

BR 4331131
INIS-BR-3117

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

**ESTUDO DO TRATAMENTO QUÍMICO DA SOLUÇÃO DE
FLUORETO DE AMÔNIO PROVENIENTE DA UNIDADE DE
RECONVERSÃO DE URÂNIO**

ELITA URANO DE CARVALHO FRAJNDLICH

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia
Nuclear.

Orientador: Dr. Humberto Gracher Riella



SÃO PAULO

1992

A

**meus pais,
Roberto e
Rafael**

Procurou-se, também, caracterizar o produto final (APOFUD), química e fisicamente, por meio de métodos analíticos por via úmida e pela técnica de difratometria de raios-X.

CHEMICAL TREATMENT STUDY OF AN AMMONIUM FLUORIDE SOLUTION AT THE URANIUM RECONVERSION PLANT

Elita Urano de Carvalho Frajndlich

ABSTRACT

A Chemical procedure is described for the treatment of the filtrate, produced from the transformation of uranium hexafluoride (UF₆) into ammonium uranyl carbonate (AUC). This filtrate is an intermediate product in the UF₆ to uranium dioxide(UO₂) reversion process.

The filtrate contains high amounts of ammonium (NH₄⁺), fluoride(F⁻) and carbonate ions(CO₃²⁻) and low concentration of uranium (200 - 500mg/L).

The described procedure recovers uranium as ammoniumperoxydifluorouranate (APOFU) by precipitation with hydrogen peroxide (H₂O₂), and as later step, its calcium fluoride (CaF₂) co-precipitation. The recovered uranium is recycled to the AUC production plant.

The final product (APOFU) was both chemically and physically, characterized by x-ray diffraction technique and wet analysis method.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
<i>INTRODUÇÃO</i>	1
I.1 ASPECTOS GERAIS	1
I.2 OBJETIVO	7
 CAPÍTULO II	
<i>PROCESSOS UTILIZADOS PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE SOLUÇÕES</i>	
<i>AQUOSAS</i>	9
II.1 TÉCNICA DE TROCA IÔNICA	9
II.2 TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	14
II.3 TÉCNICA DE PRECIPITAÇÃO	18
 CAPÍTULO III	
<i>DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO TRICARBONATO DE</i>	
<i>AMÔNIO E URÂNIO - TCAU</i>	28
III.1 <i>DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO TCAU</i>	29
III.1.1 <i>EVAPORAÇÃO DO UF₆</i>	30
III.1.2 <i>PRECIPITAÇÃO DO TCAU</i>	30
III.1.3 <i>FILTRAÇÃO E LAVAGEM DO TCAU</i>	31
III.1.4 <i>LAVAGENS DOS GASES</i>	32
III.2 <i>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO TCAU</i>	32

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL	37
IV.1 MATÉRIA PRIMA E REAGENTES	39
IV.1.1 MATÉRIA PRIMA	39
IV.1.2 CARACTERÍSTICAS DO FILTRADO I	41
IV.1.3 REAGENTES	41
IV.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	43
IV.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO ...	43
IV.3.1 PRECIPITAÇÃO DE URÂNIO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	43
IV.3.1.1 DESCARBONATAÇÃO	44
IV.3.1.2 PRECIPITAÇÃO DO APOFU	45
IV.3.1.3 DECANTAÇÃO / FILTRAÇÃO.....	46
IV.3.2 CO-PRECIPITAÇÃO DO URÂNIO COM FLUORETO DE CÁLCIO (CaF ₂)	46
IV.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	48
IV.4.1 ANÁLISE QUÍMICA	48
IV.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	50
IV.4.3 TERMOGRAVIMETRIA	51
IV.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	52
IV.4.5 DENSIDADE	52
IV.4.6 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA POR ADSORÇÃO GASOSA	53

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
V.1 RECUPERAÇÃO DO URÂNIO POR PRECIPITAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	54

