfato em oxocarbonato de tório;
3. lavagem para descontaminação do íon sulfato;
4. filtração a vácuo para separação do concentrado a ser purificado (OCTO);
5. dissolução e digestão do OCTO com ácido nítrico;
6. acerto da concentração de tório e da acidez do nitrato de tório impuro;
7. purificação por extração com TBP/varsol em colunas pulsadas;

8. concentração do nitrato de tório purificado até aproximadamente 400-500g/L , seguida de acondicionamento para estocagem provisória.

#### **1.4.1. REJEITOS E EFLUENTE .**

Na primeira fase do processo de purificação desta unidade, na qual se faz a transformação do sulfato de tório em oxocarbonato (OCTO), resulta um sobrenadante constituído de hidróxidos, carbonatos, sulfatos e outras impurezas solúveis. Este sobrenadante é descartado para o esgoto, após ter sido confirmada a ausência de tório.

Após o oxocarbonato de tório ter sido descontaminado de sulfato segue para filtração e obtém-se um segundo rejeito, o filtrado, que se constitui principalmente de sulfatos alcalinos e alguma impureza. Este filtrado também é descartado para o esgoto, após a confirmação da ausência de tório.

O terceiro e principal efluente líquido é o refugado da coluna de extração, em estudo neste trabalho e já descrito no item 1.3. desta dissertação.

Os demais efluentes resultantes do tratamento da fase orgânica de saída da coluna de reversão são reciclados para o processo e não têm interesse para este trabalho de dissertação.

#### **1.5. OBJETIVOS.**

O objetivo principal do presente trabalho é o estudo dos efluentes e rejeitos gerados nas Unidades-Piloto de Purificação de Urânio e de Tório do IPEN-CNEN/SP.

No processo de purificação dos concentrados no ciclo de conversão de urânio e de tório existem três efluentes líquidos que necessitam de maior atenção no

sentido de reaproveitamento máximo dos valores de interesse neles contidos, reciclando-os ou transformando-os em subprodutos aproveitáveis. No ciclo de conversão do urânio têm-se dois destes efluentes, o refugado da coluna de extração (raffinate) e o filtrado do diuranato de amônio nuclearmente puro. No ciclo de conversão do tório encontra-se o terceiro efluente, que também é um refugado da coluna de extração (raffinate) da unidade de purificação.

Nos refugados das duas unidades (raffinate), a preocupação principal é o reaproveitamento do ácido nítrico utilizado na dissolução do concentrado e os nitratos que também serão convertidos em ácido nítrico livre. Este será reciclado ao processo na forma de reagente puro e de concentração adequada.

O filtrado do diuranato de amônio nuclearmente puro, o qual atualmente é descartado, devido ao pouco uso no próprio ciclo do urânio, contém quase que somente nitrato de amônio. Portanto, pretende-se com este estudo, adequá-lo para utilização na indústria agrícola /38/.

O programa em escala laboratorial para esses experimentos visa, futuramente, a adequação do sistema para a implantação de uma escala piloto, onde todos os efluentes líquidos possam ser tratados de forma a se ter uma recuperação econômica de seus valores, trabalhando sempre com o intuito de diminuir a quantidade de resíduos a serem depositados.

## CAPÍTULO II

### TECNOLOGIA DE PURIFICAÇÃO COM SOLVENTES EM COLUNAS PULSADAS

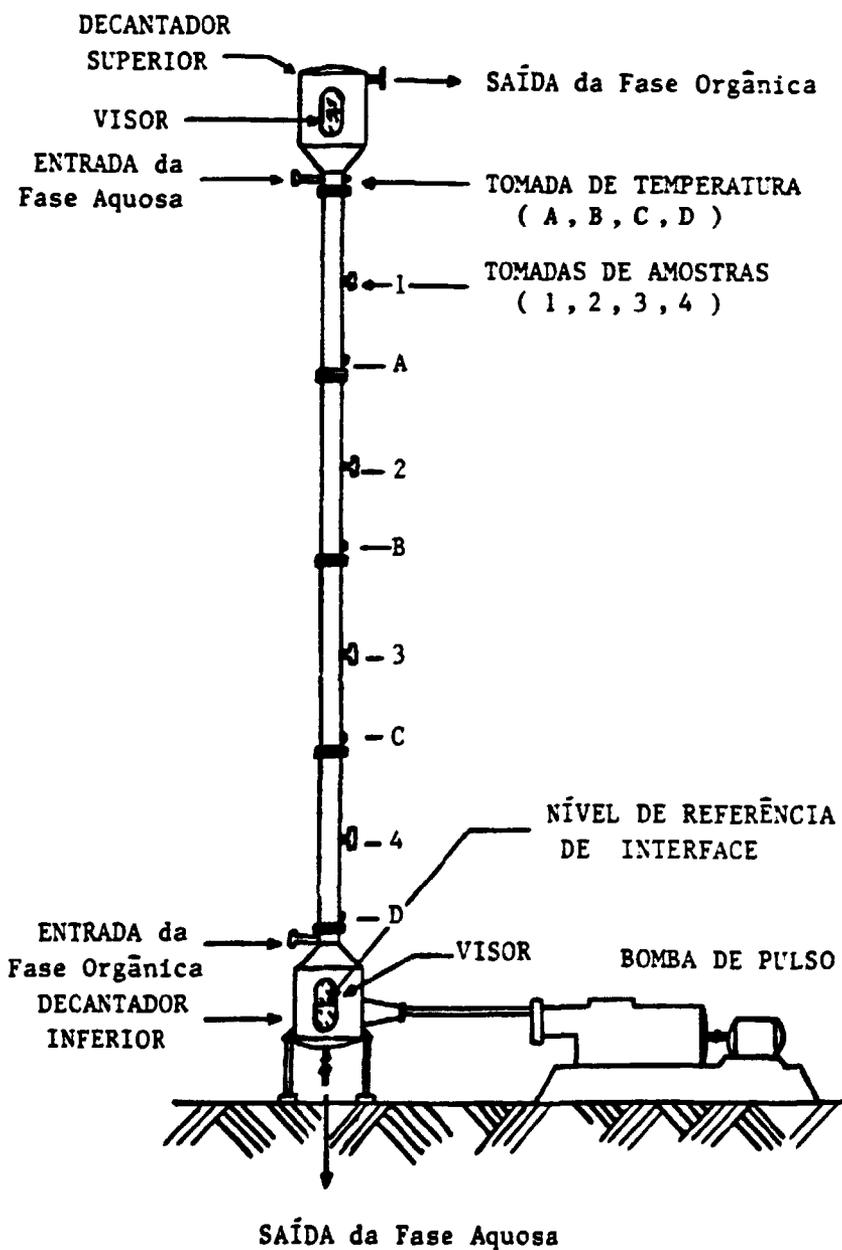
Neste capítulo apresentam-se noções gerais da tecnologia de extração com solventes que é uma técnica desenvolvida e utilizada mundialmente /11/,/40,/54/.

No processo de purificação por extração com solventes em colunas pulsadas utiliza-se uma coluna na extração de um produto com as duas fases líquidas em contra-corrente, sendo o fluxo facilitado pela diferença de densidades entre os dois líquidos que se contactam /41/.

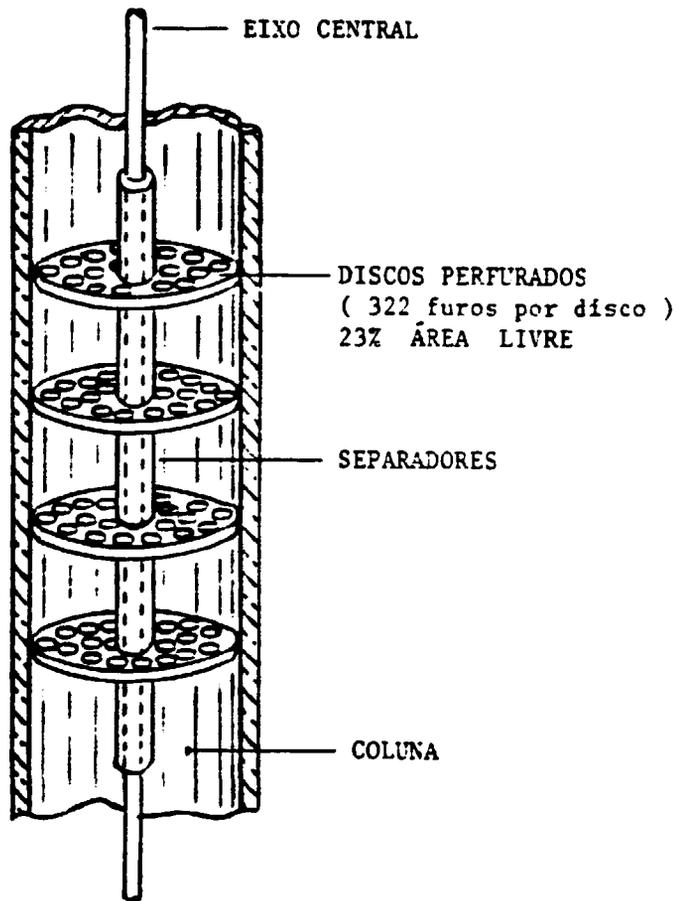
No caso do urânio e do tório, procura-se extraí-los das respectivas soluções aquosas de nitrato (mais densas) com uma solução orgânica composta de fosfato de tri-n-butila/varsol (menos densa) /32/.

Uma coluna pulsada é constituída de um cilindro de vidro ou de aço inoxidável, tendo em suas extremidades superior e inferior, secções de maior diâmetro, com vigias de vidro temperado para que se possa visualizar o seu interior (figura 03) /20/.

Dispõem-se, no interior da coluna, os discos perfurados (no caso da Unidade-Piloto do IPEN são 90), igualmente espaçados entre si, para provocar turbulência à passagem dos líquidos pela ação dos pulsos, com intuito de ampliar a área de contacto entre as fases (figura 04).



. FIGURA 03 : Esquema de uma Coluna Pulsada.



. FIGURA 04 : Esquema da Placa Perfurada ( em corte ).

A coluna pulsada trabalha com as duas fases (orgânica e aquosa) em contra-corrente, sendo que uma delas preenche a parte útil da coluna, isto é, a parte que contém os discos perfurados. Se a fase que preenche a parte útil for a orgânica, diz-se que a coluna opera com fase orgânica contínua. Neste caso a fase aquosa é a dispersa e a "interface" (linha divisória que separa as soluções pela diferença de densidade) estará no decantador inferior. Quando a parte útil é preenchida com a fase aquosa, então a coluna opera em fase aquosa contínua, sendo a fase orgânica dispersa e a "interface" estará no decantador superior.

Observa-se, então, que o funcionamento da coluna pulsada se caracteriza pela dispersão de uma fase no interior da outra fase que preenche a coluna. A dispersão é evidenciada pela formação de gotículas dentro da fase contínua, visíveis através das colunas de vidro ou nos visores de vidro nas colunas de aço, especialmente próximas ao ponto de admissão da fase orgânica.

O fosfato de tri-n-butila (TBP) é o solvente mais utilizado em escala industrial na tecnologia da extração com solventes, devido às várias vantagens por ele apresentadas como: seletividade, estabilidade, capacidade de extração e segurança. Porém, não pode ser usado sem ser diluído com um solvente orgânico devido à sua alta viscosidade e baixa densidade, o que tornaria o complexo "nitrato de urânio-TBP" tão estável que acarretaria em uma reversão ineficiente. Além disso, a separação das fases seria muito dificultada.

Um bom diluente deve ter as seguintes características :

- completa compatibilidade com o agente extrator (TBP) e a espécie a ser extraída;
- ser insolúvel em água;
- estável em presença de ácido nítrico concentrado;
- baixa viscosidade;
- fácil aquisição no mercado;
- custo razoavelmente baixo.

Além do varsol, os outros diluentes que preenchem essas especificações são os hidrocarbonetos alifáticos, dentre eles se destacam o querosene e o hexano /59/. O varsol foi escolhido para uso nas unidades-piloto do IPEN, também devido ao fato de poder ser usado tanto para urânio como para o tório/7/.

## **II.1. EXTRAÇÃO.**

Esta operação consiste em transferir os elementos de interesse, no caso urânio e tório, da fase aquosa de alimentação sob a forma de nitratos de uranilo e tório, respectivamente, para a fase orgânica, mistura de TBP-VARSOL, pelo contato entre as fases em contra-corrente, aproveitando-se a alta seletividade do TBP pelos dois elementos, separando-os das impurezas.

As principais impurezas contidas nos concentrados a serem purificados são sódio, silício, fósforo, ferro, terras raras e zircônio. Para o concentrado de urânio deve-se também descontaminar tório e no concentrado de tório deve-se descontaminar urânio. Sob o ponto de vista nuclear, as mais perigosas são as terras raras, porque incluem elementos de alta secção de choque para absorção de nêutrons /6/.

### **II.1.1. SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO.**

A solução de alimentação na Unidade-Piloto de Purificação de Urânio é o nitrato de uranilo obtido pela dissolução do concentrado de urânio (DUA) com ácido nítrico. Esta solução, clarificada por meio de filtração, contém o urânio na sua forma hexavalente ( $UO_2^{++}$ ) e praticamente todas as impurezas contidas no concentrado. Apenas alguns elementos são parcialmente removidos durante a digestão ácida, especificamente silício (na forma de  $SiO_2$ ) e algum zircônio.

Para favorecer e otimizar a transferência do urânio para a fase

orgânica, a solução de alimentação passa por um ajuste, especialmente quanto à concentração de urânio, agentes salinos (nitrato de amônio ou de sódio) e acidez livre /8/. Esta acidez é ajustada entre 1 e 3M com adição de ácido nítrico.

Na operação de extração, a razão fase orgânica/fase aquosa é de especial importância para se conseguir a extração total do urânio, deixando as impurezas no efluente resultante. Este contém quase a totalidade do ácido nítrico livre e dos nitratos metálicos da fase aquosa de alimentação. Sua composição deve ser bem conhecida para que se possa fazer um planejamento visando a recuperação dos componentes de valor e confinamento daqueles que serão realmente o rejeito final.

A solução de alimentação na Unidade-Piloto de Purificação de Tório, de modo semelhante ao urânio, é também uma solução clarificada de nitrato de tório. Atualmente, a solução de alimentação na unidade de tório é obtida pela transformação do sulfato de tório bruto em oxocarbonato de tório (OCTO), por meio de adição de hidróxido de sódio e carbonato de sódio a quente. Este precipitado é filtrado e lavado até eliminação de todo o sulfato. A massa de oxocarbonato de tório obtida é, então, dissolvida com ácido nítrico concentrado a quente, obtendo-se assim o nitrato de tório impuro /45/. Como no caso do urânio, a solução de tório passa por um ajuste de concentração do tório, acidez livre ( $\text{HNO}_3$ ) e adição de agente salino ( $\text{NaNO}_3$ ), caso o mesmo não esteja dentro dos parâmetros desejados para operação. O efluente resultante da extração deve ser analisado para que sejam quantificados os componentes de interesse, isto é, ácido nítrico livre, nitrato total, tório residual e impurezas como terras raras.

### **II.1.2. ESPÉCIES EXTRAÍVEIS.**

Não se pretende aqui descrever mais profundamente o mecanismo de extração de tório e de urânio em meio nítrico por TBP-dilúente. Este tema está bem documentado na literatura técnica pertinente, com um número significativo de publicações.

Apenas procurou-se indicar o mecanismo principal pelo qual a transferência se dá, segundo as reações seguintes :



Para que a extração seja eficaz, o ajuste das duas fases se faz necessário, como já relatado anteriormente, especialmente as condições de controle da fase aquosa de alimentação e sua concentração total de nitratos, bem como a concentração em ácido nítrico livre /35/. A concentração de ácido nítrico livre influencia a extração de urânio e tório, observando-se que em acidez livre de moderada para alta o equilíbrio das reações é deslocado para a direita, favorecendo a transferência daqueles elementos /40/. Situações de baixa acidez livre deslocam o equilíbrio para a esquerda /27/, impedindo a extração, fenômeno este que é explorado para a reversão de tório e urânio para uma nova fase aquosa.

### II.1.3. LAVAGEM DA FASE ORGÂNICA.

#### URÂNIO :

A fase orgânica carregada com nitrato de urânio contém ainda impurezas, em baixas concentrações, co-extraídas com o urânio. A operação de lavagem da fase orgânica tem como finalidade a complementação da purificação do urânio, removendo estas impurezas.

Na Unidade-Piloto instalada no IPEN-CNEN/SP, esta lavagem é feita com ácido nítrico diluído. Por outro lado, a solução de lavagem que deixa a coluna pulsada remove significante quantidade de urânio. O efluente resultante nesta fase, contendo este urânio e as impurezas, não requer tratamento especial porque é reciclado. Portanto, para o objetivo desta dissertação, o efluente da coluna de lavagem não é

preocupante.

### TÓRIO :

A fase orgânica carregada com nitrato de tório contém ainda impurezas e pequena quantidade de urânio co-extraídos com o tório.

A operação de lavagem na Unidade-Piloto de Purificação de Tório do IPEN-CNEN/SP difere da unidade de urânio, por ser realizada em coluna composta de "extração e lavagem". A solução de lavagem é um nitrato de tório diluído com água desionizada na proporção de 1:1, e o volume utilizado para esta operação é bem pequeno ( 1/10 do volume da fase orgânica a ser lavada) /22/. O efluente resultante é tratado juntamente com o refugado da coluna.

### **II.2. REVERSÃO.**

A finalidade desta operação é transferir o nitrato purificado, da fase orgânica para uma solução aquosa, resultando, no caso do urânio, uma solução de nitrato de urânio, a qual será normalmente transformada em um dos produtos sólidos de urânio a seguir : diuranato de amônio, por precipitação com  $\text{NH}_3$ , ou trióxido de urânio, por desnitração direta. No primeiro caso, obtém-se um filtrado amoniaco resultante da filtração do DUA, cujo principal componente é nitrato de amônio. Esta solução, como já mencionado, é objeto de estudo nesta dissertação, recebendo especial atenção como efluente a ser tratado.

O nitrato de tório purificado é revertido da fase orgânica para a fase aquosa utilizando-se uma solução de ácido nítrico 0,3M.

Obtém-se, na fase aquosa, um nitrato de tório purificado que normalmente é concentrado ou cristalizado. Esta também é uma operação feita na coluna composta "reversão e lavagem", onde é feita simultaneamente a lavagem do nitrato purificado para a retirada do urânio.

A fase orgânica revertida passa por um misturador-decantador e passa por um tratamento alcalino, para retirar impurezas, algum tório não revertido e urânio. Esta fase orgânica é reciclada ao processo. A solução aquosa alcalina, contendo urânio, é encaminhada à Unidade-Piloto de Purificação de Urânio.

Para melhorar o rendimento e reduzir os custos, as unidades do IPEN-CNEN/SP operam as colunas de reversão a quente, fazendo a fase aquosa entrar na coluna a aproximadamente 60°C e mantendo a fase orgânica em 30°C através de trocadores de calor.

## **CAPÍTULO III**

### **TECNOLOGIA DE URÂNIO E TÓRIO NO IPEN-CNEN/SP**

Neste capítulo serão descritos sucintamente os processos adotados nas Unidades-Piloto de Urânio e de Tório do IPEN-CNEN/SP e suas instalações. Serão tratados com maior atenção os sistemas de purificação das Unidades de Conversão destes dois elementos, pois nestas são gerados os rejeitos líquidos a serem estudados neste trabalho de dissertação.

#### **III.1. UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO.**

O ciclo total de conversão do urânio tem por objetivo a produção de hexafluoreto de urânio obtido a partir do concentrado, comumente denominado yellowcake, recebido de *Poços de Caldas*. Esse yellowcake, que é constituído por diuranato de amônio e impurezas, passa por várias operações durante o seu processamento, porém ênfase será dada à purificação do concentrado, devido ao fato de ser essa unidade a geradora dos efluentes líquidos, os quais são estudados neste trabalho.

A fase de purificação se constitui de três setores :

Setor I. Recebimento, amostragem e pesagem do concentrado de urânio;

Setor II. Dissolução do concentrado de urânio;

Setor III. Extração do urânio até obtenção do nitrato de urânio

nuclearmente puro.

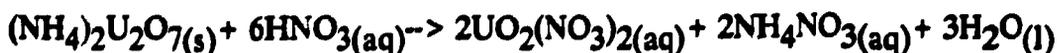
### III.1.1. SETOR I.

Neste setor, o diuranato de amônio impuro chega em tambores com um peso aproximado de 200kg. Faz-se o controle analítico inicial para avaliar o teor real de urânio. Aproximadamente 74% em massa são urânio (U) natural e cerca de 5% são impurezas.