V.1.1	DESCARBONATAÇÃO	56
V.1.2	PRECIPITAÇÃO DO URÂNIO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	67
V.1.2.1	INFLUÊNCIA DO pH DE PRECIPITAÇÃO	69
V.1.2.2	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ O ₂ E TEMPO DE DIGESTÃO	72
V.1.2.3	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PRE- CIPITAÇÃO	76
V.1.3	SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO	78
V.1.4	CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO OBTIDO - APOFU	93
V.1.4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	93
V.1.4.2	IDENTIFICAÇÃO DO COMPOSTO	95
V.1.4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	95
V.1.4.3.1	ANÁLISE TERMOGRAVIME- TRICA	95
V.1.4.3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	103
V.1.4.3.3	ÁREA DE SUPERFÍCIE ES- PECÍFICA	103
V.1.4.3.4	DENSIDADE	103
V.1.5	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO FILTRADO DO APOFU	106
V.2	CO-PRECIPITAÇÃO DO URÂNIO COM FLUORETO DE CÁLCIO	107

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 ASPECTOS GERAIS

A energia nuclear surgiu no cenário mundial devido basicamente à demanda de potência projetada com base no crescimento populacional, no desenvolvimento industrial e no consumo per-capita de eletricidade. A partir desses fatos o urânio tornou-se uma importante fonte geradora de energia, aumentando e diversificando o potencial energético mundial.

As reservas geológicas mundiais de urânio estão estimadas em cerca de 9.500.000 toneladas. A distribuição geográfica do potencial de urânio encontra-se 80% em países como Austrália, Oceania, África e América do Norte /68/.

A produção mundial de urânio em 1990, fornecida pela NUKEM, totalizou 28.570 toneladas de urânio (33.112 toneladas de U_3O_8); isto representa cerca de 65% da produção de urânio atingida em 1980 /68/.

A partir de 1965, a história da produção de urânio foi marcada por um acréscimo significativo. Durante o período

de 1980-1981, foram obtidas cerca de 44.000 toneladas de urânio para uma demanda de 30.000 toneladas. A produção de urânio declinou a partir de 1983, devido ao fechamento de minas e/ou à redução na produção em alguns centros. Isto afetou principalmente produtores na África do Sul e Estados Unidos, onde entre 1985 e 1989 a produção foi reduzida acima de 50% e 70% respectivamente. Em outros países, incluindo o Gabão e a Nigéria, foram feitas somente pequenas reduções de cerca de 10% e 27%, respectivamente /88/.

Poucos projetos de industrialização do minério uranífero ainda prosseguem nas atividades de prospecção embora alguns tenham sido capazes de aumentar suas produções, como a Austrália e o Canadá/88/. A notificação mais significativa da descoberta de novos depósitos de Urânio, desde o final de 1982, foi o depósito *Cigar Lake*, no Canadá. Apesar de possuir este depósito um alto teor de urânio (12%) se apresenta em uma conformidade muito profunda (410m a 440m), dificultando assim sua exploração /89/.

As reservas geológicas brasileiras de urânio (na forma de U_3O_8) são de 301.490 toneladas. Destas, 190.040 estão classificadas como reservas medidas e indicadas, e 111.450 como inferidas. O Brasil produz urânio somente para o consumo doméstico, embora as Indústrias Nucleares Brasileiras (INB) esperam ter um excedente na produção deste minério em 1995 /86,87/.

Na Tabela I.1 apresenta-se a produção de urânio durante o período de 1989 - 1991 .

TABELA I.1

Produção de Urânio no Mundo Ocidental 1989 - 1991 /OO/

País	1989 real		1990 NUKEM estimada		1991 NUKEM prevista	
	ton. U	%	ton. U	%	ton. U	%
Austrália	3634	10,7	3520	12,3	3570	13,4
Canadá	11332	33,3	8689	30,5	6870	25,4
Europa *	3828	11,2	3236	11,3	3775	14,2
Gabão	870	2,6	710	2,5	700	2,6
Namíbia	3070	9,0	3210	11,2	3200	12,0
Nigéria	2960	8,7	2830	9,2	3000	11,3
África do Sul	3010	8,8	2529	8,9	2450	9,2
USA	5132	15,1	3547	12,4	2760	10,3
Outros **	232	0,6	290	1,0	320	1,2
Total	34078	100,0	28570	100,0	26645	100,0

* Europa inclui a Alemanha desde 1991;

** "Outros" inclui a Argentina, Brasil e Índia.

Como pode ser visto na Tabela I.1, a produção urânio continuou em declínio em 1991, embora em uma razão menor do que entre 1989 e 1990. A produção teve um decréscimo de cerca de 10% em 1990 e em 1991 ocorreu um declínio de 8,7% em relação a 1990. Isto representa uma redução total na produção de 22% no período de dois anos.