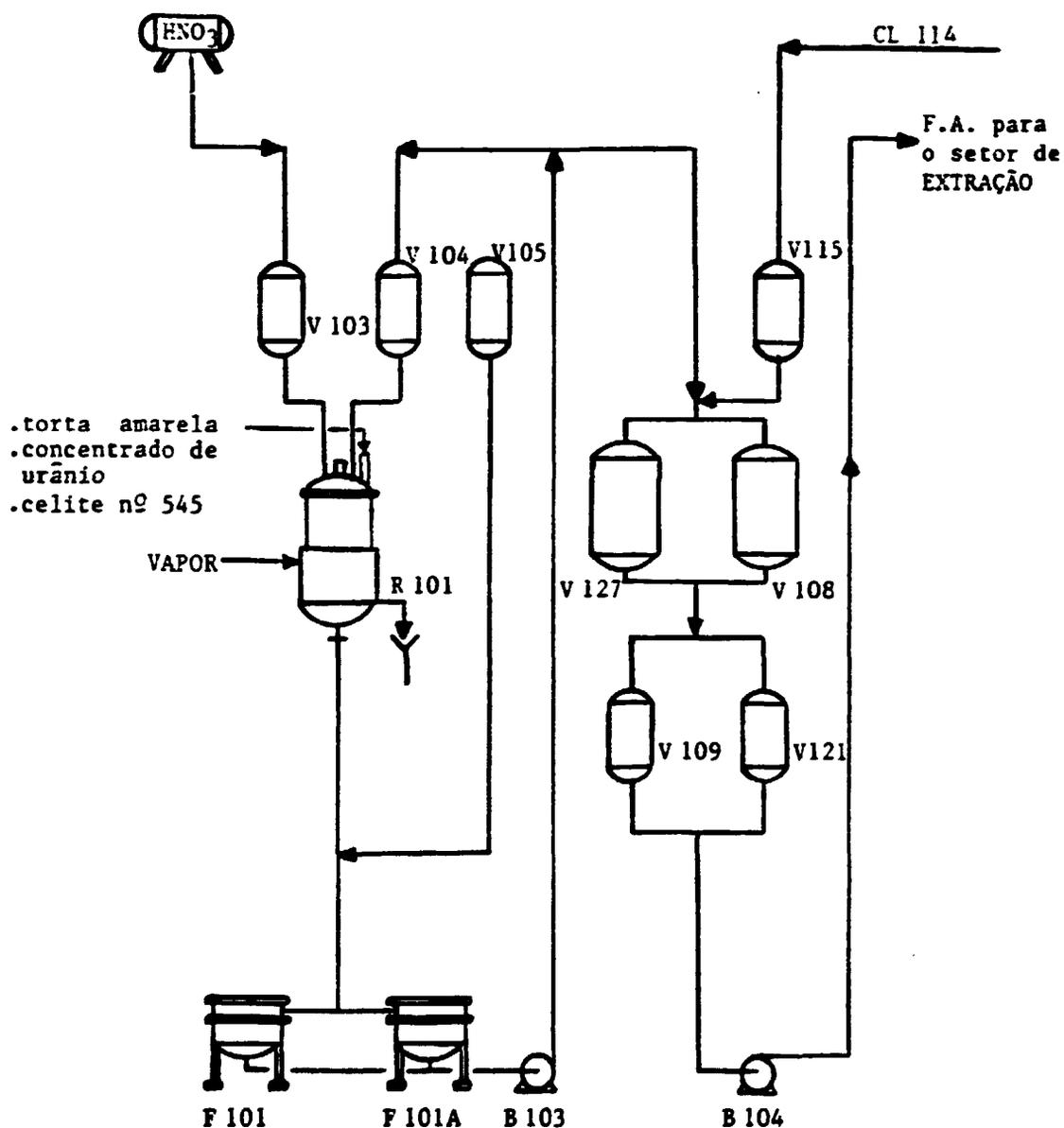
A pesagem do concentrado é feita sob sistema de exaustão na capela. Este sistema de exaustão por ciclo-filtro permite o reaproveitamento do pó fino de diuranato de amônio retido, o qual é depositado por gravidade.

### III.1.2. SETOR II.

O concentrado de urânio, previamente estocado no silo, passa por tratamento com ácido nítrico sob agitação e aquecimento no reator da unidade (vide esquema na figura 05), produzindo uma solução de nitrato de urânio contendo ácido nítrico livre e todas as impurezas oriundas do concentrado. Esse reator de digestão é construído em aço inoxidável e tem capacidade para 300 L. Dispõe de camisa de vapor, agitador com dispositivos para remoção de vapores, tomadas para os instrumentos indicadores-controladores-registradores de temperatura para comando do vapor por dispositivo eletro-pneumático e pHmetro. Dispõe também, na parte superior, de entrada para ácido nítrico (V.103), água desionizada (V.105) e de lavagem (V.104) das tortas residuais da dissolução do DUA que contém pouco urânio. Após a maturação, as partículas sólidas insolúveis permanecem na solução sob a forma de um resíduo que será separado por filtração a vácuo na etapa posterior do processo. A reação que ocorre na dissolução do concentrado encontra-se abaixo:



## SETOR DE DISSOLUÇÃO



**. FIGURA 05 : Esquema do Setor de Dissolução da Unidade-Piloto de Urânio.**

A adição de ácido nítrico ao DUA provoca elevação da temperatura (reação exotérmica), que chega a atingir 70°C, o que se torna muito útil, pois, ao terminar a entrada do ácido no reator, pouco vapor é necessário para elevar a temperatura à de digestão, a qual vai a aproximadamente 95°C durante três horas. Embora duas horas seriam suficientes para floculação de quase toda a sílica, estando a um nível de acidez de 2N, por medida de segurança estende-se a operação por mais uma hora porque isso facilita, também, a filtração.

O procedimento de dissolução /20/ para preparação do nitrato de urânio é feito da seguinte forma :

01. Introdução da água desionizada ou água de lavagem do tanque de estocagem no reator de dissolução;
02. Introdução do concentrado(DUA);
03. Introdução do ácido nítrico 14,8N;
04. Acerto da acidez livre para 2N;
05. Entrada de vapor na camisa de aquecimento;
06. Resfriamento da solução por injeção de H<sub>2</sub>O na camisa de vapor, até que a temperatura chegue a 70°C;
07. Introdução de 2% de celite-545 (calculado sobre o DUA) para auxiliar a filtração (este procedimento é opcional);
08. Filtração a vácuo;
09. Lavagem com água quente(70°C);
10. O nitrato de urânio é enviado para acerto final da concentração de urânio e acidez livre;

### **III.1.2.1. Filtração**

A operação de filtração é feita em batelada sobre os filtros em série (F.101 e F.101A), a vácuo.

Antes, porém, abaixa-se a temperatura da mistura para 70°C por

meio de injeção de água fria na camisa do reator. Ainda no reator, adiciona-se celite número 545 sob agitação, durante cinco minutos, para facilitar a filtração.

O volume de nitrato de urânio a ser filtrado é da ordem de aproximadamente 200 litros e de concentração aproximada 450 gU/L.

A torta é então lavada com água quente (pré-aquecida no reator, enquanto se processa a filtração), sendo depois essa lavagem juntada ao filtrado, resultando uma solução de nitrato de urânio em torno de 360 gU/L, a qual é levada aos tanques de estocagem (V.108 e V.127) para o acerto final. Este consiste na adição do íon sulfato para eliminar as terras raras e o tório; diluição da solução para 300g/L e acerto da concentração de ácido nítrico livre para 1N. Esta solução de nitrato de urânio, após este acerto final, é estocada nos tanques (V.109 e V.121), localizados no Setor III (extração).

### **III.1.3. SETOR III.**

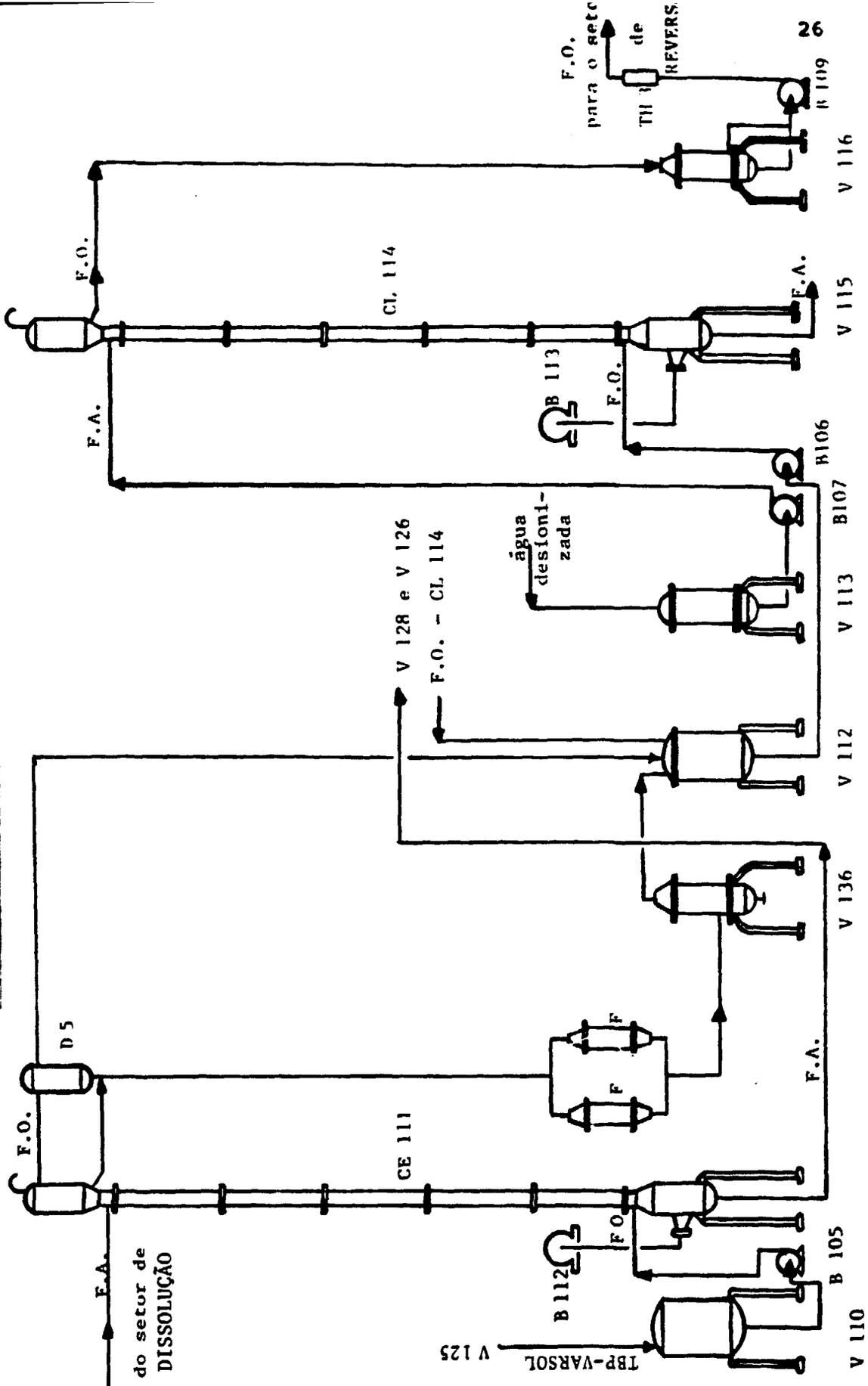
A purificação da solução de nitrato de urânio é realizada em três passos pelo processo de extração com solventes em colunas pulsadas (figura 06) :

- a) Extração de nitrato de urânio da fase aquosa para a fase orgânica;
- b) Lavagem da fase orgânica carregada com o urânio;
- c) Reversão do urânio da fase orgânica para a fase aquosa;

#### **III.1.3.1. Extração.**

A fase aquosa a ser extraída, estocada nos tanques, V.109 e V.121, é bombeada para a parte superior da coluna de extração CE.111, pela bomba B.104, e a fase orgânica estocada no tanque V.110 é bombeada, pela B.105, para a parte inferior da coluna. A fase aquosa de saída de extração (refugado) escoar pela parte de baixo do decantador inferior da coluna, com cerca de 100mg/L em urânio (99,9% de extração) e é estocada no tanque, V.126, para tratamento posterior.

SETOR DE EXTRAÇÃO



. FIGURA 06 : Esquema do Setor de Extração da Unidade-Piloto de Urânio.

A fase orgânica carregada com aproximadamente 135gU/L sai pelo topo da coluna de extração, com grau de pureza quase nuclear, passa pelo decantador (D.5), e cai (por gravidade) sobre um conjunto de filtros coalescedores(F), que contém celite-545 com a finalidade de quebrar qualquer emulsão formada e reter algum sólido que se possa ter formado durante a extração. Esse processo é chamado de clarificação.

A fase orgânica é então armazenada no decantador V.112 (após passar pelo tanque V.136 ), onde logo a seguir é bombeada (pela B.106 ) para a parte inferior da coluna de lavagem CL.114.

### **III.1.3.2. Lavagem.**

Pelo topo da coluna de lavagem entra a fase aquosa, constituída por água desionizada, proveniente do decantador (V.113), bombeada pela B.107. A alimentação nesta coluna é controlada pela bomba dosadora B.113.

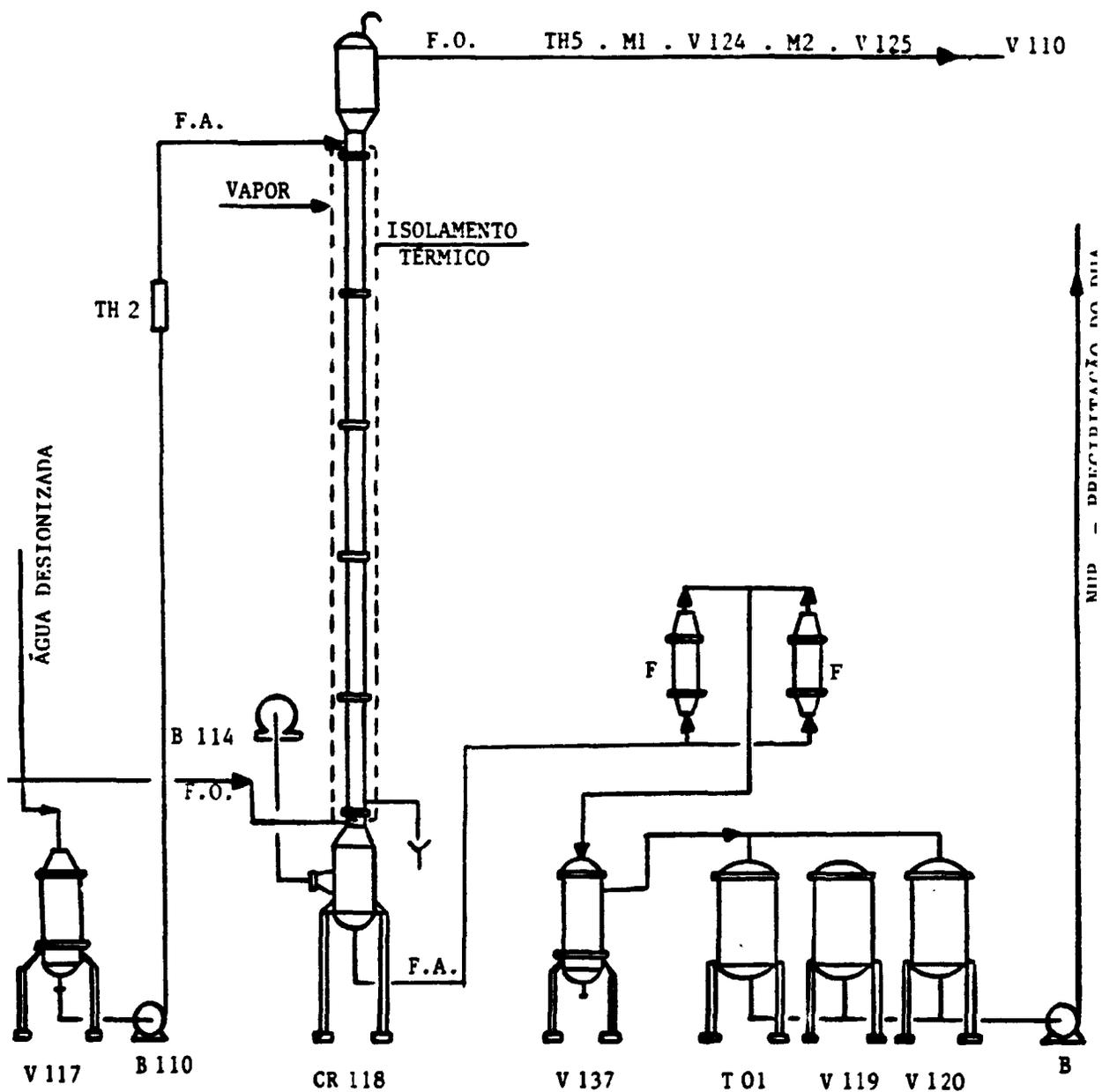
No topo desta coluna de lavagem sai a fase orgânica, com uma concentração de aproximadamente 115gU/L e na parte inferior da coluna sai a fase aquosa, que é armazenada no tanque V.115 para uso posterior.

O equilíbrio na coluna de lavagem é atingido após o equilíbrio na coluna de extração. Só então a fase orgânica lavada é encaminhada, via tanque de decantação (V.116), pela bomba dosadora (B.109) que a transportará à coluna de reversão (CR.118).

### **III.1.3.3. Reversão.**

Como o urânio sai da coluna de lavagem sob a forma de complexo  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  (fase orgânica), o que o torna impróprio para precipitação do diuranato de amônio nuclearmente puro, realiza-se então uma operação adicional para transferir todo o nitrato de urânio da fase orgânica para a fase aquosa, livre de contaminantes indesejáveis (figura 07).

SETOR DE REVERSÃO



. FIGURA 07 : Esquema do Setor de Reversão da Unidade de Urânio.

Esta operação, usualmente chamada de reversão ou "stripping", é feita a quente, onde a fase aquosa entra a 58°C na coluna de reversão e a fase orgânica é mantida a 30°C através dos trocadores de calor TH.2 e TH.3 , respectivamente. O equilíbrio da coluna de reversão é atingido somente após as colunas precedentes atingirem o equilíbrio, pois o processo de purificação começa na coluna de extração e termina na coluna de reversão.

A fase aquosa que sai da parte inferior da coluna de reversão passa pelos filtros coalescedores (F.1) e pelo de cantador (V.137), sendo levados aos tanques de estocagem (T.01, V.119 e V.120). Esta solução de nitrato de urânio possui concentração de urânio de 100g/L, o qual é precipitado na forma de diuranato de amônio nuclearmente puro.

A fase orgânica que sai pelo topo da coluna de reversão passa por um misturador-decantador ( M ), onde é tratada com carbonato de sódio e a seguir com ácido nítrico.

#### **III.1.3.4. Recuperação do Solvente ( fase orgânica). /20/**

O objetivo desta unidade é a recuperação da fase orgânica após a reversão do urânio na terceira coluna. Esta fase orgânica, contendo ainda traços de urânio e produtos de de gradação do TBP-diluyente, passa por um tratamento especial antes de ser reciclada para a coluna de extração (figura 08).

Esse tratamento consiste em resfriar o solvente orgânico por meio de um trocador de calor (TH.5), passando por um misturador (M.1), onde é tratada com solução de carbonato de sódio, o qual remove o urânio residual.

A seguir, a fase passa pelo segundo misturador (M.2), onde é tratada com ácido nítrico.

Essa fase orgânica é então enviada ao tanque de armazenagem (V.110) e está em condições de retornar ao início do processo.

### III.1.3.5. Tratamento da Fase Aquosa ( Refugado ). /21/

Para este trabalho é de interesse destacar o tratamento atual dos efluentes aquosos originados no processo de purificação, uma vez que o objetivo principal da dissertação é o estudo dos efluentes e rejeitos gerados nas Unidades-Piloto de Purificação de Urânio e de Tório.

A fase aquosa que sai da coluna de extração (refugado), com concentração em urânio de aproximadamente 100mg/L, passa por um decantador (V.128) para separação de eventual arraste de fase orgânica. Em seguida é transferida para o tanque de estocagem (V.126) onde, por gravidade, a solução é descarregada no reator de precipitação de rejeitos R.102. No momento, essa precipitação é feita com hidróxido de sódio, seguida de filtração a vácuo, obtendo-se assim as tortas "amarelas" ou "acastanhadas", contendo diuranato de sódio (DUS) juntamente com as impurezas não extraídas e precipitáveis nestas condições, entre elas ferro, tório e terras raras.