A geração de eletricidade proveniente da energia nuclear, expandiu-se rapidamente nos anos 70. Na década de 1970 - 1980 o crescimento médio foi de 24%. No período de 1980 - 1985, a geração de eletricidade proveniente da energia nuclear aumentou somente 7,2%, valor este inferior ao previsto pelo WUCA (*World Outside Centrally Planned Economies Area*) devido à redução nas construções de novas instalações nucleares, ou mesmo ao fechamento de algumas delas. Atualmente, a produção total de eletricidade no mundo, oriunda de instalações nucleares, está avaliada em 17% /88/, sendo que existem 433 instalações em construção /16/.

Segundo as perspectivas técnicas do WUCA estima-se que a utilização da capacidade nuclear tenha um crescimento previsto de 264GWe em 1988 para 338GWe no ano 2000 e 350GWe para o ano 2005. Com isto, estima-se que a demanda de urânio continuará a crescer de 39.200 toneladas de urânio em 1988 para cercade 49.000 toneladas no ano 2000 e para 53.000 no ano 2005 /88/.

Na Figura I.1 apresentam-se para efeito de comparação as capacidades de produção de urânio e as necessidades estimadas dos reatores.

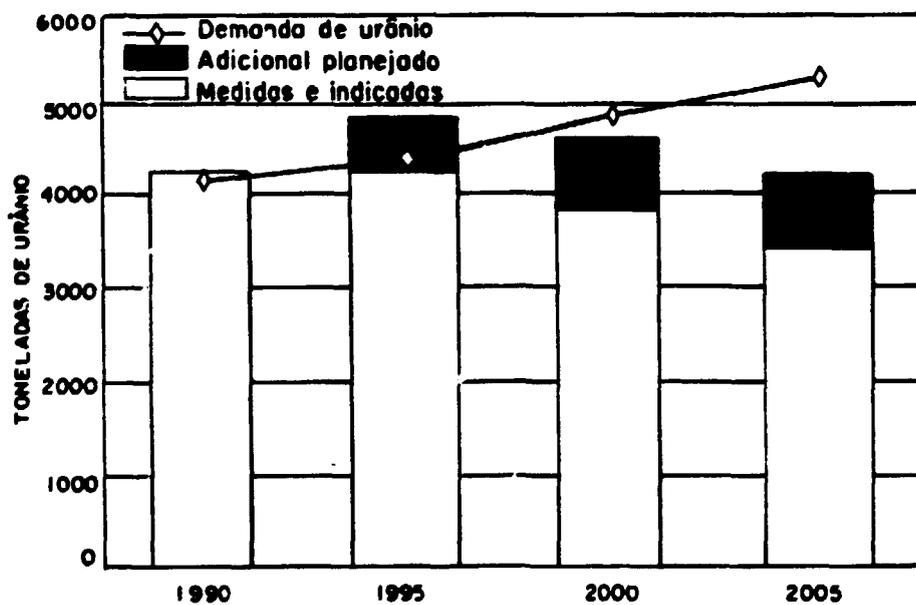


FIGURA I.1 - Produção de Urânio estimada pelo WOCA (World Outside Planned Economies Area) no período de 1990 a 2005/25%.

Frente à constante inquietação atual das instituições ecológicas em manter o nível de poluição ambiental o mais baixo possível, a geração de eletricidade proveniente da energia nuclear está livre da influência de gases poluidores como, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), anidrido sulfuroso (SO₂) e outros gases bem como chuvas ácidas, mudanças climáticas e aquecimento da Terra. Isto oferece uma contribuição significativa aos esforços realizados para reduzir elementos poluidores do meio ambiente. Como exemplo pode-se citar a França que utiliza cerca de 75% de sua energia elétrica proveniente de instalações nucleares reduzindo a concentração de poluentes ambientais nos últimos 10 anos /25/.

A necessidade premente do uso da energia nuclear como fonte alternativa na geração de eletricidade e a escassez de reservas uraníferas com alto teor de urânio exigem uma demanda em fontes secundárias de urânio, tais como: refinação de minérios de baixo teor, recuperação deste elemento de soluções, licores e resíduos oriundos de usinas de beneficiamento de urânio bem como de águas naturais.

Igualmente importante também é a recuperação de urânio contido nos filtrados que são gerados nas várias etapas do ciclo do combustível nuclear os quais contêm quantidades significativas daquele elemento.

Como exemplo, pode ser citado o processo de conversão do hexafluoreto de urânio (UF₆) a tricarbonato de amônio

e urânio (TCAU) 73,82%, que produz um filtrado constituído principalmente de fluoreto de amónio (NH₄F) e contendo uma concentração de urânio de 200 a 500mg/L

1.2 OBJETIVO

O propósito deste trabalho consiste no desenvolvimento de um processo químico visando a recuperação do urânio contido em filtrados provenientes da Unidade Piloto de Produção de Tricarbonato de Amónio e Urânio, instalada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. Esta unidade tem a capacidade de processar 20Kg de UF₆ produzindo cerca de 29Kg de TCAU por batelada. Concomitantemente com a produção de TCAU, obtém-se cerca de 50 litros de soluções de NH₄F contendo uma concentração de urânio na ordem de 200 a 500mg/L e uma atividade específica de 5,1 Bq/ml (urânio natural) 78%.

Fundamentalmente podem ser utilizados dois processos químicos visando a redução daquela atividade presente nos filtrados:

- _ Separação do urânio e de seus descendentes como ²³⁴Th e ²³⁴Pa da solução, empregando-se técnicas de precipitação ou troca iónica;

- _ Diluição da solução até obter-se os níveis de atividade específica desejada.

O presente trabalho descreve portanto um processo químico para a recuperação de urânio presente em soluções de NH_4F , através da sua precipitação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em uma etapa posterior o urânio é finalmente separado da solução por meio da técnica de co-precipitação daquele elemento com fluoreto de cálcio (CaF_2).

CAPÍTULO II

PROCESSOS UTILIZADOS PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Foram realizados muitos estudos, desde 1940, com a finalidade de obter-se um processo de recuperação de urânio, como um subproduto. Alguns desses trabalhos foram realizados pela *Dow Chemical Company* que utilizou inicialmente os métodos de troca iônica/5,8,39./ e posteriormente os métodos de extração por solventes/6,24,62 /, assim como a *Blockson Chemical Company* que estudou os processos de neutralização /77/.

De modo geral, os principais métodos de recuperação de urânio são:

- _ Troca Iônica;
- _ Extração por solventes;
- _ Precipitação.

Podendo, muitas vezes, serem interpolados em um mesmo processo de recuperação.

II.1 TÉCNICA DE TROCA IÔNICA /1,59/

O uso de resinas de troca iônica na indústria nuclear ocorreu entre os anos 50 a 60. Os métodos de troca iônica

tem uma aplicação extensa nas operações do ciclo do combustível e em outras atividades que envolvam materiais radioativos ou não.

A troca iônica baseia-se no intercâmbio, ou troca, de ions entre o meio líquido e as substâncias sólidas que tem grupos polares ionizáveis, chamadas trocadores iônicos ou resinas de troca iônica .

A capacidade de troca iônica do material depende da quantidade de grupos presentes. Esta quantidade é igual ao número de pontos de troca.

Os trocadores iônicos podem ser do tipo:

- _ inorgânicos naturais ou sintéticos;
- _ orgânicos naturais ou sintéticos.

Existem trocadores do tipo catiónico e aniônico. Uma reação típica é mostrada nas equações abaixo:



onde R representa o substrato insolúvel do trocador iônico.

A estrutura básica ou o substrato de um trocador iônico assemelha-se a uma esponja. Esta estrutura deve ser química e fisicamente durável num conjunto de condições.

Existem certas limitações das resinas de troca iônica para que possa haver a troca, tais como:

- necessidade que o elemento de interesse no material em estudo, no caso soluções aquosas, esteja ionizado;
- que a concentração de sólidos em suspensão seja baixa, inferior a 4mg/L

A aplicação das resinas de troca iônica no tratamento de materiais radioativos fez surgir uma quantidade muito grande de sistemas, onde podemos destacar as unidades de troca iônica em leito fixo, do tipo mono-leito e leito misto, e as unidades de troca iônica contínua.