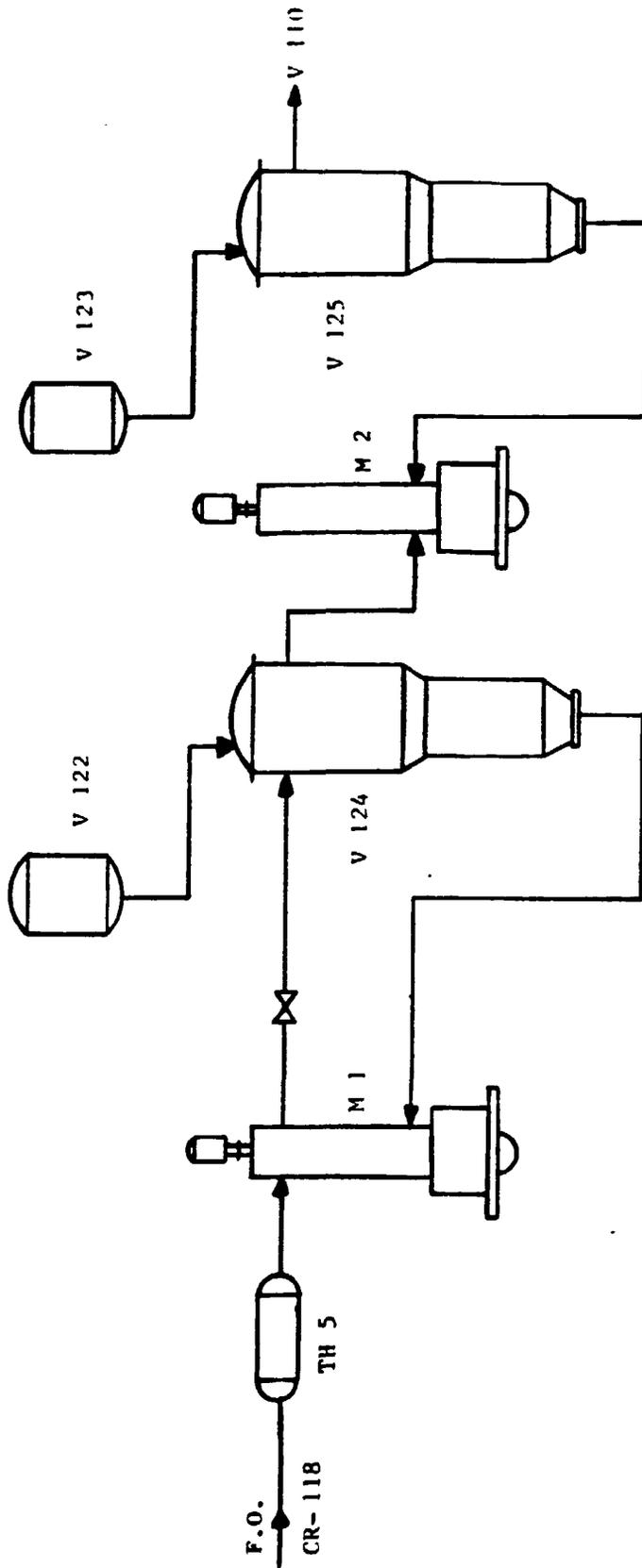
Essa diferença de coloração indica teores diferentes de urânio no precipitado, isto é, se a cor da torta for "amarela" indica a presença de urânio, podendo alcançar concentrações de 10 a 30% em urânio sobre a torta seca. Essas tortas amareladas são recicladas periodicamente. Após dissolução com ácido nítrico, voltam ao sistema de extração com TBP.

O filtrado dessas tortas tem concentração de urânio menor que 10mg/L e é descartado para o esgoto.

O processo de tratamento da fase aquosa pode ser observado na figura 09.

Esta situação será alterada futuramente, sendo o estudo do processo motivo desta dissertação.

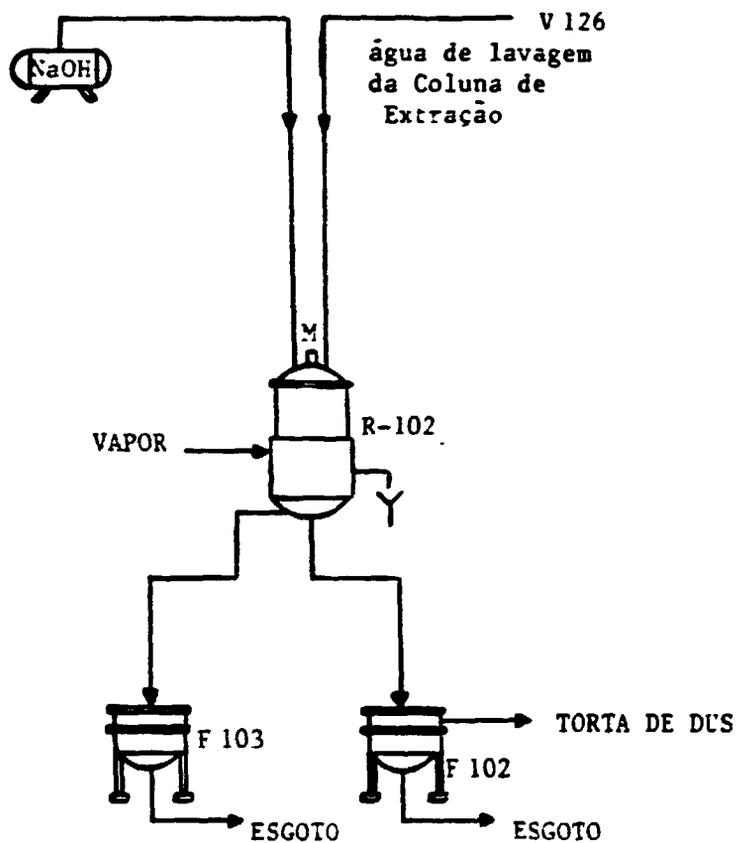
RECUPERAÇÃO DA FASE ORGÂNICA



. FIGURA 08 : Esquema do Setor de Recuperação do Solvente (Fase Orgânica).

# TRATAMENTO DO REFUGADO DA COLUNA DE EXTRAÇÃO

(FASE AQUOSA DE SAÍDA)

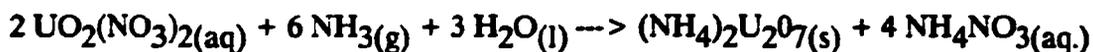


**FIGURA 09 : Esquema da Unidade de Tratamento do Refugado (Fase Aquosa).**

### III.1.4. SETOR DE PRECIPITAÇÃO DO DUA.

Com a precipitação do urânio como diuranato de amônio e sua transformação em trióxido de urânio encerram-se as operações na Unidade-Piloto de Purificação de Urânio do IPEN-CNEN/SP.

O urânio contido no nitrato de uranilo purificado é precipitado na forma de DUA por injeção de gás amônia, segundo a reação :



As soluções de nitrato de uranilo nuclearmente puro armazenadas nos tanques T.01 , V.119 e V.120 , são bombeados aos tanques de estocagem (V.119.B e V.119.C) da unidade de precipitação.

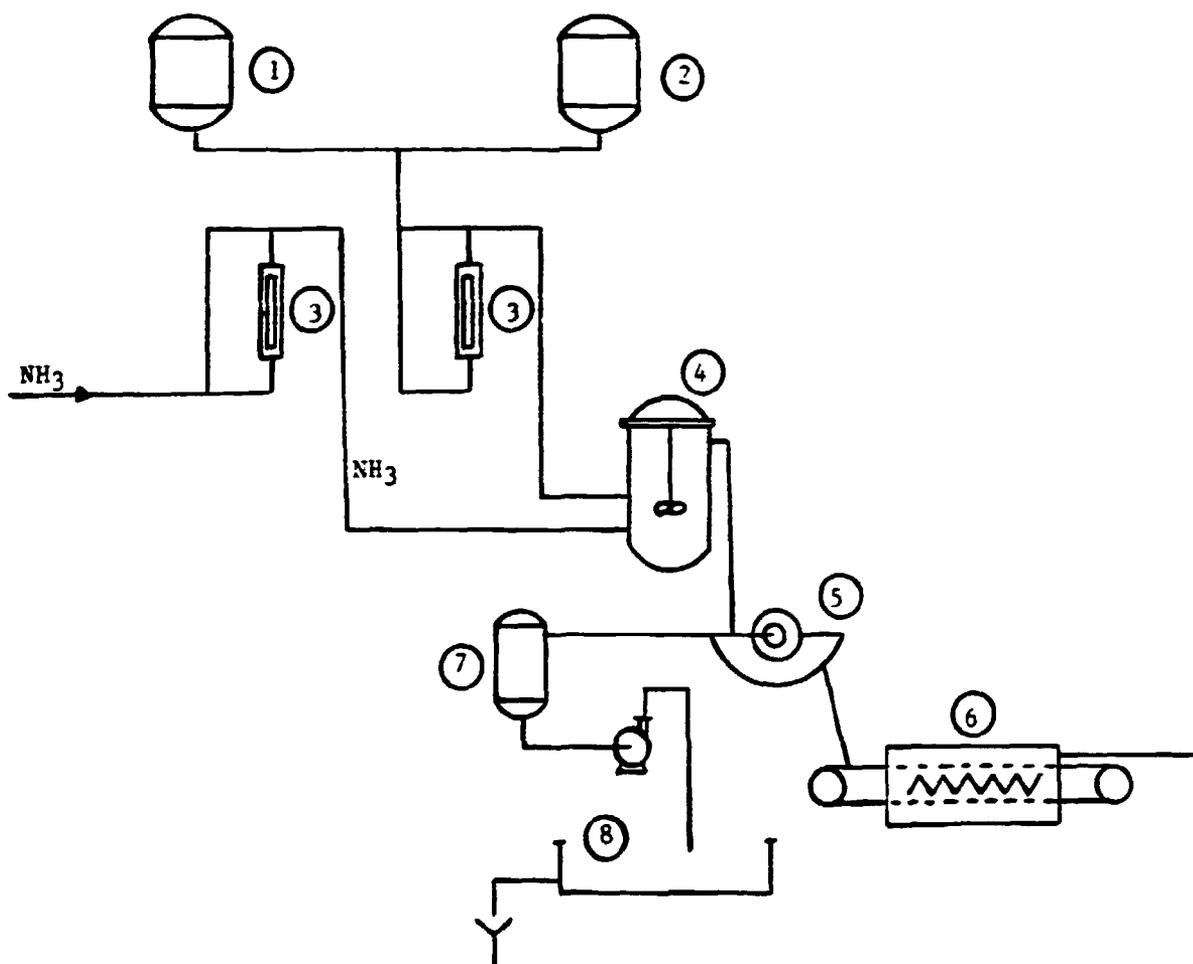
A alimentação da solução de nitrato de uranilo nuclearmente puro e do gás amônia no reator de precipitação é feita sob controle rígido das vazões, por meio de rotâmetros.

Após um tempo de residência de quinze minutos, a suspensão de DUA, com pH na faixa de 6 a 9, passa a fluir pela saída do reator, por gravidade, diretamente para o filtro rotativo a vácuo onde é submetido à filtração contínua.

O filtrado é uma solução de nitrato de amônio, que é levado ao tanque de retenção e em seguida bombeado para o tanque de decantação, como medida de segurança, no caso da presença de algum sólido (DUA). Essa solução pode ser descartada, devido ao seu pequeno uso no ciclo do urânio, no momento. O estudo do aproveitamento desta solução também é objetivo desta dissertação.

Na figura 10 pode-se observar o procedimento esquematizado desta unidade.

PRECIPITAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO



1. V 119 B - ESTOCAGEM DE NUP
2. V 119 C - ESTOCAGEM DE NUP
3. ROTÂMETRO
4. REATOR DE PRECIPITAÇÃO DE DUA
5. FILTRO A VÁCUO
6. FORNO DE CALCINAÇÃO
7. TANQUE DE RETENÇÃO (solução de nitrato de amônio)
8. DECANTADOR

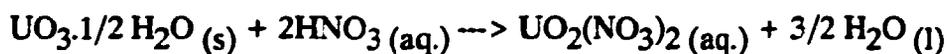
**. FIGURA 10 : Esquema do Setor de Precipitação do D U A.**

### III.1.4.1. Setor de Produção do $\text{UO}_3$ .

A obtenção de trióxido de urânio a partir do diuranato de amônio é feita de modo contínuo em forno elétrico de esteiras tipo túnel, com gradiente de temperatura. De modo contínuo o DUA é secado e em seguida transformado em  $\text{UO}_3$ , de acordo com a seguinte reação:



Os finos gerados são recolhidos e redissolvidos com ácido nítrico, no reator de dissolução, produzindo nitrato de urânio segundo a reação :



Este nitrato de urânio, obtido da redissolução dos finos, volta ao sistema de precipitação de DUA ou segue para a segunda unidade piloto de obtenção de  $\text{UO}_3$ , na qual se utiliza um processo alternativo : desnitração direta do nitrato de urânio. Deste forno contínuo resulta apenas uma pequena massa de  $\text{NH}_3$ , o qual é condensado como  $\text{NH}_4\text{OH}$  juntamente com a água evaporada do DUA.

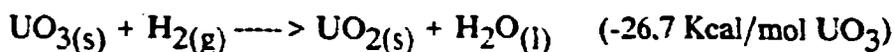
O  $\text{UO}_3$  obtido nesta unidade é a matéria-prima para obtenção do dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ) e do tetrafluoreto de urânio ( $\text{UF}_4$ ).

### III.1.5. Produção do Tetrafluoreto de Urânio.

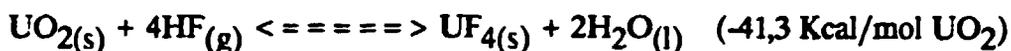
No processo de produção do  $\text{UF}_4$  utiliza-se, geralmente, reator de leito fluidizado. Porém, o processo adotado no IPEN-CNEN/SP permite a formação de  $\text{UF}_4$  empregando reator de leito móvel composto por módulos vertical e horizontal, baseado em duas reações, ocorridas no mesmo reator /19/.

Primeiramente, obtém-se o  $\text{UO}_2$ , a partir da reação de redução do  $\text{UO}_3$  (proveniente do forno de calcinação) com o hidrogênio (obtido por decomposição da

amônia), de acordo com a reação :



Em seguida, obtém-se a transformação do  $\text{UO}_2$  em  $\text{UF}_4$  pela reação do HF gasoso (hidrofluoretação) em temperaturas de aproximadamente 350-500°C, de acordo com a equação :



Esta operação de hidrofluoretação se processa nos módulos vertical e horizontal. O HF anidro, na forma gasosa aquecido a 300°C, é injetado no reator após a formação do dióxido de urânio (módulo de hidrofluoretação vertical). Após toda a reação ter atingido o equilíbrio, neste módulo, injeta-se o HF no módulo de hidrofluoretação horizontal, onde se processam 70% da operação de hidrofluoretação /19/.

O  $\text{UF}_4$  produzido, após ser temporariamente estocado em um coletor, é levado para a capela de exaustão afim de que seja removido o vapor de HF ainda nele contido. Após a eliminação deste vapor, o tetrafluoreto de urânio é acondicionado em bombonas, tendo fim esta fase do processo.

### III.1.6. Produção do Hexafluoreto de Urânio.

O hexafluoreto de urânio é obtido, geralmente, utilizando-se reator de leito fluidizado. No IPEN-CNEN/SP, como já citado anteriormente no capítulo I deste trabalho, utiliza-se um outro tipo de reator, denominado "de chama".

Neste reator de chama, trabalha-se com excesso de flúor, numa faixa de 20-30% em volume, para se chegar a um bom rendimento /59/.

Inicialmente faz-se o aquecimento do seu leito, utilizando-se ar

quente, até atingir 400°C (primeira fase na operação do reator de chama).

A seguir, o pó de UF<sub>4</sub> é introduzido no reator (por meio de roscas dosadoras) ; as partículas são desagregadas no interior do reator com a ajuda de um dispersador rotativo. Neste mesmo instante, o flúor gasoso (previamente purificado para eliminação parcial de HF) é injetado no topo do reator. A reação ocorre, conforme a equação :



O reator é construído em monel-400 (liga de cobre e níquel) cuja resistência à corrosão diminui a partir de 600°C /59%. Como esta reação é fortemente exotérmica, fazendo a temperatura no interior do reator chegar a aproximadamente 1000°C, é necessário que a operação se realize sob resfriamento do reator com ar, para mantê-lo a 500°C.

Os gases na saída do reator de chama são misturas de UF<sub>6</sub>, F<sub>2</sub>, HF e N<sub>2</sub>, a uma temperatura de aproximadamente 300°C. Esses gases passam por um trocador de calor para reduzir a temperatura a 100°C ; em seguida, por cristalizadores (-15°C), onde o hexafluoreto de urânio passará ao estado sólido.

Os demais gases, com exceção do HF, não ficarão retidos no cristalizador porque não mudam de fase nesta temperatura.

Este cristalizador é um trocador de calor, refrigerado com freon a - 20°C, cuja função é permitir a cristalização do hexafluoreto de urânio vindo do reator.

O sistema de produção se diz em contra-corrente porque o UF<sub>4</sub> em pó é introduzido na parte superior do reator (por roscas dosadoras) e o F<sub>2</sub> é introduzido na parte inferior.

Todo o hexafluoreto de urânio cristalizado deverá ser descarregado para o cilindro de estocagem.

### **III.2. UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO.**

Esta unidade trabalha com sistema químico semelhante ao da unidade de purificação de urânio, utilizando a tecnologia de extração com solventes em contra-corrente por meio de colunas pulsadas. A principal diferença é a coluna de extração composta, onde são realizadas sequencialmente as operações de extração e de lavagem /32/.

A tecnologia de conversão do concentrado de tório nesta Unidade-Piloto visa a obtenção de nitrato de tório com pureza nuclear para a posterior obtenção do óxido, se necessário. Atualmente a demanda de óxido de tório para uso nuclear, no *Brasil*, é insignificante. Porém, a Unidade-Piloto é mantida em operação, para o suprimento de nitrato de tório aos fabricantes nacionais de camisas de lâmpião.

Para o concentrado de tório a ser tratado, proveniente da industrialização da monazita, a linha de processamento, desde o concentrado bruto até o produto final, compreende, de maneira geral, três fases distintas /28/. São elas :

1a fase) Purificação do tório, que será descrita mais detalhadamente no ítem III.2.1.

2a fase) Preparação do óxido de tório, que pode ser efetuada por desnitração do nitrato de tório purificado ou por calcinação do oxalato de tório precipitado.

3a fase) Preparação do tório metálico, que é feita em três etapas :

a) obtenção de um haleto de tório;

b) redução com cálcio metálico ou magnésio metálico na presença de cloreto de zinco;

c) dezincagem e lingotagem.

Há muitas exigências estritas de pureza para o tório de uso nuclear para prevenir a captura de nêutrons por elementos de alta secção de choque. As terras raras: gadolínio, samário, disprósio e európio estão entre os mencionados elementos.

O tipo de nitrato de tório para uso comercial em camisas para lâmpião não requer o mesmo grau de pureza.

No IPEN-CNEN/SP, o processamento do tório restringe-se, atualmente, apenas à obtenção do nitrato de tório purificado, sendo fornecido como solução aquosa.

### **III.2.1. PURIFICAÇÃO DO CONCENTRADO DE TÓRIO.**

O fluxograma de purificação do tório na Unidade-Piloto de Tório do IPEN-CNEN/SP compreende três módulos : transformação e dissolução do concentrado, purificação por extração com solventes e obtenção do nitrato de tório puro em solução aquosa concentrada ou nitrato de tório cristalizado.

#### **III.2.1.1. Transformação e Dissolução do Concentrado.**

A matéria-prima utilizada atualmente é o sulfato de tório, já citado anteriormente, o qual tem um teor médio de 47% de óxido de tório.

##### Transformação do sulfato de tório em oxocarbonato de tório.

Coloca-se água desionizada no reator, sob agitação contínua, adicionam-se carbonato de sódio, sulfato de tório e hidróxido de sódio. Aquece-se o reator durante uma hora e deixa-se decantar. Filtra-se e lava-se com água quente até eliminação completa do íon sulfato. Obtém-se assim a massa de oxocarbonato de tório a ser purificada.

##### Dissolução e Digestão do oxocarbonato de tório

Colocam-se no reator químico o ácido nítrico concentrado, o concentrado de tório (OCTO) e nitrato de sódio (agente salino), sempre sob agitação. Aquece-se e descarrega-se para um filtro a vácuo. O ácido nítrico deve estar em excesso

para que a dissolução seja completa.

A solução de nitrato de tório é separada da parte insolúvel (normalmente sílica residual), por filtração. Faz-se o acerto da acidez livre do concentrado (2 a 3N) e da concentração de tório a cerca de  $350\text{gThO}_2/\text{L}$ , caso estes parâmetros não estejam de acordo com as condições desejadas para a operação de extração.