Nas unidades de troca iônica com leito fixo, a resina fica acomodada num suporte cilíndrico, apoiada sobre um disco perfurado e coberto com uma camada de material que retém as partículas finas presentes em soluções.

As unidades de troca iônica contínuas tem uma construção mais complexa; apresentam a dificuldade de movimentação do material trocador. As vantagens porém, são as de necessitarem volumes menores de agentes de eluição e água de lavagem, possuem um custo baixo e o espaço ocupado é igual ao espaço ocupado pelas resinas de leito fixo.

Quando se escolhe o processo de tratamento por troca iônica deve-se observar se a solução atende as seguintes características:

- _ o conteúdo salino deve ser baixo, normalmente menor que 1g/L para não provocar a exaustão das resinas com íons que não sejam de interesse;
- _ os elementos de interesse devem estar na forma de íons;
- _ os colóides, quando presentes nas soluções, devem ser separados por filtros antes do tratamento por troca iônica;
- _ a presença de sólidos em suspensão deve ser menor que 4mg/L para não entupir o leito;
- _ a resina deve ser compatível com a temperatura da solução.

Sabe-se que o abastecimento mundial de urânio é derivado quase que exclusivamente do processo de lixiviação do minério em meio ácido ou alcalino, dependendo das características mineralógicas da rocha (71). Portanto, datam de 1940 os trabalhos da *Dow Chemical Company* estudando inicialmente, a recuperação de urânio usando resina catiônica (5,39,38). O processo era técnica e economicamente impraticável, pelo fato da resina ser quase que exclusivamente carregada com cálcio e ferro, além da possibilidade de formação de complexos aniônicos de U(VI) em meio fosfórico.

A recuperação de urânio (IV) como um subproduto do ácido fosfórico, por troca iônica foi estudada por vários pesquisadores [7,8,9,10].

WANSER [28] separou o urânio de lixívias clorídricas de minérios fosfatados em resinas catiônicas fortes, após a eliminação de ácido fosfórico por extração com álcoois.

CRESPI e col. [19] recuperaram urânio a partir de filtrados do processo de precipitação de peróxido de urânio, utilizando resinas trocadores catiônicas. A resina IONAC C-240 ($\text{SO}_3\text{H}-\text{Na}^+$) mostrou maior eficiência devido a sua alta capacidade trocadora. O urânio foi eluído com sulfato de amônio 2M. O urânio pode ser então recuperado por precipitação como diuranato de amônio (DUA).

SHANKAR e col. [75] recuperaram urânio de soluções diluídas contendo carbonato de sódio livre (processo de lixiviação alcalina). O urânio foi adsorvido sobre uma resina aniônica forte Amberlite IRA-400 (tipo 1, Cl^-). O urânio foi eluído com uma solução de nitrato de sódio 1M, contendo carbonato de sódio.

URIARTE e col. [79] recuperaram urânio de filtrados provenientes dos processos de obtenção de diuranato de amônio, de soluções de UO_2F_2 , com amônia, utilizando resina aniônica Amberlite IRA-400, utilizando um suporte de fluoreto de

cálcio (CaF_2).

II.2 TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES /2.03.05./

A distribuição líquido-líquido já é conhecida há muitos anos como um método de separação em procedimentos analíticos. Somente nos últimos 40 anos é que esta técnica ganhou proeminência, igualando-se aos métodos mais importantes.

Na extração por solventes um fenômeno de interesse é a distribuição da substância em um sistema de dois líquidos imiscíveis ou apenas ligeiramente miscíveis. A substância está distribuída entre as duas fases de acordo com a diferença entre as solubilidades relativas nos solventes.

A teoria do processo baseia-se na Lei de Distribuição ou Partição de Nernst que estabelece que uma substância se distribui entre as duas fases de um sistema, de modo que a razão nos solventes permaneça constante a uma dada temperatura, desde que o estado molecular da substância seja o mesmo em ambos os solventes.