### **III.2.1.2. Purificação.**

A purificação da solução de nitrato de tório é realizada em três passos pelo processo de extração com solventes em colunas pulsadas: as operações de extração e de lavagem (realizadas na coluna composta) e a reversão do tório com ácido nítrico diluído, operação esta realizada na segunda coluna.

### **III. 1.2.1. Extração.**

O TBP tem sido usado como agente extrator para purificação de tório para fins nucleares desde 1948 /28/.

Na unidade do IPEN, extrai-se o tório com TBP (45%)-VAR SOL (V/V). Os principais fatores que afetam a extração do nitrato de tório com TBP são : diluente, concentração do TBP, concentração do nitrato de tório na fase aquosa e a acidez livre.

Em coluna vertical pulsada, de aço inoxidável, faz-se a extração do nitrato de tório impuro com a fase orgânica. Nesta coluna composta é realizada simultaneamente a operação de lavagem da fase orgânica para eliminação das impurezas.

### **III.2.1.2.2. Lavagem.**

A principal função desta etapa é complementar a eficiência limitada da descontaminação na operação de extração, além de eliminar o arraste da fase aquosa

de alimentação e suas impurezas.

A fase orgânica resultante da extração contém ainda nitrato de tório e pequena quantidade de tório e urânio coextraídos com o tório purificado. Devido a este fato, realiza-se a operação de lavagem, na coluna composta de "extração-lavagem", utilizando-se uma solução diluída de nitrato de tório.

A solução efluente de lavagem pode ser reutilizada como alimentação, porque ela contém as impurezas e considerável concentração de tório devido ao fato de a lavagem agir como uma operação parcial de reversão. Este reaproveitamento do tório se faz, no caso da Unidade-Piloto do IPEN, na coluna composta.

#### **III.2.1.2.3. Reversão.**

A reversão seletiva do tório é feita com água em uma coluna composta de "reversão-lavagem". Esta coluna composta é vertical e de vidro. Algum urânio que tenha sido arrastado para a fase aquosa juntamente com o tório, é mais uma vez extraído com uma fração nova (fresca) da fase orgânica. O nitrato de tório que sai da coluna de reversão, após passar por outra coluna contendo varsol para absorção de gotículas de fase orgânica, é transferido para o concentrador /22/,/45/.

#### **III.2.1.3. Obtenção do Produto Final.**

O tório na solução de nitrato purificado pode ser precipitado como oxalato ou na forma de hidróxido, ou simplesmente concentrado por evaporação e cristalização como  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

O nitrato de tório purificado sai da coluna de reversão e é alimentado ao concentrador de tubos longos com uma concentração de cerca de 100g/L em óxido de tório.

Atualmente, para atendimento à demanda local, o IPEN fornece às

indústrias o nitrato de tório como solução concentrada de aproximadamente 500gThO<sub>2</sub>/L. Em caso de alguma solicitação para fornecimento de óxido de tório de elevada pureza, o produto é obtido pela calcinação do oxalato.

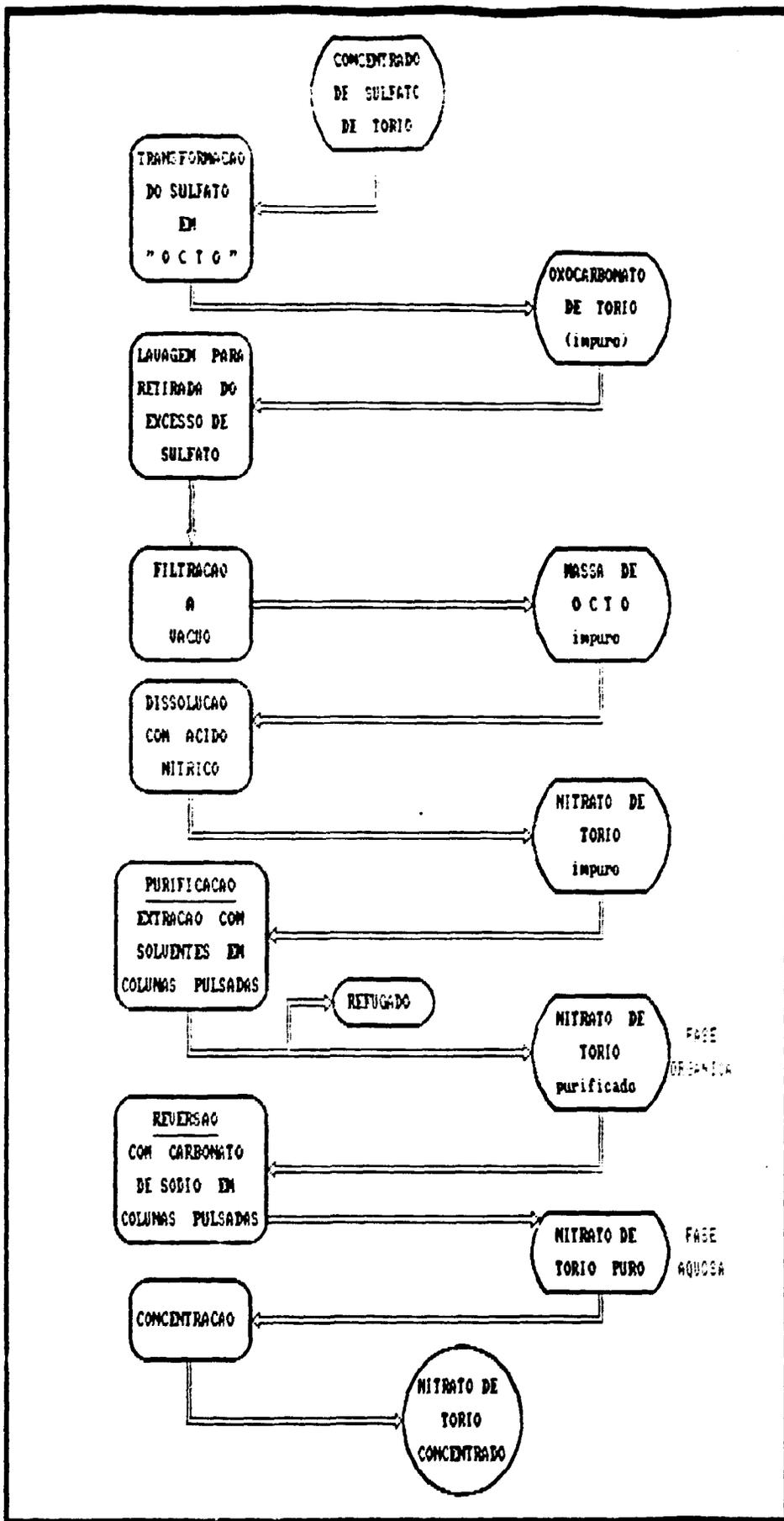
O esquema da Unidade-Piloto de Purificação de Tório do IPEN-CNEN/SP pode ser observado na figura 11.

#### **III.2.1.4. Tratamento do Rejeito Aquoso da Coluna de Extração.**

Em um reator químico adicionam-se 250 litros do rejeito aquoso e hidróxido de sódio para a precipitação do tório residual, das terras raras e de outras impurezas. Aquece-se à temperatura de 90°C durante uma hora e, em seguida, filtra-se a vácuo. O precipitado é armazenado em bombonas e o filtrado é desprezado. Este precipitado é reaproveitado, periodicamente, sendo redissolvido juntamente com a matéria-prima /45/.

#### **III.2.1.5. Tratamento da Fase Orgânica.**

A fase orgânica após a reversão do tório é descarregada para dois misturadores-decantadores contendo solução de carbonato de sódio 1M, para retirar urânio, as impurezas e algum tório que não tenha sido revertido para a fase aquosa na coluna. Esta suspensão aquosa é tratada com hidróxido de sódio em reator químico a 90°C por uma hora e a seguir, filtrada a vácuo. O precipitado é armazenado em bombonas para ser reintroduzido no processo e o filtrado aquoso é analisado e descartado para o esgoto. Este rejeito precipitado é reaproveitado junto com o oxocarbonato de tório na dissolução com ácido nítrico do concentrado. A reciclagem ao processo é feita em uma proporção de 3Kg do precipitado para cada 200Kg de oxocarbonato de tório a ser transformado /45/.



. FIGURA 11 : Esquema Geral do Processamento de Tório no IPEN-CNEN/SP.

## **CAPÍTULO IV**

### **CONTROLE ANALÍTICO**

O controle analítico é de suma importância para o desenvolvimento de pesquisas, seja na própria área analítica ou na tecnológica, para o controle seguro dos compostos obtidos e das matérias-primas utilizadas.

Portanto, resolveu-se dedicar um capítulo especial para o controle analítico, sem o qual seria impossível a realização deste trabalho de dissertação.

#### **IV.1. MÉTODOS ANALÍTICOS.**

Os métodos de análises descritos a seguir foram desenvolvidos no Departamento de Engenharia Química (atualmente MQ) e usados rotineiramente no controle analítico dos projetos de recuperação de urânio e tório das Unidades-Piloto do IPEN-CNEN/SP, bem como no controle de outros setores deste Instituto /15/. A grande maioria das análises é atualmente realizada no setor MEC do departamento ME, sob a responsabilidade do Dr.A.R. Lordello. Os principais procedimentos analíticos constam de uma coleção de normas intitulada IPEN-QI.

##### **IV.1.1.DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE NITRATO. /44/**

Consiste na separação de nitrato nas soluções de urânio por fixação do íon uranilo em resina catiônica forte e posterior determinação do ácido nítrico no

efluente, que pode ser determinado por três métodos :

- a) Espectrofotometria, usando-se o ácido 1-fenol-2,4-dissulfônico;
- b) Cromatografia de íons, injetando-se a solução diretamente no cromatógrafo de íons;
- c) Volumetria, titulando-se com solução de hidróxido de sódio padronizada, onde o ácido titulado corresponde à soma do ácido nítrico livre mais o ácido proveniente da troca dos nitratos durante a percolação em resina catiônica.

Escolheu-se a alcalimetria para a determinação da concentração de nitratos totais neste trabalho de dissertação, devido à praticidade e rapidez. Porém, a cromatografia de íons foi um método alternativo, também utilizado para confirmar os valores obtidos para o controle das soluções provenientes das Unidades-Piloto do IPEN-CNEN/SP.

#### Procedimento.

##### A) Separação do Nitrato Total ( $\text{HNO}_3$ + nitratos) :

Toma-se uma alíquota da solução a ser determinada que contenha no máximo o equivalente a 1g do íon urânio, dilui-se com água destilada a 5mL e percola-se a solução resultante em coluna de vidro (08 a 10 mm de diâmetro) contendo aproximadamente 10 mL de resina catiônica forte (DOWEX 50WX12), condicionada na forma ácida.

Lava-se a coluna com água destilada, recolhendo-se a lavagem juntamente com o efluente em um balão volumétrico de 100 mL. Percolam-se as soluções de carga e lavagem com vazão de aproximadamente 1 mL/min.

Completa-se o volume com água destilada e determina-se o teor de nitrato.

##### B) Método Volumétrico :

Toma-se uma alíquota do efluente que contenha cerca de 300mg de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), adicionam-se duas ou três gotas do indicador (fenolftaleína) e titula-se com hidróxido de sódio 0,5N padronizado até viragem (incolor para róseo).

O ácido nítrico titulado corresponde ao nitrato total proveniente da amostra (ácido nítrico livre mais ácido nítrico oriundo da troca catiônica).

### C) Cromatografia de Íons :

Toma-se uma alíquota do efluente e dilui-se com água destilada, de tal forma que a concentração de nitrato fique entre 0,5 e 100microgramas por mL.

O volume de solução a analisar, injetado no cromatógrafo de íons em cada análise é de 100 microgramas/L (da solução), pré-programado pelo próprio equipamento.

Para quantificação do nitrato, usa-se o método de adição padrão, medindo-se a altura dos picos registrados nos cromatogramas ou pelo método de comparação com padrão externo, também medido pela altura dos picos.

## IV.1.2. DETERMINAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DO TÓRIO. /23/,/49/,/56/

O método baseia-se na complexação do tório com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) a pH 2,8 , utilizando um indicador misto que consiste de uma solução de vermelho de alizarina-S e azul de metileno. A titulação é feita sob controle rígido de pH, com auxílio de um pHmetro durante o processo de determinação.

### Procedimento.

Toma-se uma alíquota da solução que contenha de 100 a 200 mg em  $\text{ThO}_2$  para um béquer de 250 mL, adicionam-se 5 mL de cloridrato de hidroxilamina 10% (em massa) e 1 mL de ácido clorídrico (1:1) para eliminar possível interferência de ferro-III, o qual é reduzido, dessa forma a ferro-II. Completa-se o volume com água destilada a 50mL e aquece-se à fervura.

Resfria-se a solução, eleva-se o volume a 100mL, ajusta-se o pH a 2,8 , adicionam-se oito gotas do indicador misto e titula-se com solução de EDTA 0,025M até viragem (róseo para esverdeado).

Durante toda a titulação deve-se controlar o pH da solução e, se houver variação, acertá-lo ao valor 2,8 .

#### **IV.1.3. DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO. /9;15;29;51;52;55/**

O método baseia-se na separação do urânio de tório e outras terras raras, por extração líquido-líquido, levando a amostra a uma célula polarográfica, onde se registra uma curva corrente versus potencial, entre zero e  $-0,3V \times ECS$ , utilizando um microeletrodo de mercúrio. A determinação do teor de urânio é feita pela técnica de adição de padrão.

##### Procedimento.

##### A) Extração :

Toma-se uma alíquota que contenha cerca de 0,10mg de urânio para um funil de separação, completa-se o volume para 5mL com água destilada e adiciona-se à amostra um volume suficiente de ácido nítrico para se obter uma solução com concentração 6M ; adicionam-se 5mL da solução de nitrato de alumínio, 2mL da solução de EDTA- $Na_2$  e 5mL da mistura TBP/éter de petróleo. Faz-se a extração do urânio para a fase orgânica.

Adicionam-se mais 5mL da mistura TBP/éter de petróleo à fase aquosa obtida e repete-se o procedimento.

Juntam-se as fases orgânicas e adicionam-se 5mL da mistura  $NaNO_3/HNO_3$  ; extrai-se e despreza-se a fase aquosa. Repete-se por mais três vezes essa extração.

Adicionam-se à fase orgânica 5mL da solução saturada de carbonato de sódio, recolhendo-se a fase aquosa para um béquer de 50mL. Repete-se até que a fase aquosa esteja alcalina.

Reúnem-se as fases aquosas e aquece-se, evaporando a solução até

secura.

Dissolve-se o resíduo em 10mL de ácido sulfúrico 1M e leva-se essa solução à célula polarográfica.

#### B) Determinação Voltamétrica :

Através do tubo purgador injeta-se nitrogênio gasoso para expulsar todo o oxigênio da amostra. Registra-se a corrente devida à reação de redução do íon urânio entre os potenciais zero e  $-0,3V \times ECS$ .

Em seguida registram-se os voltamogramas correspondentes às quatro subseqüentes adições de alíquotas de uma solução padrão de urânio.

Medem-se as correntes líquidas correspondentes aos cinco voltamogramas no potencial de corrente máxima ( $-0,2 \times ECS$ ), graficando-as em função das quantidades absolutas de urânio adicionadas como padrão.

A extrapolação da reta traçada quantifica o urânio contido na amostra.

#### IV.1.4. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE TÓRIO OU TERRAS

RARAS. /13/,/50/

Este é um método gravimétrico que consiste em precipitar os oxalatos de terras raras ou de tório com solução saturada de ácido oxálico em excesso, a quente e lentamente, para que os cristais formados possuam melhores características para filtração. Esses oxalatos, após maturação a frio por duas horas são filtrados e transformados em óxidos por calcinação.

##### Procedimento.

Toma-se uma alíquota da amostra para um béquer de 250mL que contenha o equivalente a 100-399 mg de óxido de terras raras e/ou de óxido de tório, eleva-se o volume a aproximadamente 200mL com água destilada, ajusta-se a acidez a pH

1,0 (com pHmetro) e aquece-se a solução até 80-90°C.

Adicionam-se lentamente 15 a 20 mL de solução de ácido oxálico 15% (saturada), agitando-se continuamente. Deixa-se sedimentar e faz-se um teste no sobrenadante com algumas gotas da solução precipitante de ácido oxálico para verificar se a precipitação foi completa.

Coloca-se o béquer em banho de gelo por duas horas e filtra-se em papel faixa azul (quantitativo). Lava-se o precipitado três vezes com solução de ácido oxálico 3% .

Coloca-se o papel com os oxalatos em cadinho de platina, previamente tarado, seca-se e calcina-se a 900°C por duas horas até que se verifique massa constante.

Mantém-se o cadinho com a amostra em dessecador até que retorne à temperatura ambiente e pesam-se os óxidos.

#### **IV.1.5. DETERMINAÇÃO DE NITRATO E SULFATO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS. /44/**

Baseia-se na separação dos ânions a serem determinados por meio de fixação dos cátions em resina catiônica forte e determinação de nitrato e sulfato no efluente.

O procedimentos de separação e determinação, anteriormente citados no ítem IV.1.1. (sub-ítem A e C, respectivamente) deste capítulo, são utilizados na análise da concentração de nitrato e sulfato por cromatografia de íons, tomando-se o cuidado de não introduzir nenhum dos íons em questão durante a preparação das amostras.

#### **IV.1.6. DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CHUMBO EM TÓRIO. /10;42;53/**

Consiste na redução do chumbo contido na amostra à chumbo metálico, registrando-se uma curva do potencial versus a corrente, que corresponde a essa reação de redução. O teor de chumbo na amostra é determinado pela técnica de adição de padrão (já descrita no ítem IV.1.3. deste capítulo).

##### **Procedimento.**

Toma-se uma alíquota da solução, acidifica-se com HCl, adiciona-se cloridrato de hidroxilamina (10% em massa) e ferve-se para eliminar a interferência do  $Fe^{+3}$  (que possa estar presente), por meio de sua redução a  $Fe^{+2}$ .

Evapora-se essa solução até quase secura e retoma-se-a com HCl 1M para um balão volumétrico; completa-se o volume com água destilada.

Pipeta-se uma alíquota de 1mL dessa solução para a célula polarográfica e registra-se a corrente devida à reação de redução do chumbo entre os potenciais zero e -0,44V X ECS aproximadamente /42/.

Determina-se o teor de chumbo pelo método de adição de padrão (vide ítem IV.1.3. deste capítulo).

#### **IV.1.7. DETERMINAÇÃO DE PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO TBP-VARSOL POR CROMATOLOGRAFIA DE ÍONS. /43/**

Consiste em separar os produtos de degradação, HDBP,  $H_2MBP$  e  $H_3PO_4$ , presentes nos refugados, por cromatografia em coluna de alumina (condicionada com ácido nítrico e ácido perclórico), posteriormente eluindo os produtos de degradação com solução de hidróxido de amônio.

A determinação destes produtos de degradação é feita por cromatografia de íons, técnica esta descrita anteriormente no ítem IV.1.1.(sub-ítem C) deste capítulo.

#### **IV.1.8. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE POR PICNOMETRIA.**

O picnômetro utilizado neste trabalho tem capacidade de 25 mL.

##### **Procedimento.**

Pesa-se analiticamente o picnômetro vazio (tara), introduz-se a solução cuja densidade será determinada e pesa-se novamente.

Desconta-se a massa do picnômetro vazio e divide-se pelo volume do mesmo, obtendo-se o valor da densidade, em  $\text{g/cm}^3$ .

#### **IV.1.9. DETECÇÃO DE RADIOATIVIDADE. /4/,/17/**

A detecção de radioatividade nos efluentes é feita por meio da técnica de espectrometria gama. Usou-se um detetor GeLi acoplado a um espectrômetro multicanal (ORTEC). Procurou-se, geralmente, identificar a presença dos radioisótopos Rádio-226 e Rádio-228 ou seus descendentes.

##### **Procedimento.**

Inicialmente localiza-se na tabela de radioisótopos a energia dos elementos a serem analisados (as tabelas podem ser encontradas na referência nº 4 dessa dissertação).

Faz-se, então, a contagem no espectrômetro-gama na faixa de energia referente a cada radioisótopo utilizando-se o equipamento acima citado.

#### **IV.1.10. DETERMINAÇÃO DE URÂNIO POR VOLUMETRIA. /14/,/39/,/46/**

O método baseia-se na redução do urânio-VI a urânio-IV com cloreto estânico em meio fosfórico, na presença de solução de ferro, o qual age como catalisador. Oxida-se o excesso de cloreto estânico com cloreto de mercúrio-II e, em seguida, adiciona-se a solução de cloreto de ferro-III, que oxidará o urânio-IV, resultando o

ferro-II, que é titulado com solução padronizada de dicromato de potássio.

Desde a redução do urânio até o final da titulação, borbulha-se  $\text{CO}_2$  na solução, para evitar sua oxidação pelo oxigênio do ar.