O processo de extração por solventes baseia-se em três etapas básicas, como:

- _ interações químicas na fase aquosa;
- _ distribuições nas fases das espécies

extraíveis;

_ interações químicas na fase orgânica.

Os sais de metais são geralmente solúveis em soluções aquosas, não somente pela alta constante dielétrica da água, tornando possível a dissociação de espécies iônicas, mas principalmente devido a natureza básica da água que resulta na solvatação dos íons metálicos. Com a hidratação, os íons metálicos estão protegidos dos solventes. A função do extrator é formar um complexo com o metal através da remoção da água para gerar uma espécie que possua uma grande afinidade com o solvente orgânico.

Isto é tão importante que a classificação dos sistemas de extração são baseados na natureza dos complexos formados.

MARCUS /65/ classifica os sistemas de extração considerando simultaneamente processo e extrator, em:

- _ distribuição de moléculas simples;
- _ extração por formação de complexos;
- _ extração por solvatação;
- _ extração por formação de pares iônicos.

Quando se deseja usar o processo de extração por solventes para a recuperação de urânio, deve-se avaliar diversos fatores que influenciam este processo, tais como:

- _variação da concentração do metal;
- _variação da concentração hidrogeniônica;
- _constante de dissociação do ligante livre;
- _variação da concentração do ligante livre;
- _estabilidade do quelato;
- _solubilidade do quelato;
- _agentes mascarantes;
- _agente salino.

A indústria nuclear descobriu o uso da técnica de extração por solventes somente nos últimos 40 anos. A alta solubilidade do Nitrato de urânio (UNH) em dietil eter foi muito explorada pelos pesquisadores nucleares, utilizando esta propriedade em processos de purificação de urânio .

A extração por solvente é muito usada no processamento de minérios de urânio. A natureza do extrator depende do tipo de lixívia usada. Muitos dos minérios de urânio são lixiviados com ácido sulfúrico (H_2SO_4) em presença de agentes oxidantes, deixando o urânio em soluções de lixiviação na forma do ion UO_2^{2+} (uranilo).

Vários foram os processos desenvolvidos para a obtenção de urânio como um subproduto de ácido fosfórico /10,59/. Um dos métodos mais promissores de recuperação de urânio em ácido fosfórico, baseia-se na extração por solventes utilizando ácido alquilfosfóricos. Entretanto, estes esteres são

quimicamente instáveis e tendem a sofrer uma degradação, especialmente na presença de ácidos fortes e temperaturas elevadas.

HURST, CROUSE e BROWN /41,42/ estudaram um grande número de extratores para a recuperação de urânio em ácido fosfórico e encontraram os maiores coeficientes de distribuição (relação entre a concentração total de uma substância na fase orgânica e a sua concentração na fase aquosa, usualmente em equilíbrio) na mistura ácido di(2-etilhexil)fosfórico [D2EHPA] - óxido de trioctilfosfina [TOPO].

MURTHY e col. /64/ observaram a eficiência da extração do UCIVD em meio fosfórico fazendo uso de ácidos difenilfosfóricos.

HURST e CROUSE / 14,43 / desenvolveram novos processos de recuperação de urânio utilizando a mistura de ácidos mono e di-octilfosfórico, designados MOPPA e DOPPA respectivamente, como alternativa para D2EHPA - TOPO .

A escolha do solvente orgânico é o aspecto mais crítico do processo de extração. Desde 1950 o extrator mais largamente utilizado para recuperar ou purificar urânio tem sido o fosfato de tri-n-butila (TBP). A grande popularidade do TBP provém do seu uso contínuo e eficaz nos mais importantes processos de extração de urânio, como nas instalações de reprocessamento do combustível de reatores. Este processo, conhecido como processo PUREX (Plutonium Uranium Reduction by Extraction) baseia-se na

propriedade dos nitratos de U(VI) e Pu(IV) serem extraídos pelo TBP, enquanto que os nitratos dos produtos de fissão são em geral, essencialmente insolúveis / 85 /.