#### Procedimento.

Transfere-se uma alíquota que contenha 10-100mg de urânio para um béquer de 400mL; evapora-se com ácido sulfúrico concentrado (duas vezes) para eliminar a matéria orgânica, esfria-se e dissolve-se o sulfato de urânio com aproximadamente 10mL de água destilada.

Adicionam-se 2mL de solução catalisadora de cloreto férrico, 20mL de ácido clorídrico concentrado e 5mL de ácido fosfórico. Aquece-se até fervura, adicionam-se 2 a 3mL de cloreto estânico, ainda sob aquecimento e agitação por mais quinze minutos.

Resfria-se a solução à temperatura ambiente e inicia-se o borbulhamento de  $\text{CO}_2$ . Adicionam-se 20mL de solução saturada de  $\text{HgCl}_2$ , devendo-se observar a precipitação do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; caso contrário, significa que a quantidade de  $\text{SnCl}_2$  utilizada para redução foi insuficiente.

Adicionam-se 20mL de solução saturada de  $\text{FeCl}_3$  e dilui-se a 250-300mL com água destilada. Adicionam-se, então, 15mL da mistura (3:1) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados e 0,25mL da solução indicadora (difenilamina).

Titula-se com solução de dicromato de potássio 0,02N padronizada até se observar a mudança de coloração para violeta, que indica o ponto final da titulação.

#### **IV.1.11. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ LIVRE. /36/,/47/**

O método baseia-se na complexação do íon urânio com oxalato de potássio afim de evitar a precipitação do urânio na titulação do ácido livre com solução padronizada de hidróxido de sódio.

### Procedimento.

Calibra-se o pHmetro, colocam-se 25mL de solução de  $K_2C_2O_4$  (8% em massa) em um béquer de 50mL e verifica-se o pH dessa solução (pH=5,50 a 5,55). Adiciona-se 1mL da amostra e titula-se com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1N, até o pH da solução retornar ao pH original (5,5 a 5,55). Caso a acidez da solução seja muito alta, titula-se com solução de hidróxido de sódio 0,5N.

### Procedimento alternativo.

A determinação da acidez livre em soluções efluentes de urânio e tório normalmente é feita pelo método clássico de titulação alcalimétrica, desde que os dois elementos estejam em baixa concentração (<50mg/L), para que não haja interferência.

Toma-se uma alíquota da solução efluente e titula-se com solução padronizada de hidróxido de sódio utilizando-se fenolftaleína como indicador, até o ponto de viragem da solução (incolor para rósec).

## **IV.1.12. DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE ( $NH_4OH$ ) E NITRATO TOTAL NO FILTRADO DE DUA . /36/**

O filtrado do DUA é constituído por nitrato de amônio e um ligeiro excesso de hidróxido de amônio, pois a precipitação se faz em pH= 10 aproximadamente, para se garantir a insolubilização total do urânio.

Utiliza-se uma técnica de retorno para titular essa solução, que consiste em adicionar um excesso quantitativamente conhecido de solução padrão de hidróxido de sódio 0,1N e, após eliminação ,por fervura, do  $NH_3$  formado, titular o excesso de NaOH com solução padronizada de ácido clorídrico 0,1N .

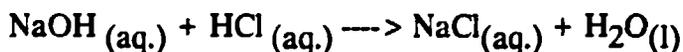
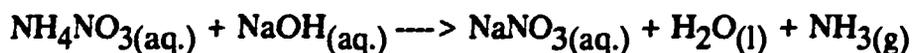
### Procedimento A.

Toma-se uma alíquota de 5mL da solução de filtrado, para um balão de 50mL, completa-se com água destilada, homogeniza-se e pipeta-se uma alíquota de

2mL para um erlenmeyer de 25mL. Adicionam-se exatamente 5mL de NaOH 0,1N e ferve-se a mistura,brandamente, até total despreendimento do NH<sub>3</sub>. Inicial-mente, se verifica pela ausência de odor amoniacal e, ao final, por meio de tiras de papel de tornassol.

Após resfriamento, adicionam-se 2 a 3 gotas de solução indicadora de fenolftaleína e titula-se com ácido clorídrico 0,1N até viragem do indicador.

As equações de correspondentes são :



Para se determinar a concentração real de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> no filtrado, calcula-se da seguinte forma:

a) o volume de NaOH que reagiu com o nitrato de amônio (primeira equação), é dado pela diferença entre o volume corrigido inicial de solução de NaOH, menos o volume corrigido de HCl gasto para titular o excesso de NaOH (segunda equação).

b) em seguida, utilizando-se o decimiliequivalente do NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, o volume de NaOH que reagiu na primeira equação e o volume da tomada inicial, calcula-se a concentração de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> na solução analisada.

#### Procedimento B.

O íon amônio também pode ser determinado diretamente. Neste caso, trata-se uma alíquota com excesso de NaOH e destila-se. A amônia liberada é quantitativamente absorvida em solução ácida , cujo excesso é titulado com NaOH padronizado, em presença de vermelho de metila.

#### Procedimento C.

Consiste em separar o íon amônio dos ânions presentes em solução, por meio de fixação destes em resina aniônica recolhendo-se o efluente em balão

volumétrico.

Toma-se uma alíquota da solução a ser determinada que contenha o equivalente a 15mg do íon amônio. dilui-se com água destilada a 5mL e percola-se a solução resultante em coluna de vidro (08 a 10 mm de diâmetro) contendo aproximadamente 10mL de resina aniônica.

Lava-se a coluna com água destilada, recolhendo-se a lavagem juntamente com o efluente em um balão volumétrico de 100mL. Percolam-se as soluções de carga e de lavagem com va-zão de aproximadamente 1 mL/min.

Toma-se uma alíquota deste efluente e dilui-se com água destilada, de maneira a se obter uma concentração de 50 microgramas de  $\text{NH}_4^+$  por mL.

A determinação do íon em questão é feita por cromatografia de íons, técnica esta descrita anteriormente no ítem IV.1.1.(sub-ítem C) deste trabalho.

#### **IV.1.13. DETERMINAÇÃO DE MICROQUANTIDADES DE TÓRIO EM URÂNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA. /18/,/26/,/48/**

Consiste em separar pequenas quantidades de tório na solução a ser analisada por meio de três precipitações sequenciais : coprecipitação com fluoreto de cálcio, precipitação do hidróxido de tório em presença de ferro e precipitação de iodato de tório.

O precipitado final é tratado com ácidos perclórico e clorídrico, em presença de cloridrato de hidroxilamina, para reduzir-se o ferro. Depois complexa-se o tório com "torina" (ácido 1,0-arsenofenilazo-2-naftol-3,6-dissulfônico), terminando-se com a determinação pelo método espectrofotométrico.

A determinação espectrofotométrica é realizada de acordo com o procedimento IPEN-QI-n<sup>o</sup> 050 (referência 48 desta dissertação).

## **IV.2. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS NAS UNIDADES-PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO.**

Foram estudadas três soluções da unidade de purificação de urânio :

- 1.Solução de alimentação da coluna de extração;
- 2.Solução efluente da coluna de extração (refugado);
- 3.Filtrado do diuranato de amônio (DUA).

Na unidade-piloto de purificação de tório foram estudadas duas soluções :

- 1.Solução de alimentação da coluna de extração;
- 2.Solução efluente da coluna (refugado).

Apresentam-se a seguir as análises realizadas (de acordo com os métodos já descritos no início deste capítulo) e a composição típica de cada solução.

### **IV.2.1. SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DE URÂNIO.**

#### **ANÁLISES :**

- . Densidade - por picnometria ;
- . Acidez livre - pelo método volumétrico (alcalimetria) ;
- . Concentração de urânio - pelo método volumétrico ;
- . Nitrato total - por troca iônica e posterior titulação.

#### **COMPOSIÇÃO TÍPICA DA SOLUÇÃO :**

- . Densidade (g/cm<sup>3</sup>)..... 1,470 a 1,480
- . HNO<sub>3</sub> livre (M)..... 0,7 a 1,5

- . Nitrato total ( $\text{NO}_3^-$ , M)..... 4,7 a 5,0
- . Nitrato de Urânio (gU/L)..... 270 a 300

#### **IV.2.2. SOLUÇÃO EFLUENTE DA COLUNA ( REFUGADO ).**

##### **ANÁLISES :**

- . Densidade - por picnometria ;
- . Acidez livre - pelo método volumétrico (alcalimetria) ;
- . Concentração de urânio - pelo método volumétrico ;
- . Nitrato total - por troca iônica e posterior titulação ;
- . Concentração de tório - por complexometria com EDTA e por voltametria ;
- . Presença de Rádio-226 - espectrometria gama com auxílio de um detetor GeLi.

##### **COMPOSIÇÃO TÍPICA DA SOLUÇÃO :**

- . Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )..... 1,105 a 1,110
- .  $\text{HNO}_3$  livre (M)..... 0,6 a 1,4
- . Nitrato total ( $\text{NO}_3^-$ , M)..... 3,0 a 3,5
- . Nitrato de Urânio (gU/L)..... 0,04 a 2,00

#### **IV.2.3. FILTRADO DO DIURANATO DE AMÔNIO ( DUA ).**

##### **ANÁLISES :**

- . Densidade - por picnometria ;
- . Alcalinidade - por volumetria (acidimetria) ;
- . Nitrato total - por troca iônica e posterior titulação ;
- . Concentração de urânio - por voltametria ;
- . Presença de Rádio-226 - espectrometria gama com auxílio de um detetor GeLi.

**COMPOSIÇÃO TÍPICA DA SOLUÇÃO :**

- . Densidade (g/cm<sup>3</sup>)..... 1,023 a 1,025
- . Alcalinidade (M)..... 0,017 a 0,060
- . Nitrato de amônio (g/L)..... 67 a 70
- . Urânio (mg/L)..... 02 a 10
- . Rádio-226 (pCi)..... < 1

**IV.2.4. SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DE TÓRIO.****ANÁLISES :**

- . Densidade - por picnometria ;
- . Acidez livre - por volumetria (alcalimetria) ;
- . Nitrato total - por troca iônica e posterior titulação ;
- . Concentração de Th + R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - por complexometria com EDTA.

**COMPOSIÇÃO TÍPICA DA SOLUÇÃO :**

- . Densidade (g/cm<sup>3</sup>)..... 1,450 a 1,700
- . HNO<sub>3</sub> livre (M)..... 0,8 a 1,2
- . Nitrato total (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M)..... 8,0 a 9,0
- . Nitrato de tório (gTh/L)..... 280 a 300

**IV.2.5. SOLUÇÃO EFLUENTE DA COLUNA ( REFUGADO ).****ANÁLISES :**

- . Densidade - por picnometria ;
- . Acidez livre - por volumetria (alcalimetria) ;

- . Nitrato total - por troca iônica e posterior titulação ;
- . Nitrato de (Th + T.R.) - gravimetria, e por complexometria com EDTA ;
- . Concentração de urânio - por voltametria ;
- . Concentração de ferro - por espectrofotometria ;
- . Concentração de chumbo - por voltametria ;
- . Presença de Rádio-226 - espectrometria gama com auxílio de um detetor GeLi.

#### COMPOSIÇÃO TÍPICA DA SOLUÇÃO :

- . Densidade (g/cm<sup>3</sup>)..... 1,120 a 1,144
- . HNO<sub>3</sub> livre (M)..... 0,3 a 1,0
- . Nitrato total (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M)..... 3,0 a 3,5
- . Nitrato de Th e T.R.  
(óxidos totais, g/L)..... 5,0 a 10,0
- . Urânio (mgU/L)..... < 0,50
- . Ferro (gFe/L)..... 3,0 a 6,0
- . Chumbo (gPb/L)..... 0,2 a 0,4
- . Radioatividade : .....A solução é debilmente radioativa contendo os descendentes naturais da família do tório, Rádio-228 (mesotório, com 6,7 anos de meia vida). Este é o contribuinte mais preocupante.

## **CAPÍTULO V**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

Neste capítulo, apresenta-se o desenvolvimento experimental utilizado no presente trabalho. Os dados coletados estão em tabelas e serão discutidos progressivamente em cada situação, afim de propiciar maior facilidade de interpretação dos resultados. Apresentam-se também a parte tecnológica e os equipamentos utilizados durante os estudos, bem como conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

#### **V.1. PLANO DE TRABALHO.**

. Estudo, em escala laboratorial, para o reaproveitamento de valores nas soluções efluentes geradas nas Unidades-Piloto de Purificação e Conversão dos Concentrados de Urânio e de Tório do IPEN-CNEN/SP.

. Recuperação do ácido nítrico livre e do ácido proveniente do tratamento dos nitratos (alcalinos e outros) da coluna de extração do nitrato de urânio com solventes orgânicos, bem como do reaproveitamento do urânio nelas contido. Igualmente, a recuperação de todo o ácido nítrico livre e a transformação em ácido nítrico dos nitratos solúveis na fase aquosa que deixa a coluna de extração na Unidade-Piloto de Purificação de Tório, e também a recuperação do tório e das terras raras nesta solução.

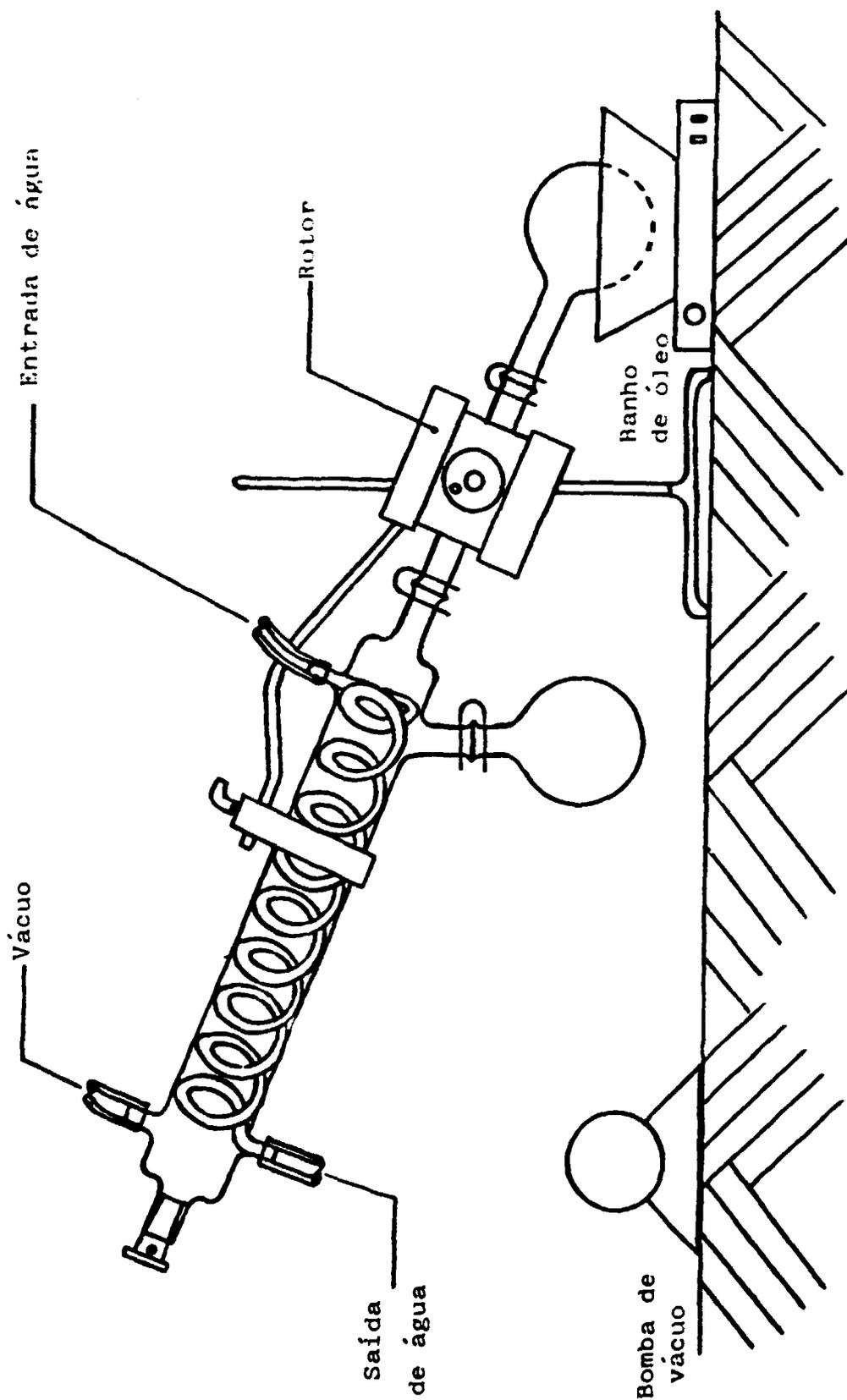
. Estudo do reaproveitamento do filtrado do diuranato de amônio nuclearmente puro, que se constitui de nitrato de amônio com baixo teor de urânio. Caracterização desta solução e adequação para uso como fertilizante.

. Estudo da redução da quantidade de rejeitos sólidos depositados e reciclo máximo de reagentes ao processo.

## **V.2. DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS.**

### **V.2.1. EQUIPAMENTO.**

Usou-se na parte experimental deste trabalho um evaporador rotatório a vácuo, modelo *IKA, Janke & Kunkel, GmbH & Co.-Kg* . Este aparelho, cujo esquema é apresentado a seguir, operou sob vácuo de  $2,0 \times 10^{-3}$  a  $2,5 \times 10^{-3}$  torr e à temperatura de 110 a 235°C (figura 12).



.FIGURA 12 : Esquema da Aparelhagem de Destilação.

## **V.2.2. DESTILAÇÃO E SEPARAÇÃO DO ÁCIDO NÍTRICO CONTIDO NOS REFUGADOS. /02/,/35/**

Utilizou-se em cada experimento um volume de solução de 500mL para o estudo da otimização do processo de destilação, determinando-se os volumes ideais das frações destiladas para a recuperação do ácido nítrico.

O ácido nítrico livre é facilmente destilado, porém existem nitratos alcalinos e de outros metais que também precisam ser retirados do refugado. Para isso, adicionou-se ácido sulfúrico à solução a ser destilada para que todo o nitrato de amônio, sódio ou metal em menor quantidade se liberasse na forma de ácido nítrico. Com a destilação total do ácido nítrico resta um resíduo constituído por sulfatos de sódio, urânio, tório e terras raras.

Fez-se um estudo para otimizar o consumo de ácido sulfúrico para o aproveitamento total do ácido nítrico.

Em todos os experimentos procurou-se caracterizar as frações destiladas e o resíduo deixado no balão de destilação, da maneira mais completa possível.

Fez-se o controle analítico das frações destiladas e do resíduo sulfúrico, usando-se os procedimentos descritos no CAPÍTULO IV. Analisaram-se os teores de urânio e tório nos refugados de cada unidade. Verificou-se também a presença de nitrato residual por espectrofotometria. Além desse controle, fez-se um estudo em separado para cada resíduo sulfúrico, estudando-se a possibilidade de reciclá-lo em alguma fase do processo global do ciclo do combustível.

### **V.2.2.1. PLANIFICAÇÃO DOS EXPERIMENTOS DE DESTILAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO.**

Conhecidas, nas diversas soluções aqui estudadas, as concentrações de ácido nítrico livre e de nitrato total, fez-se uma planificação experimental com a seguinte sistemática:

1. Destilação do ácido nítrico livre.

2. Destilação do ácido nítrico total após conversão por adição de ácido sulfúrico:

2.a. adição do ácido sulfúrico e destilação do ácido nítrico total.

2.b. destilação do ácido nítrico livre seguida da adição de ácido sulfúrico e nova destilação do ácido nítrico.

A planificação para o aproveitamento do ácido nítrico seguiu a classificação dos experimentos em cinco modelos de destilação :

#### **MODELO A.**

Ao efluente adiciona-se ácido sulfúrico e faz-se a destilação recolhendo-se dez frações.

#### **MODELO B.**

Ao efluente adiciona-se ácido sulfúrico e faz-se a destilação recolhendo-se apenas duas frações, a primeira com volume cerca de 1/3 menor e recuperação de cerca de 5% do ácido nítrico e a segunda com volume maior e recuperação de cerca de 95% de ácido nítrico.

#### **MODELO C.**

Como o modelo B, porém, a primeira fração agora cerca de duas vezes maior que a segunda e recuperação de cerca de 95% de ácido nítrico.

#### **MODELO D.**

Faz-se a primeira destilação, após a qual é adicionado o ácido sulfúrico, procedendo-se à destilação do ácido nítrico total, sendo o volume da primeira fração menor que o da segunda e recuperando apenas cerca de 3% do ácido nítrico, o qual é cerca de 97% na segunda fração.

#### **MODELO E.**

Como no modelo D, porém com a primeira fração destilada de maior

## **MODELO E.**

Como no modelo D, porém com a primeira fração destilada de maior volume que da segunda e recuperação de 5% de ácido nítrico, enquanto na segunda fração a recuperação alcança 95% em menor volume.

### **V.2.2.2. DESTILAÇÃO DO ÁCIDO NÍTRICO LIVRE.**

Fizeram-se os primeiros experimentos de destilação, em caráter exploratório, para se conhecer o comportamento das diversas soluções (refugados e alimentação) de urânio e tório.

Estudaram-se os parâmetros de imediato interesse: volume do destilado, temperatura média de destilação, tempo de destilação, concentração do ácido nítrico destilado, taxa de recuperação do ácido e massa do resíduo sólido.

Para 500 mL de refugado de urânio obteve-se repetitivamente um volume de destilado de cerca de 450mL e um resíduo sólido, também repetitivamente de cerca de 90g (TABELA: 01.A.). Com o equipamento usado (evaporador rotatório a vácuo) obteve-se uma vazão média, do destilado, de 9,5 mL/min. Em média conseguiu-se reaproveitar apenas 6% do ácido inicialmente presente (soma de  $\text{HNO}_3$  livre e nitratos), com concentração média de 0,17M em ácido nítrico.

Para o refugado de tório (TABELA: 01.B.) este modelo de destilação se repetiu, obtendo-se valores muito próximos àqueles obtidos para o refugado de urânio.

### **V.2.2.3. DESTILAÇÃO DO ÁCIDO NÍTRICO TOTAL.**

Como preconizara-se, a destilação do ácido nítrico livre levaria a volumes de destilados de baixa concentração, pois a maior contribuição era devida aos nitratos. Comprovou-se este fato pelos experimentos cujos resultados estão nas tabelas 01.A. e 01.B.

## REFUGADO DE UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA 01.A : Recuperação de HNO<sub>3</sub> sem adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

AMOSTRAS DE REFUGADO	VOLUME TOTAL DESTILADO (ml)	TEMPERATURA MÉDIA (°C)	TEMPO DE DESTILAÇÃO (min.)	MASSA TOTAL RESIDUAL (g)	Concentração Molar do DESTILADO	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO	
						n: de mols	Z
A.01.	445	141	47	90,8	0,17	0,076	4,7
A.02.	446	140	47	90,9	0,17	0,076	4,7
A.03.	449	140	47	92,4	0,18	0,082	5,0
A.04.	449	141	48	92,0	0,17	0,076	4,7
A.05.	449	140	47	92,2	0,18	0,082	4,4
A.06.	449	139	50	90,8	0,17	0,076	4,7
A.07.	447	140	47	92,2	0,17	0,076	4,7
A.08.	449	132	52	92,6	0,18	0,082	5,0
A.09.	450	139	55	92,4	0,18	0,082	5,0
A.10.	446	140	45	92,0	0,17	0,076	4,7

## REFUGADO DE UNIDADES-PILOTO DE TONIC

TABELA 01.10: Recuperação de PNC sem adição de H<sub>2</sub>O

AMOSTRAS DE REFUGADO SEC. N.º	VOLUME TOTAL DESTILADO (mL)	TEMPERATURA MÉDIA (°C)	TEMPO DE DESTILAÇÃO (min.)	MASSA TOTAL RESIDUAL (g)	Concentração Molar do DESTILADO	PNC RECUPERADO	
						n.º de mols	Z
B.01.	440	140	60	107,0	0,16	0,071	4,4
B.02.	440	130	60	107,0	0,16	0,071	4,4
B.03.	444	140	60	107,4	0,17	0,070	4,6
B.04.	440	140	60	107,0	0,16	0,071	4,4
B.05.	440	130	64	107,7	0,16	0,071	4,4
B.06.	445	130	65	108,1	0,17	0,070	4,7
B.07.	445	140	60	107,6	0,17	0,070	4,7
B.08.	440	130	60	108,9	0,16	0,071	4,6
B.09.	440	140	65	107,0	0,17	0,070	4,6
B.10.	440	140	60	107,6	0,16	0,071	4,4

Procurou-se, a seguir, destilar o ácido nítrico total, isto é, ácido livre mais o ácido obtido dos nitratos por liberação com ácido sulfúrico. Escolheu-se este ácido por razões: prática (menos volátil) e econômica (mais barato).

### **V.2.3. EFEITO DO VOLUME DAS FRAÇÕES DESTILADAS.**

Estudou-se a influência do volume da primeira fração na recuperação do ácido nítrico livre, afim de obter-se o melhor rendimento possível.

#### **MODELO A .**

Inicialmente fizeram-se destilações fracionadas, retirando-se amostras para análise a cada 50 mL, num total de dez frações. Como as soluções efluentes das colunas de extração de urânio e tório são muito semelhantes, devido ao fato de operarem sob o mesmo sistema, não foram observadas diferenças significativas em qualquer dos estudos para ambas as Unidades-Piloto. A evolução das destilações para este primeiro estudo encontra-se nas tabelas 02.A. e 02.B. (MODELO A de destilação).

O objetivo deste estudo foi determinar o volume ideal da primeira fração de modo a tornar o processo de destilação economicamente viável.

Na tabela 02.A. apresenta-se a destilação fracionada do refugado de urânio e na tabela 02.B., a destilação para o refugado de tório. Neste modelo de destilação, fez-se a adição de ácido sulfúrico no início, antes da destilação da primeira fração.

#### **MODELO B .**

No modelo B de destilação, utilizaram-se as mesmas condições do modelo A, porém recolhendo-se apenas duas frações. As tabelas 03.A. e 03.B., apresentam as destilações para os refugados de urânio e de tório, respectivamente.

#### **MODELO C .**

Neste modelo de destilação, tem-se o volume da primeira fração

maior que o volume da segunda, que pode ser observado nas tabelas 04.A. e 04.B., visando um melhor aproveitamento do refugado por meio de uma concentração da segunda fase. Na tabela 04.A. tem-se o modelo C de destilação para o refugado de urânio e na tabela 04.B. para o refugado de tório.

Embora a concentração molar de ácido nítrico recuperado ainda se apresente baixa, para ambas as frações, isto pode ser melhorado, pelo simples estudo da adição de ácido sulfúrico.

#### **V.2.4. EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.**

Como já foi citado anteriormente, a adição de ácido sulfúrico concentrado à solução de refugado a ser destilada é um recurso utilizado com a finalidade de deslocar o íon nitrato que se encontra em solução na forma de nitrato e não como ácido livre, para que estes possam ser destilados e reaproveitados, reciclando-os ao processo de purificação dos concentrados, na forma de reagente puro.

Aproveitando o estudo feito anteriormente para se determinar o volume ideal da primeira e segunda frações, descrito no ítem V.2.3., foram utilizadas apenas duas frações para os demais estudos necessários para a caracterização da destilação dos refugados das Unidades-Piloto de Urânio e de Tório.

#### **MODELO D .**

No modelo D de destilação, fizeram-se experimentos adicionando o ácido sulfúrico após a primeira fração ter sido recolhida. O volume da primeira fração destilada, neste modelo, foi menor que o volume da segunda fração. Nas tabelas 05.A. e 05.B., encontram-se os modelos de destilação para os refugados de urânio e de tório, respectivamente.

## REFUGAÇÃO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA 02.A. Modelo A de Destilação.

FRACAO	VOLUME (mL)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min.)	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentração (M)	numero de mols	%
01	50	105	05	0.12	0.004	0.5
02	50	125	08	0.09	0.004	0.3
03	50	127	15	0.11	0.005	0.4
04	100	125	30	0.21	0.021	1.5
05	61	125	15	0.15	0.024	2.0
06	50	175	15	1.67	0.083	7.0
07	91	151	08	4.04	0.295	33.5
08	107	100	15	5.67	0.607	51.5
09	37	200	55	0.76	0.029	2.4
10*	21	200	20	0.07	<u>0.006</u> 1.179	0.5

- . Volume inicial : 500 mL do refugado;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 100 mL ( adicionados antes da destilação );
- . Nitrato no residuo sulfurico : < 50 mg;
- . Volume de agua adicionado na fracao 10\* : 200 mL;
- . HNO<sub>3</sub> total recuperado : 1.353 mols/l de refugado.

## REFUGADO DE UNIDADE-FRATO DE TORIO

TABELA 82.B. : Modelo A de Destilacao.

FRACAO	VOLUME (mL)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min.)	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentracao (N)	numero de mols	%
01	50	100	08	0,14	0,007	0,5
02	50	105	08	0,10	0,005	0,4
03	50	100	15	0,12	0,006	0,4
04	50	100	35	0,40	0,024	1,6
05	50	100	10	0,50	0,025	1,1
06	80	100	17	1,20	0,060	7,0
07	100	210	12	4,50	0,450	30,5
08	90	300	10	7,50	0,750	51,4
09	50	200	50	0,57	0,028	2,0
10*	70	200	15	0,09	<u>0,007</u> 1,361	0,5

. Volume inicial : 500 mL do refugado;

. Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 100 mL ( adicionados antes da destilacao );

. Nitrato no residuo sulfurico : 1,50 g;

. Volume de agua adicionado na fracao 10\* : 200 mL;

. HNO<sub>3</sub> total recuperado : 8,780 mols/L de refugado.

REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URANIO

TABELA B3.A : Modelo B de Destilacao.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA ( °C )	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentracao ( N )	Numero de mols	%
01	110	175	15	0.45	0.051	3.5
02	380	230	45	3.28	<u>1.246</u> 1.297	96.5

- . Volume inicial : 500 mL de refugado.
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 100 mL (adicionados antes da destilacao);
- . Nitrato no residuo sulfurico : < 50 mg.
- . HNO<sub>3</sub> total recuperado : 1.600 mols/L de refugado.

REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TORIO

TABELA B3.B : Modelo B de Destilacao.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA ( °C )	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentracao ( N )	Numero de mols	%
01	120	150	30	0.47	0.053	3.7
02	387	210	90	3.77	<u>1.459</u> 1.515	96.3

- . Volume inicial : 500 mL de refugado.
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 100 mL (adicionados antes da destilacao);
- . Nitrato no residuo sulfurico : < 50 mg.
- . HNO<sub>3</sub> total recuperado : 3.030 mols/L de refugado.

REFUGADO DE UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA 04.A : Modelo C de Destilação.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA (°C)	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentração ( N )	Numero de mols	%
01	340	130	30	3,67	1,243	96,1
02	166	135	26	0,30	<u>0,056</u> 1,298	3,9

- . Volume inicial : 500 mL de refugado ;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50 mL (adicionados antes da destilação) ;
- . Nitrato no residuo sulfurico : isento ;
- . HNO<sub>3</sub> total recuperado : 2,366 mols/L de refugado.

REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO

TABELA 04.B : Modelo C de Destilação.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA (°C)	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentração ( N )	Numero de mols	%
01	350	118	82	4,13	1,443	96,2
02	145	132	60	0,39	<u>0,057</u> 1,495	3,8

- . Volume inicial : 500 mL de refugado ;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 40 mL (adicionados antes da destilação) ;
- . Nitrato no residuo sulfurico : isento ;
- . HNO<sub>3</sub> total recuperado : 3,028 mols/L de refugado.

REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA 05.A : Modelo P de Destilação.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA (°C)	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentração ( N )	Numero de mols	%
01	115	170	35	0,30	0,028	2,7
02	380	210	65	0,59	<u>1,363</u> 1,367	97,3

- . Volume inicial : 500 mL de refugado;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50 mL adicionados após a primeira fração;
- . Nitrato no resíduo sulfúrico : 50mg;
- . HNO<sub>3</sub> total recuperado : 1,800 mols/L de refugado.

REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO

TABELA 05.B : Modelo D de Destilação.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA (°C)	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentração ( N )	Numero de mols	%
01	115	135	30	0,34	0,040	2,9
02	370	137	60	0,70	<u>1,376</u> 1,416	97,1

- . Volume inicial : 500 mL de refugado ;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50 mL (adicionados após a primeira fração);
- . Nitrato no resíduo sulfúrico : < 50 mg;
- . HNO<sub>3</sub> total recuperado : 2,860 mols/L de refugado.

REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA 06.A : Modelo E de Destilação.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA (°C)	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentração ( N )	Numero de mois	%
01	370	140	30	0.16	0.067	5.0
02	136	138	25	16.19	<u>1.354</u> 1.351	95.0

- . Volume inicial : 500 mL de refugado;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50 mL (adicionados após a primeira fracção);
- . Nitrato no resíduo sulfúrico : isento;
- . HNO<sub>3</sub> total recuperado : 3.714 mois/L de refugado.

REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO

TABELA 06.B : Modelo E de Destilação.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA (°C)	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO		
				Concentração ( N )	Numero de mois	%
01	385	120	70	0.17	0.065	4.5
02	117	130	140	11.91	<u>1.393</u> 1.458	95.5

- . Volume inicial : 500 mL de refugado;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50 mL (adicionados após a primeira fracção);
- . Nitrato no resíduo sulfúrico : isento;
- . HNO<sub>3</sub> total recuperado : 2.915 mois/L de refugado.

### **MODELO E .**

Neste modelo, semelhante ao modelo D, adicionou-se o ácido sulfúrico após a primeira fração ter sido recolhida. Porém, o volume da primeira fração destilada foi maior que o da segunda fração, comprovando ser o procedimento ideal para o processo de destilação, o que pode ser observado nas tabelas 06.A. e 06.B.

A tabela 06.A. apresenta o modelo E de destilação para o refugado de urânio e a tabela 06.B. para o refugado de tório.

Com os resultados obtidos nos modelos A , B , C , D e E (tabelas 02 , 03 , 04 , 05 e 06 ), comparados com os dados colhidos nas tabelas 01.A. e 01.B., pode-se observar a necessidade do uso deste recurso (adição de  $H_2SO_4$ ) para a otimização do processo de recuperação do ácido nítrico e dos nitratos presentes nos refugados por destilação.

Conclui-se,então, que sem a adição de ácido sulfúrico ao sistema de destilação implica em grande perda na recuperação do ácido nítrico, pois a maior concentração deste encontra-se na forma de nitratos.

Observou-se, também, que a adição de ácido sulfúrico antes do início da destilação implica em concentração menor em ambas as frações, fato este que torna o processo de recuperação do ácido nítrico para reciclo deste à purificação do concentrado por extração, economicamente inviável.

Comprovou-se com este estudo, que a destilação de uma maior fração do refugado inicialmente sem a adição do ácido sulfúrico, resultaria uma água levemente acidulada (com baixa concentração em  $HNO_3$ ) que pode ser reciclada ao processo como água de lavagem, o que acarretaria em maior rendimento do processo, obtendo-se uma segunda fração com maior concentração. Esta segunda fração seria realmente mais útil ao processo, devido à sua alta concentração, na fase de dissolução do concentrado, o que pode ser observado nos dados das tabelas 06.A. e 06.B. A reprodutibilidade destes estudos pode ser comprovada mais à frente, no ítem V.4 (RESULTADOS E DISCUSSÃO), onde têm-se os resultados de várias destilações para

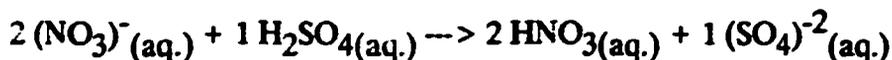
cada refugado, afim de se poder fazer uma estatística para cada Unidade-Piloto estudada.

#### V.2.4.1. Efeito do volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adicionado.

Para este estudo, torna-se necessária a determinação da quantidade estequiométrica de ácido sulfúrico para que se desloque todo o nitrato presente em solução /16/.

Considerando-se os 500mL utilizados em cada uma das destilações realizadas, e, levando em conta um teor máximo de 3,5M em nitrato total, tem-se um valor máximo de 1,75mols de nitrato neste volume.

No refugado, que é constituído principalmente de ácido nítrico livre e outros nitratos, como já foi citado anteriormente, com a adição de ácido sulfúrico, libera por deslocamento o nitrato ligado a outros fons (que não o H<sup>+</sup>) de acordo com a seguinte reação :



Este HNO<sub>3</sub> resultante do deslocamento é destilado juntamente com o HNO<sub>3</sub> livre originalmente existente no refugado. Porém, para efeito de cálculo, considerar-se-á todo o ácido nítrico a ser destilado na forma de nitrato. Desta forma temos que 1mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> equivalem a 2mols de HNO<sub>3</sub> liberados por deslocamento, ou seja, para cada 2mols do íon nitrato a ser deslocado é necessário 1mol de ácido sulfúrico.

Então, para deslocar os 1,75mols de nitrato total existentes no refugado, são necessários 0,875mols de ácido sulfúrico, considerando-se que todo o nitrato existente esteja realmente na forma de sal, o que se sabe é irreal, pois há cerca de 1 mol de HNO<sub>3</sub> livre por litro de refugado. Logo, este cálculo estequimétrico já inclui um pequeno excesso como margem de segurança.

Cálculo para a adição de  $H_2SO_4$ . /16/

Considerou-se para o cálculo um ácido sulfúrico concentrado p.a. com 97% em massa e densidade  $1.82g/cm^3$ . Com estes valores calculou-se que são necessários 48,61 mL de ácido sulfúrico concentrado para a destilação do ácido nítrico ( $HNO_3$  + nitratos) contido em 500 mL de refugado de urânio ou de tório.

Pelas tabelas 02.A., 02.B., 03.A. e 03.B., pode-se observar que um volume maior de ácido sulfúrico concentrado adicionado à destilação não causa aumento algum na quantidade de ácido nítrico recuperado.

**V.2.5. EFEITO DA PRESENÇA DE RÁDIO-226.**

/3 ;12;24;25;30;31;57;58;61;62;63/

O outro efluente líquido de maior importância no ciclo de purificação do urânio é o filtrado do diuranato de amônio, o qual não apresenta maiores dificuldades. Seu nível de radioatividade é muito baixo e a concentração de urânio também, permitindo seja o mesmo usado para fins agrícolas, como fertilizantes, dependendo apenas de uma concentração. Neste rejeito, a preocupação maior seria a presença de Rádio-226 (1600 anos de meia-vida), mas praticamente este radioisótopo natural está ausente, tendo sido removido durante o tratamento da lixívia sulfúrica para a obtenção do concentrado na forma de diuranato de amônio, isto é, o rádio é confinado na própria usina de produção do concentrado.

No filtrado de diuranato de amônio nuclearmente puro, obtido após a purificação do concentrado de urânio por extração com solventes, como já descrito anteriormente, a atividade específica é menor que o limite de detecção de  $1pCi/L$  de solução.

Na prática, fizeram-se determinações por espectrometria gama para a verificação de Rádio-226 e Rádio-228, com auxílio de um detetor  $GeLi$  /4 ; 17/, de acordo com o procedimento citado no sub-ítem IV.1.9. do capítulo IV (CONTROLE

ANALÍTICO), nas soluções efluentes das colunas de extração das unidades de Urânio e Tório e no filtrado do diuranato de amônio. Não se detectou em qualquer das soluções a presença destes radioisótopos.

Se, por motivo alheio às condições normais do procedimento, as soluções efluentes apresentarem estes radioisótopos, eles poderão ser separados, antes da destilação, por meio de coprecipitação com sulfato de bário. Pela destilação do ácido nítrico os radioisótopos em questão permaneceriam no resíduo sulfúrico.

Fizeram-se determinações destes radioisótopos nos resíduos sulfúricos e nos destilados de cada solução, não se constatando a presença dos mesmos.

### **V.3. REAPROVEITAMENTO DE VALORES NOS REFUGADOS E NO FILTRADO DE DUA.**

Os refugados das colunas de extração das unidades de purificação de urânio e tório, são os principais efluentes a serem considerados para a recuperação dos valores neles contidos. Após destilação na presença de ácido sulfúrico, os resíduos agora na forma de sulfatos, poderão retornar à lixiviação do minério de urânio. Este assunto será tratado adiante no sub-ítem V.3.4.

Este trabalho, em escala laboratorial, visa o desenvolvimento de um processo químico para o aproveitamento dos valores nos efluentes da primeira parte do ciclo do combustível nuclear. Os resultados deverão ser transferidos para as Unidades-Piloto e mais tarde para as unidades industriais. Cada vez mais exige-se melhor gerenciamento para reduzir a produção de rejeitos, diminuir a quantidade de resíduo a ser depositado e tornar máxima a reciclagem de materiais e reagentes, caso típico dos efluentes líquidos das unidades em questão.

### **V.3.1. RECUPERAÇÃO DO HNO<sub>3</sub> NA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO. /35/**

Desde a purificação do concentrado de urânio até a produção de UO<sub>3</sub>, o efluente líquido de maior importância é o refugado da coluna de extração, no qual deverá ser recuperado todo o ácido nítrico livre e transformados os nitratos em ácido nítrico com uso de ácido sulfúrico, retornando os sulfatos ao próprio processo de tratamento do minério de urânio. Ficando assim, virtualmente eliminado o resíduo da coluna de extração de urânio.

Pelos dados obtidos, no modelo de destilação onde foram alcançados os melhores resultados (TABELA 06.A.), demonstrou-se que a recuperação do ácido nítrico do refugado é virtualmente completa. Demonstrou-se que é possível recuperar aproximadamente 185 gramas de ácido nítrico de concentração 10 a 11 molar em cada litro de refugado destilado às custas de menos que 100mL de ácido sulfúrico concentrado.

### **V.3.2. RECUPERAÇÃO DO HNO<sub>3</sub> NA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO. /35/**

Nesta Unidade-Piloto, o refugado da coluna de extração contém ácido nítrico livre, nitratos alcalinos e nitrato de tório em pequena quantidade e nitratos de terras raras.

Da mesma maneira que no caso do refugado da Unidade-Piloto de Urânio, o objetivo principal é aproveitar todo o ácido nítrico livre e transformar os nitratos em ácido nítrico livre afim de destilá-lo, além de reciclar o tório residual e reaproveitar as terras raras que se concentram neste refugado.

Pelos dados observados no modelo E de destilação (TABELA 06.B.), onde foram obtidos os melhores resultados para este refugado constatou-se que a recuperação do ácido nítrico é virtualmente completa. Recuperaram-se 190 gramas de ácido nítrico na concentração de 11 a 12 M, por litro de refugado, com apenas 10% em volume de ácido sulfúrico concentrado.

volume de ácido sulfúrico concentrado.

### **V.3.3. REAPROVEITAMENTO DO FILTRADO DO DIURANATO DE AMÔNIO.**

O filtrado do diuranato de amônio representa uma solução de nitrato de amônio de elevada pureza, como já citado anteriormente, contendo uma concentração muito baixa de urânio e virtualmente sem outros contaminantes radioativos, especialmente rádio, que se comprovou estar abaixo de  $1\text{pCi/L}$ , limite este permitido para os fins a que se pretende. Este radioisótopo, presente no minério, é removido durante a extração do urânio para produção do yellowcake.

Este líquido proveniente da filtração do diuranato de amônio não apresenta grande dificuldade para o seu aproveitamento, apenas uma simples evaporação para se atingir uma concentração de aproximadamente 200g de nitrato de amônio por litro ou então cristalizá-lo, permitindo que o mesmo seja usado para fins agrícolas como fertilizante /38/.

Pelos dados observados na TABELA 07., pode-se recuperar 700 gramas de nitrato de amônio para cada quilo de urânio purificado.

FILTRO DO DISSOLUTO DE AMONIO

TABELA 07 : Modelo de Destilacao.

			PH NO RECUPERADO 4 3	
VOLUME DESTILADO (mL)	TEMPERATURA ( °C )	TEMPO ( min. )	Massa ( g )	Concentracao ( g/L )
485	138	132	33,4	954,3

- . Volume inicial : 500 mL de filtrado;
- . pH do filtrado : 9,0;
- . Volume de agua utilizado para remocao do residuo : 20mL;
- . Volume total do residuo : 50mL (sendo 15mL a parte solida e o restante solucao);

### V.3.4. RESÍDUO SULFÚRICO.

O resíduo sulfúrico resultante da destilação dos refugados das Unidades-Piloto de Urânio e de Tório são formados principalmente por sulfatos de urânio, terras raras, tório e sódio.

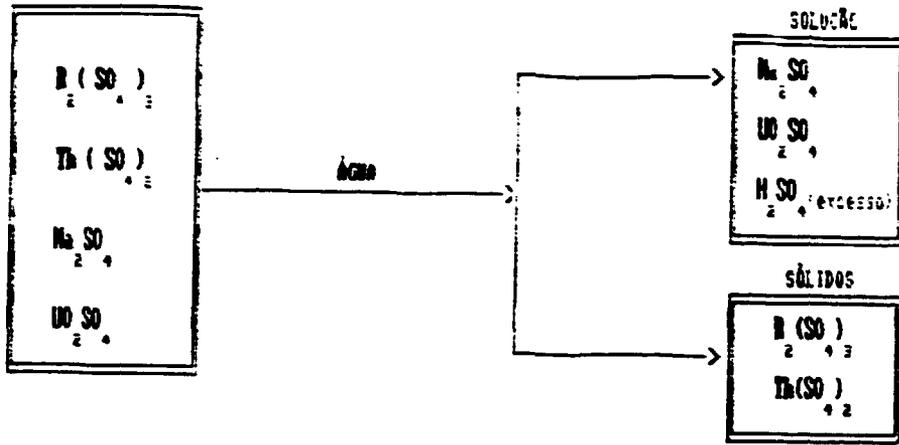
Os sulfatos de sódio e de urânio são facilmente dissolvidos com pequeno volume de água, porém os demais sulfatos são pouco solúveis nestas condições. Então, ao se adicionar água ao resíduo sulfúrico tem-se um fracionamento de acordo com o esquema seguinte.

No caso do refugado proveniente da Unidade-Piloto de Urânio pode-se adicionar uma pequena quantidade de água, apenas o suficiente para redissolver seletivamente o sulfato de urânio ou então dissolvê-lo quase totalmente e reciclá-lo à usina de concentrado de urânio para lixiviar o minério. Para esta unidade, como pode ser observado na TABELA 08.A., a massa total do resíduo sulfúrico, em média 276g, corresponde a um litro de refugado ou a 270g de urânio purificado, significando uma relação mássica de 1:1 para o urânio.

O resíduo sulfúrico para a Unidade-Piloto de Tório é constituído de sulfatos de tório, terras raras e outras impurezas. Também pode ser removido com auxílio de pouca água, embalado e armazenado (dependendo da decisão de se aproveitar mais tarde o tório e as terras raras) ou então depositado definitivamente em sítio especial.

Os dados obtidos para este resíduo podem ser observados na TABELA 08.B.

Após a separação da parte solúvel do resíduo sulfúrico por filtração, seca-se o resíduo, obtendo-se assim sua massa correspondente. Esses dados encontram-se nas tabelas 08.A. e 08.B.



. FIGURA 13 : Esquema de Fracionamento do Resíduo Sulfúrico.

REFUGADOS DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA 08.A : Tratamento dos Resíduos Sulfúricos.

MODELOS DE DESTILAÇÃO (500ml. de refugado)	no de mols de HNO <sub>3</sub> recuperado	Massa total de Resíduo Úmido ( g )	Massa do Resíduo Seco ( g )	Volume do Resíduo Úmido ( ml )	Volume do Filtrado Residual ( ml )
MODELO A TABELA 02.A	1,179	207,4	84,9	30	263
MODELO B TABELA 03.A	1,297	219,1	102,7	34	143
MODELO C TABELA 04.A	1,298	128,2	102,8	34	80
MODELO D TABELA 05.A	1,387	187,0	116,1	42	83
MODELO E TABELA 06.A	1,351	133,4	110,7	37	93

REFUGADOS DA UNIDADE-PILOTO DE TORIO

TABELA 02.B : Tratamento dos Resíduos Sulfúricos.

MODELOS DE DESTILAÇÃO	no de mols de HNO <sub>3</sub> recuperado	Massa total do Resíduo Úmido ( g )	Massa do Resíduo Seco ( g )	Volume do Resíduo Úmido ( mL )	Volume do Filtrado Residual ( mL )
MODELO A TABELA 02.B	1.361	224,6	111,4	52	265
MODELO B TABELA 03.B	1.515	239,7	134,3	62	301
MODELO C TABELA 04.B	1.499	147,1	131,9	63	61
MODELO D TABELA 05.B	1.411	135,0	119,6	56	74
MODELO E TABELA 06.B	1.456	140,1	125,8	56	60

#### **V.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

Para que os dados coletados relativos ao processo de destilação como um meio de reaproveitamento dos valores contidos nos efluentes das Unidades-Piloto de Urânio e de Tório do IPEN-CNEN/SP fossem confiáveis, realizaram-se várias análises de cada um deles após cuidadosamente estudadas as condições ideais de trabalho.

##### **Amostragem.**

Afim de se coletar dados para a avaliação estatística sobre o reaproveitamento dos valores contidos nos efluentes líquidos, colheram-se amostras das soluções de ambas as unidades, duas vezes por semana.

A) Na Unidade-Piloto de Urânio retiraram-se amostras de três tipos de solução:

1. solução de alimentação da coluna de extração;
2. solução efluente da coluna de extração (refugado);
3. filtrado do diuranato de amônio puro.

B) Na Unidade-Piloto de Tório retiraram-se amostras de dois tipos de solução:

1. solução de alimentação da coluna de extração;
2. solução efluente da coluna (refugado).

Colheram-se as amostras de uma mesma batelada, as quais foram devidamente codificadas e datadas para que fosse possível o balanço de massa ao final de cada experimento.

Nas soluções de alimentação da unidade de urânio, fizeram-se análises de acidez livre, densidade, concentração total de urânio e de nitrato total. Submeteu-se cada amostra à destilação pelo mesmo processo dos refugados, procurando-

se caracterizar as frações do destilado e o resíduo sulfúrico. Os resultados das análises encontram-se na TABELA.09.A. e a evolução da destilação pode ser observada na TABELA.12.A.

Para as soluções de alimentação da unidade de tório, além das análises e procedimento de destilação já citados acima, realizaram-se as análises da concentração total de terras raras, chumbo, ferro, tório e o registro do espectro gama. Na TABELA.09.B., encontram-se os resultados das análises e na TABELA. 12.B. observa-se a evolução do processo de destilação.

Nos refugados das unidades de urânio e de tório, fizeram-se as determinações de acidez livre, densidade, urânio, nitrato total, identificação de Rádio-226, concentração de tório, amônio,  $P_2O_5$  e  $SiO_2$ , ferro e terras raras. Os resultados encontram-se na TABELA.10.A. (urânio) e TABELA.10.B. (tório).

No filtrado do DUA fizeram-se análises de densidade, alcalinidade total, pH, urânio e nitrato total. Os resultados encontram-se na TABELA.11.

UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA 09.A : ANÁLISES DAS SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA DE EXTRAÇÃO.

SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	ACIDEZ LIVRE HNO <sub>3</sub> (N)	URÂNIO (g/L)	NITRATO TOTAL (N)	Presença de <sup>226</sup> Ra e <sup>228</sup> Ra (pCi/L)
A.a.01	1,473	0,86	300	3,27	< 1
A.a.02	1,471	0,89	299	3,93	< 1
A.a.03	1,470	0,79	315	4,01	< 1
A.a.04	1,476	0,80	313	3,93	< 1
A.a.05	1,473	0,85	299	3,94	< 1

UNIDADE-PILOTO DE TORIO

TABELA 09.B : ANÁLISES DAS SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA DE EXTRAÇÃO.

SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	ACIDEZ LIVRE NO <sub>3</sub> (H)	TÓRIO (g ThO <sub>2</sub> /L)	NITRATO TOTAL (H)	Presença de <sup>226</sup> Ra e <sup>228</sup> Ra (pCi/L)
B.b.01	1,475	1,16	328	7,53	< 1
B.b.02	1,502	1,09	354	7,92	< 1
B.b.03	1,640	1,94	355	8,78	< 1
B.b.04	1,400	1,15	322	7,40	< 1
B.b.05	1,508	1,33	340	7,95	< 1

UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA 10.A : ANÁLISES DAS SOLUÇÕES EFLUENTES DA COLUNA DE EXTRAÇÃO (REFUGADOS).

SOLUÇÕES EFLUENTES (REFUGADOS)	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	ACIDEZ LÍQUIDA HNO <sub>3</sub> (N)	URÂNIO (mg/L)	NITRATO TOTAL (N)	Presença de <sup>226</sup> Ra e <sup>228</sup> Ra (pCi/L)	Codificação das Amostras Destiladas
A-1.01	1,105	0,79	48,0	3,069	< 1	A-1.01 e A-1.02
A-1.02	1,106	0,82	60,7	3,022	< 1	A-1.03 e A-1.04
A-1.03	1,105	0,73	25,3	2,965	< 1	A-1.07 e A-1.10
A-1.04	1,107	0,87	76,0	2,930	< 1	A-1.04 e A-1.05
A-1.05	1,106	0,97	86,5	2,816	< 1	A-1.06 e A-1.09

UNIDADE-PILOTO DE TORIO

TABELA 20.3 : ANÁLISES DAS SOLUÇÕES EFLUENTES DA COLUNA DE EXTRAÇÃO (REFUGADOS).

SOLUÇÕES EFLUENTES (REFUGADOS)	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	ACIDEZ LIVRE NO <sub>3</sub> (N)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	NITRATO TOTAL (N)	CÁBICO (g/L)	FERRO (mg/L)	PRESENCIA de <sup>226</sup> Ra <sup>228</sup> Ra	Codificação das Amostras Destiladas
B-1.01	1,121	0,97	3,06	3,109	0,370	5,70	< 1 pCi/L	B-1.02 e B-1.03
B-1.02	1,120	0,90	5,20	3,043	0,266	5,62	< 1 pCi/L	B-1.01 e B-1.04
B-1.03	1,125	0,96	8,51	3,037	0,420	3,85	< 1 pCi/L	B-1.06 e B-1.09
B-1.04	1,120	0,95	5,50	2,975	0,211	3,40	< 1 pCi/L	B-1.05 e B-1.08
B-1.05	1,125	1,05	6,18	2,760	0,210	4,66	< 1 pCi/L	B-1.07 e B-1.10

UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA.11. : ANÁLISES DOS FILTRADOS DO BIURANATO DE AMÔNIO ( BUA ).

FILTRADOS DO B U A	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	ALCALINIDADE ( N )	URÂNIO (mg/L)	NITRATO de AMÔNIO (g/L)	Presença de <sup>226</sup> Ra e <sup>228</sup> Ra (pCi/L)	Codificação das Amostras Destiladas
A.F.01	1,027	0,062	10,0	73,4	< 1	F-1.01 e F-1.02
A.F.02	1,025	0,040	9,5	72,5	< 1	F-1.03 e F-1.04
A.F.03	1,025	0,046	12,6	69,0	< 1	F-1.05 e F-1.06
A.F.04	1,024	0,030	8,4	72,2	< 1	F-1.07 e F-1.08
A.F.05	1,023	0,037	5,0	70,4	< 1	F-1.09 e F-1.10

SOLUCAO DE ALIMENTACAO DA UNIDADE-PILOTO DE URANIO

TABELA 12.A : Modelo de Destilacao.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA (°C)	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO	
				Concentracao ( N )	Numero de mols
01	200	140	31	0,024	0,0048
02	58	138	42	15,91	<u>0,9228</u> 0,9276

- . Volume inicial : 250 mL de solucao de alimentacao da coluna de extracao ;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 30 mL (adicionados apos a destilacao da primeira fracao) ;
- . Teste de nitrato no residuo sulfurico : < 100 mg/L de refugado ;
- . Concentracao de HNO<sub>3</sub> total recuperado : 3,710 mols/L de solucao ;
- . Massa do residuo : 86,5g ;
- . Volume de agua para remover o residuo : 15mL.

SOLUCAO DE ALIMENTACAO DA UNIDADE-PILOTO DE TORIO

TABELA 12.B : Modelo de Destilacao.

FRACAO	VOLUME ( mL )	TEMPERATURA (°C)	TEMPO ( min. )	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO	
				Concentracao ( N )	Numero de mols
01	210	140	85	0,29	0,0613
02	73	138	110	18,95	<u>1,3833</u> 1,4446

- . Volume inicial : 250 mL de solucao de alimentacao da coluna de extracao ;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 30 mL (adicionados apos a destilacao da primeira fracao) ;
- . Teste de nitrato no residuo sulfurico : < 100 mg/L de refugado ;
- . Concentracao de HNO<sub>3</sub> total recuperado : 5,778 mols/L de solucao ;
- . Massa do residuo sulfurico : 85,3g ;
- . Volume de agua para remover o residuo : 15mL.

#### **V.4.1. REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO.**

Demonstrou-se com este trabalho que a recuperação do ácido nítrico no refugado da coluna de extração é virtualmente completa.

Pelos dados dos modelos de destilação (item V.2.2., DESTILAÇÃO E SEPARAÇÃO DO ÁCIDO NÍTRICO CONTIDO NOS REFUGADOS e V.3., REAPROVEITAMENTO DE VALORES NOS REFUGADOS E NO FILTRADO DE DUA) observou-se o melhor procedimento para a destilação do ácido nítrico e transformação dos nitratos contidos no refugado. Recomenda-se a destilação de uma fração maior no início (aproximadamente 75% do total) e uma segunda fração, bem menor, com adição de ácido sulfúrico concentrado para o deslocamento dos nitratos, os quais são responsáveis por cerca de 95% do total de ácido nítrico destilado (TABELA.01.A.).

Comparando-se os dados da TABELA.04.A. (modelo C), com a adição de ácido sulfúrico feita antes da destilação, aos da TABELA.06.A. (modelo E), com adição feita após a destilação da primeira fração, verificar-se que o modelo C é inviável.

Interessante é comparar os dados apresentados na TABELA.05.A. (modelo D), onde o volume da primeira fração menor que o da segunda, com os da TABELA.06.A. (modelo E) no qual a segunda fração é menor, porém com a vantagem de concentração bem mais elevada em ácido nítrico. Conclui-se assim que o modelo E é o mais adequado aos objetivos perseguidos nesta dissertação.

Constatou-se a reprodutibilidade do processo de destilação, fazendo-se várias destilações de amostras dos refugados de acordo com o modelo E. Os resultados encontram-se na TABELA.13.A.

## REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE URÂNIO

TABELA 13.A : REPRODUTIBILIDADE DO PROCESSO DE REAPROVEITAMENTO DE VALORES NO EFLUENTE.

AMOSTRAS DO REFUGADO	VOLUME DESTILADO (mL)	VOLUME DA 1ª FRAÇÃO (mL)	VOLUME DA 2ª FRAÇÃO (mL)	MASSA TOTAL RESIDUAL (g)	Concentração Molar da 2ª fração	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO	
						no de mols	%
A-1.01	500	370	130	142,1	10,73	1,454	94,7
A-1.02	503	400	103	146,0	13,65	1,478	96,3
A-1.03	501	411	90	142,1	15,20	1,438	95,2
A-1.04	498	407	91	136,6	14,38	1,396	95,8
A-1.05	503	356	147	137,0	9,23	1,401	95,6
A-1.06	505	375	130	130,5	10,02	1,335	94,7
A-1.07	497	408	89	137,1	15,57	1,402	95,3
A-1.08	486	362	124	141,0	10,95	1,442	98,7
A-1.09	503	372	131	132,0	8,93	1,355	96,1
A-1.10	499	399	100	145,0	14,06	1,431	96,9

- . Volume inicial : 500 mL de refugado ;
- . Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50 mL (adicionados apos a destilacao da primeira fracao);
- . Volume de agua utilizada para remover o residuo sulfurico : 70 mL ;
- . A % de HNO<sub>3</sub> recuperado foi calculada sobre o total de nitrato existente nas solucoes iniciais, relatadas na TABELA 09.A.

#### **V.4.2. REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TÓRIO.**

De composição semelhante e comportamento igual, o refugado da coluna de extração da unidade de purificação de tório pode ser analisado da mesma forma que o refugado da unidade de urânio.

Pelos dados da TABELA.01.B., observa-se que a destilação dos refugados sem a adição de ácido sulfúrico para deslocar os nitratos na solução (mais de 95% do total), leva a destilados de baixa concentração em  $\text{HNO}_3$  e deixa de aproveitar os nitratos. Conclui-se então, que a adição de ácido sulfúrico é imperativa.

Pela comparação dos dados nas tabelas 04.B. e 06.B., com adição de ácido sulfúrico feita, respectivamente, antes e depois da destilação da primeira fração, pode-se verificar a inviabilidade da adição do ácido antes da destilação.

Finalmente, verifica-se que o modelo E de destilação (TABELA.06.B.) é o mais apropriado também para o refugado desta unidade. Basta comparar estes dados com os dados com os da TABELA.05.B. (modelo D), onde o volume da primeira fração é menor que o da segunda e nesta a concentração do ácido nítrico é menor do que na fração correspondente do modelo E (TABELA 06.B.).

Fizeram-se várias destilações de amostras de refugado de tório, seguindo o modelo E (TABELA 06.B), para se constatar a reprodutibilidade do processo de destilação. Os resultados destas destilações encontram-se na TABELA.13.B.

## REFUGADO DA UNIDADE-PILOTO DE TORIO

TABELA 13.B : REPRODUTIBILIDADE DO PROCESSO DE REAPROVEITAMENTO DE VALORES NO EFLUENTE.

AMOSTRAS DO REFUGADO	VOLUME DESTILADO (mL)	VOLUME DA 1ª FRAÇÃO (mL)	VOLUME DA 2ª FRAÇÃO (mL)	MASSA TOTAL RESIDUAL (g)	Concentração Molar da 2ª fração	HNO <sub>3</sub> RECUPERADO	
						no de mols	%
B-1.01	503	365	138	144,2	9,77	1,469	96,6
B-1.02	495	375	120	147,3	11,35	1,501	97,5
B-1.03	496	370	126	146,1	10,86	1,488	96,5
B-1.04	496	369	127	143,0	10,72	1,457	96,6
B-1.05	495	377	118	139,1	11,26	1,426	96,3
B-1.06	501	379	122	143,4	11,23	1,461	96,1
B-1.07	503	382	121	127,8	10,14	1,305	94,2
B-1.08	495	371	124	142,0	10,87	1,444	98,2
B-1.09	481	364	117	138,3	11,64	1,459	99,8
B-1.10	502	375	127	128,9	9,78	1,358	98,0

. Volume inicial : 500 mL de refugado ;

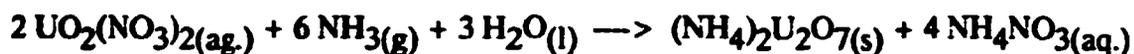
. Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50 mL (adicionados após a destilação da primeira fração) ;

. Volume de água utilizada para remover o resíduo sulfúrico : 70 mL ;

. A % de HNO<sub>3</sub> recuperado foi calculada sobre o total de nitrato existente nas soluções iniciais, relatados na TABELA 09.B.

### **V.4.3. FILTRADO DO DIURANATO DE AMÔNIO.**

Este rejeito é constituído virtualmente de nitrato de amônio, formado durante a precipitação do diuranato de amônio nuclearmente puro com gás amônia (NH<sub>3</sub>), conforme a reação :



Considerando-se que este filtrado também é muito puro, o seu uso como fertilizante é recomendável, sendo preciso apenas concentrá-lo até atingir aproximadamente 200 gramas de nitrato de amônio por litro de solução, ou então cristalizá-lo.

Na TABELA.07. (modelo de destilação) ítem V.3.3. (REAPROVEITAMENTO DO FILTRADO DO DUA), verifica-se que o reaproveitamento do nitrato de amônio é total, obtendo-se um resíduo com aproximadamente 67,6 gramas de nitrato de amônio para cada litro de filtrado destilado. Removeu-se o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> com pequena quantidade de água (5% do volume total do filtrado).

Para comprovar a reprodutibilidade da recuperação do nitrato de amônio cristalizado após a destilação do filtrado, realizou-se uma série de destilações em várias amostras cujos resultados encontram-se na TABELA.14. Conclui-se a viabilidade de seu uso para fins agrícolas, uma vez que se constatou a ausência de Rádio-226 (ítem V.3.3.), podendo o filtrado ser reaproveitado na forma de uma solução de cerca de 200g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/L ou então cristalizado. Neste caso não se recomenda a destilação do ácido nítrico contido.

FILTRO DO DISSOLUTO DE AMÔNIO

TABELA 14 : DADOS ESTADÍSTICOS PARA O REAPROVEITAMENTO DO NITRATO DE AMÔNIO.

AMOSTRAS DO FILTRADO	VOLUME DESTILADO (mL)	TEMPERATURA MÉDIA (°C)	TEMPO (min.)	MASSA TOTAL RESIDUAL (g)	MASSA DE NITRATO NO DESTILADO (g)
F.1.01	480	130	110	33,8	0,0449
F.1.02	480	134	106	34,4	0,0449
F.1.03	480	132	108	33,4	0,0453
F.1.04		130	107	32,5	0,0447
F.1.05	481	140	98	32,6	0,0450
F.1.06	485	139	105	31,0	0,0440
F.1.07	481	130	120	32,6	0,0450
F.1.08	480	130	119	33,7	0,0450
F.1.09	482	136	105	31,5	0,0447
F.1.10	480	139	102	33,3	0,0449

. Volume inicial : 500 mL de filtrado ;

. Volume de H<sub>2</sub>O para remover o resíduo : 30 mL.

## **V.5. CONCLUSÃO.**

O IPEN-CNEN/SP vem trabalhando ativamente, em escala laboratorial, para desenvolver processos químicos para a deposição de rejeitos na primeira parte do ciclo do combustível. Cada vez mais, exige-se um melhor gerenciamento para reduzir sua produção, diminuir a quantidade de resíduo a ser depositado e, ainda o que se faz mais importante atualmente, tornar máxima a reciclagem e reuso de materiais e reagentes, como é o caso típico do ácido nítrico, estudado neste trabalho de dissertação.

O refugado das colunas de extração é o principal efluente a ser considerado e reciclado. Após o tratamento com ácido sulfúrico para destilação do ácido nítrico, o refugado do urânio, agora na forma de sulfatos, poderá retornar à lixiviação do minério de urânio. Embora esta recomendação ainda não esteja em prática, deverá ser a resolução adotada, pois desta forma não haverá resíduos a serem depositados no processo desta unidade. Esta é uma das propostas deste trabalho de dissertação para o futuro.

Na unidade de purificação e conversão do urânio, todos os rejeitos tendem a ser tratados e reaproveitados ao se considerar os estudos aqui realizados, desde a recuperação virtual do ácido nítrico utilizado no processo de digestão, passando pela água de lavagem da coluna (primeira fração destilada no processo de recuperação do ácido nítrico) até a obtenção do resíduo sulfúrico, que será reciclado ao processo de lixiviação do minério. Com este processo fica definitivamente eliminado o resíduo sulfúrico da coluna de extração de urânio.

Demonstrou-se ser economicamente viável essa recuperação, com um consumo otimizado de um litro de ácido sulfúrico concentrado para 10 litros de refugado e reaproveitamento médio de 175g HNO<sub>3</sub>/L no de urânio e 185gHNO<sub>3</sub>/L no tório.

O filtrado do diuranato de amônio não apresenta maiores dificuldades, pois possui baixo teor de urânio e seu nível de radiação é desprezível permitindo seja o mesmo usado para fins agrícolas como fertilizante, dependendo

apenas, como já foi citado anteriormente, de uma concentração deste para aproximadamente 200g de nitrato de amônio por litro ou então cristalizá-lo. Devido ao fato de o Rádío-226 possuir uma meia-vida de 1600 anos, este seria o fator mais preocupante neste resíduo, mas praticamente este radioisótopo natural está ausente, tendo sido removido durante o tratamento da lixívia sulfúrica para a obtenção do concentrado na forma de diuranato de amônio impuro, isto é, o rádio é confinado na própria usina de produção do concentrado. No filtrado do diuranato de amônio nuclearmente puro, obtido após a purificação por extração com solventes, a atividade específica é menor que o limite de detecção na técnica de contagem utilizada /4/,/17/ que é 1pCi/L. Este valor permite o uso deste rejeito para os fins propostos com toda segurança, o qual atualmente é descartado para o esgoto.

O uso econômico do filtrado do diuranato de amônio é altamente recomendável, sendo sua produção estimada em 700 gramas para cada quilo de urânio purificado.

Na unidade-piloto de tório, o rejeito da coluna de extração pode ser recuperado igualmente como para o refugado da unidade-piloto de urânio, reaproveitando o ácido nítrico utilizado na digestão nítrica do concentrado, ao invés de precipitar esta solução com hidróxido. Este procedimento atual nos leva à uma dupla perda de reagentes e logicamente um gasto desnecessário, pois além da possibilidade de se reciclar o ácido nítrico recuperado, ainda é factível a recuperação e reciclagem do tório residual e das terras raras que se concentram neste refugado. No momento, embora os ensaios de laboratório estimulem a introdução desta tecnologia para a recuperação econômica dos valores, o rejeito de tório continua sendo alcalinizado com hidróxido de sódio e os hidróxidos de tório e de terras raras armazenados para futuro aproveitamento, com prejuízo do ácido nítrico nele contido.

Em resumo, o IPEN-CNEN/SP vem trabalhando com a filosofia, em todos os processos envolvendo urânio e tório, de tratar os efluentes radioativos gerenciados dentro dos requisitos mais rígidos e procurando manter a exposição à radiação em níveis tão baixos quanto razoavelmente possíveis. O programa de

laboratório para estes experimentos tem sido tão bem sucedido que se espera em futuro próximo todos os rejeitos líquidos sejam tratados convenientemente para a recuperação econômica de seus valores, especialmente ácido nítrico livre e os nitratos, estes convertidos também em ácido nítrico livre, bem como devolver os resíduos de urânio na forma de sulfatos e ácido sulfúrico para o reaproveitamento na mina. Este último rejeito é reciclado para o tratamento de minério no próprio local de produção do concentrado.

#### **V.6. RECOMENDAÇÕES PARA APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DESENVOLVIDA E PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.**

Com base nos estudos realizados em escala laboratorial, neste trabalho de dissertação, propõe-se o desenvolvimento de uma unidade-piloto para o reaproveitamento e reciclo do ácido nítrico utilizado nas Unidades-Piloto de Purificação de Concentrados de Urânio e de Tório, em operação no IPEN-CNEN/SP, por evaporação a vácuo (destilação). A piloto proposta deverá ser uma continuação das unidades de purificação em operação, podendo ser instalada no mesmo local para facilitar a operação de reciclo. Os sulfatos obtidos no tratamento dos efluentes do ciclo do urânio poderão ser devolvidos à etapa de lixiviação do minério para obtenção do concentrado de urânio. No caso do tório, esses sulfatos podem ser reciclados ao início da própria unidade de purificação, juntando-se ao concentrado de sulfato de tório a ser transformado. Dessa forma, como já discutido anteriormente, ficam eliminados todos os resíduos provenientes do tratamento dos refugados das duas unidades.

No setor de precipitação do DUA nuclearmente puro recomenda-se a concentração do filtrado até aproximadamente 200g/L em nitrato de amônio, como já citado anteriormente. Assim, após a caracterização deste, torna-se um produto de fácil comercialização para a indústria agrícola.

Além dessas duas unidades, propõe-se ainda o estudo do reaproveitamento dos valores contidos nos rejeitos líquidos gerados na Usina-Piloto de Obtenção de Óxido de Zircônio, instalada no IPEN-CNEN/SP.

**V.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

1. ABRÃO, A. & FRANÇA JR., J.M. - Usina piloto de purificação de urânio por troca iônica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, agosto, 1970. (Publicação IEA-219).
2. ARAÚJO, E.F. - Purificação de hexafluoreto de urânio. São Paulo, 1986. (Dissertação de Mestrado, IPEN).
3. ARNOUX, M.; GIZON, A.; HERMENT, J. - Obtention de  $^{228}\text{Ra}$  (Ms Th 1) a partir de nitrate de thorium. Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, France, octobre, 1968 (Rapport CEA-R-3582).
4. ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES - vol.9, nº 2, set./1983.
5. BRIL, K.J. & KRUMHOLZ, P. - Usina piloto de urânio nuclearmente puro. São Paulo, 1964, Instituto de Energia Atômica.
6. BRIL, K.J. & KRUMHOLZ, P. - Production nuclearly pure uranium study on decontamination of U from Th and rare earths by extraction with Tributylphosphate. Internat. Amer. Symp. Peaceful Appl. Nuclear Energy 3<sup>rd</sup>, Rio de Janeiro, 1960.
7. BRIL, K.J. & KRUMHOLZ, P. - Produção de óxido de tório nuclearmente puro. São Paulo, dezembro, 1965. (Publicação IEA-115).
8. BURGESS, J.C. & N. JARDINE, J.Mc. - Canadian refining practice in the production of uranium triox. by solv. extraction with TBP. Inter. Conf. Peaceful uses of Atomic Energy 2<sup>th</sup>, U.N. Prod. of Nuclear Mat., vol.4, Genebra, 1958.
9. CARDOSO DE SEQUEIRA, F.M. & ABRÃO, A. - Determinação de urânio em materiais fosfatados por polarografia de gota pendente. In: 3<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Instituto de Química-USP, São Paulo, 1982.

10. CARVALHO, F.M.S. - Comunicacão Pessoal (1990).
11. DAVIDSON, J.K.; SHAFER JR., A.C.; HIAAS JR., W.O. - Application of mixer-settlers to the Purex Process. Schenectady, New York, Knolls Atomic Power Lab., may/1957.(KAPL-1809).
12. DOERNER, H.A. & HOSKINS, Wm.M. - Co-precipitation of radium and barium sulfates. Journal of Anal.Chem.Soc., 47,p.662 (1925).
13. ERDEY, L. - Gravimetric Analysis (Part III). In: Internat. Series of Monographs on Analytical Chemistry, vol.7. Gen. Editors : R. Belcher and L. Gordon. , Budapest, 1965.
14. FEDERGRUN, L. & ABRÃO, A. - Determinação volumétrica da relação O/U em pastilhas de óxidos cerâmicos  $UO_{2+x}$  e  $UO_{2+x}ThO_2$ . São Paulo, 1972. (Publicação IEA-276).
15. FEDERGRUN, L.; BRIL, K.J.; BRIL, S.; HOLZER, S.; MADJAR, J.B.; R'ETHY, B. - Métodos analíticos para o controle de processamento químico de urânio e tório. Relatório do Laboratório de Pesquisas da ORQUIMA S.A./ Secção B, 1959, (LPO-2).
16. FELTRE, R. & SETSUO, Y. - Físico-Química, vol.3, cap.1, pg.32. São Paulo, Ed. Moderna, 1974.
17. FIGOLS, M.E.B. - Comunicacão Pessoal (1987).
18. FLETCHER, M.H. et alli - Thoron meso-tartaric acid system for determination of thorium. Anal.Chem., 29 (6), p.963 (1957).
19. FRANÇA JR., J.M. - Unidade piloto de tetrafluoreto de urânio pelo processo de "leito móvel" em operação no IEA. São Paulo, janeiro, 1975. (Publicação IEA-381).

20. FRANÇA JR., J.M. - Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica. São Paulo, 1972.(Publ.IEA-277).
21. FRANÇA JR., J.M. - Estudo comparativo entre os rendimentos dos processos de purificação de U por troca iônica e por extração com solvente em colunas pulsadas na preparação de urânio nuclearmente puro. São Paulo, outubro,1971. (Publicação IEA-249).
22. FREITAS, A.A. - Comunicação pessoal. (1990).
23. FRITZ, J. & FORD, J.J. - Titrimetric determination of Thorium. Anal. Chem., **25** (11), p.1640, (1953).
24. GORDON, L. & KEITH, R. - Coprecipitation of Radium with Barium Sulfate. Anal.Chem., **29**,january, 1957, p.34-37.
25. GORDON, L. - Anal.Chemistry. **24** , p.459 (1952).
26. GRINALDI,F.S. & FLETCHER,M.H. - Thoron-tartaric acid system for spectrophotometric determination of thorium. Anal. Chemistry, **28** (5), p.812 (1956).
27. HANSON, C. - University of Bradford UK. Chemical Eng. **75**, nº 18, august, 1968.
28. IKUTA, A. - Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear. Estudo do sistema  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-TBP-varsol}$ . São Paulo, junho, 1976. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
29. ISSA, I.M.; ISSA,R.M.; SHALABY, L.A. - Polarographic analysis. II Polarography of uranium in sulphate solution. Fresenius, Z. Anal. Chemistry, **176**, p.250-256 (1960).
30. KEHDE, S. - Chem. Rev. **49** , p.237 (1951).

31. KIMURA, T.; KOBAYASHI, Y. - Coprecipitation of Uranium and Thorium with Barium Sulfate. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chem.Articles. vol 91/1, p.59-65 (1985).
32. KROMEK, I.B. & IKUTA, A. - Contribuição técnica para projeto e operação de colunas pulsadas. São Paulo, julho, 1976. (Informação IEA-50) CEQ.2.
33. KRUMHOLZ, P. & GOTTDENKER, F. - Proc. Internat. Conf. Uses Atom. Energy. 8, p.126 (1956).
34. KRUMHOLZ, P. & BRIL, K.J. - Um processo industrial de produção de urânio nuclearmente puro. São Paulo, 1960. (LPO-9).
35. LAGGIS, E.G. - Pilot plant nitric acid recovery by distillation of condensate waste. OAK RIDGE, Tennessee, USA, july, 1974. (Development Division).
36. LASAK, W. - Apostila de Química Analítica Quantitativa Exp. Curso de Eng. Química da Univ.de Mogi das Cruzes. 1978, cap.III, p.29.
37. LIMA, F.W. & ABRÃO, A. - Produção de compostos de urânio atômicamente puros no IEA. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1961 (Publicação IEA-42).
38. LIMA, J.M.G. - Perfil analítico dos fertilizantes fosfatados. Brasília, D.F., Ministério de Minas e Energia, Departamento de Produção Mineral, 1976.
39. MAIN, A.R. - Determination of uranium by reduction with stannous chloride. Anal. Chemistry, 26 (9), p. 1507-1509 (1954).
40. MOORE, R.L. - The mechanism of extraction of uranium by tributylphosphate. Richland, Handford Works, s.d. (AECD-3196).
41. NOGUEIRA, A C.R. - Estudo para a extração de urânio em ácido fosfórico. São Paulo, 1984. (Dissertação de Mestrado, Inst. de Pesquisas Energ. e Nucleares).

42. POINTEAU, R. et BONASTRE, J. - Éléments de Polarographie. Masson et Cie Éditieurs. France, 1970, p. 150.
43. PIRES, M.A.F. - Resolução analítica da mistura TBP-HDBP-H<sub>2</sub>MBP-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Aplicação ao sistema UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>-TBP-diluyente. São Paulo, 1983. (Dissertação de Mestrado, IPEN).
44. PIRES, M.A.F. ; ATALLA, L.T.; ABRÃO, A. - Separação de nitratos em compostos de urânio por troca iônica, sua determinação espectrofotométrica e por cromatografia de íons. São Paulo, novembro, 1985. (Publicação IPEN-90).
45. PLANO DE CONTROLE - Produção de nitrato de tório puro na Unidade-Piloto do IPEN-CNEN/SP. São Paulo, 1990. Relatório Interno (não publicado).
46. PROCEDIMENTO IPEN-QI-042 - Determinação de urânio por volumetria.
47. PROCEDIMENTO IPEN-QI-048 - Determinação da concentração da acidez livre em soluções de nitrato de urânio.
48. PROCEDIMENTO IPEN-QI-050 - Microdeterminação espectrofotométrica de tório em compostos de urânio.
49. PROCEDIMENTO IPEN-QI-052 - Determinação da concentração de tório por titulação complexante.
50. PROCEDIMENTO IPEN-QI-053 - Determinação da concentração total de terras raras por gravimetria.
51. PROCEDIMENTO IPEN-QI-055 - Determinação de urânio em solução de nitrato de tório por voltametria de gota pendente de mercúrio.
52. PROCEDIMENTO IPEN-QI-057 - Determinação de urânio em efluentes da produção de DUA e UF<sub>4</sub> por voltametria de gota pendente de mercúrio.

53. PROCEDIMENTO IPEN-OI-060 - Determinação de chumbo em reagentes destilados por sub-ebulição pela técnica de voltametria de redissolução anódica com eletrodo de mercúrio.
54. RITCEY, G.M. & ASBROOK, A.W. - Solvent extraction. N.York, Elsevier, 1979.
55. RODDEN, C.J. - Analysis of essencial nuclear reactor materials. Washington, D.C., Superintendent of Documents, U.S., Government Printing Office, 1964.
56. ROGERS, D.R. & BROWN, W.B. - Indirect determination of Th with Ethylenedini-trilotetraacetic Acid. Anal. Chemistry, 35, 09, p.1261 (1963).
57. SILL, C.W. - Separation and radiochemical determination of Uranium and the trans-uranium elements using Barium Sulfate. Physics Pergamon Press, vol.17, p.89. Northern Ireland, 1969.
58. SILL, C.W. & WILLIS, S.P. - Analytical Chemistry. 36, p.622 (1964).
59. SILVA, T.M. - Contribuição ao estudo da nova filosofia internacional de segurança radiológica no processamento químico do urânio natural. São Paulo, 1988. (Dissertação de Mestrado, Inst. de Pesq. Energ. e Nucleares).
60. THAYER, H.E. - The Newest United States Uranium Processing Plant. Inter. Conf. Peaceful uses of Atomic Energy, 2<sup>th</sup>, U.N. Produ. of Nuclear Mat. , vol.4 , Genebra, 1958.
61. TOMIDA, E.K. & ABRÃO, A. - Carrier-free separation of <sup>226</sup>Th from BaSO<sub>4</sub> (<sup>228</sup>Ra). Radiochem. Radioanal. Letters ,29(3) p.131-138 (1977).
62. UNITED STATES ATOMIC ENERGY COM. DIV. TEC.INFORMATION. - Sixth Annual Meeting on Bio-assay and Anal. Chemistry. Santa Fe , New Mexico, october (1960) , p.13-14.
63. WILLARD, H.H. - Analytical Chemistry. 24 , p.1372 (1950).