II.3 TÉCNICA DE PRECIPITAÇÃO /80/

A precipitação química baseia-se nos princípios de coagulação-floculação-separação. O precipitado, para ser separado requer partículas suficientemente grandes que podem ser obtidas através da floculação. Para aglomerar os precipitados, deve-se neutralizar as cargas dessas partículas, para impedir a repulsão mútua (potencial zeta). Isto é possível adicionando reagentes apropriados. Os floculantes podem ser do tipo catiônico (como os cloridratos de polivinil), aniônicos (como ácidos carboxílicos) e do tipo iônico (poliacrilamidas).

A transformação dos íons, presentes no material de interesse, para formas insolúveis pode ser feita utilizando-se reagentes adequados.

Se a quantidade do elemento de interesse é da ordem de partes por milhão (ppm), podem-se usar isótopos estáveis desses elementos para arrastá-los para o precipitado ou usar compostos químicos com comportamento semelhante. Acrescentando-se substâncias catiônicas ou aniônicas, ou ainda mudando o pH do meio, pode-se promover uma co-precipitação. Neste processo obtém-se um precipitado "impuro" com substâncias que normalmente são solúveis nas condições do precipitado.

Outra forma de se transferir os elementos de interesse para o precipitado, é feita pela adsorção na superfície de sólidos formados durante o ajuste químico do material em estudo. A adsorção é resultante de mecanismos eletroquímicos complexos (forças eletrostáticas). Nas superfícies dos sólidos formados durante o ajuste químico aparecem forças eletrostáticas capazes de atrair os íons de interesse.

Os processos de precipitação química são:

_co-precipitação;

_precipitação por adição de sais catiónicos.

Alguns exemplos de precipitação:

_precipitação com hidróxido:



_precipitação com fosfatos:



_precipitação com ferrocianetos:



Em um processo de precipitação inicialmente ocorre a formação de partículas finamente divididas, ou colóides, que depois se aglomeram em flocos maiores. Para que esta floculação se realize, pode-se adicionar polieletrólitos orgânicos que neutralizam o potencial eletrocinético das partículas. As lamelas são o produto resultante da precipitação e podem ser isoladas por

filtração ou centrifugação.

Quando se deseja usar o processo de precipitação química visando a recuperação de urânio, deve-se analisar:

- _ pH, acidez/alcalinidade;
- _ presença de elementos aniônicos e catiônicos;
- _ agentes complexantes e
- _ concentração do elemento que se deseja recuperar .

Os precipitados e as lamas produzidos durante os tratamentos químicos, tem volumes variáveis dependendo do processo de precipitação envolvido, da quantidade de agentes de precipitação ou de agentes carregadores.

Ao lado da técnica de extração por solventes a precipitação apresentou grande importância na recuperação de urânio contido no ácido fosfórico, principalmente pela redução como fosfato $U(VI)$ /24,28,77 /, como tetrafluoreto de urânio (UF_6) /38/, como tricarbonato de amônio e urânio (TCAU) /30,36,37,39/ ou como peróxido de urânio /33,35/. Outra forma de aplicação dessa técnica consiste na co-precipitação de urânio como hidróxidos ou fosfatos de metais pesados, após a separação do ácido fosfórico por extração com álcoois /29/.

KETZINEL e col / 55 / recuperaram urânio de

sólidos não dissolvidos de lixívias clorídricas de minérios fosfatados por precipitação com amônia ou hidróxido de sódio.

A precipitação de urânio como peróxido de urânio tem sido comprovada como meio da recuperação de valores de urânio de soluções impuras derivadas de numerosas fontes, incluindo soluções de lixívias. Industrialmente a precipitação de urânio com H_2O_2 foi usada pela *American Metal Climax Company of Grand Junction, Colorado* /15/, nas instalações de *Bouchet*, da *French Atomic Energy Commission*, na França /23/, e nas instalações de *Springfields*, na Inglaterra /53/.

PIERRE PAGNY /70/ recuperou urânio de diferentes formas de filtrados utilizando um método de retenção, onde o urânio é adsorvido em um leito filtrante de fosfato alcalinos $[CaHPO_4 \cdot BaCa(PO_4)_2]$ ou o mesmo é removido por agitação na presença de um fosfato adsorvedor. A separação do concentrado de urânio é realizada por filtração. Este procedimento aplica-se a filtrados provenientes dos processos de obtenção de uranatos de sódio, amônio, magnésio, sais de urânio ou peróxido de urânio.

DOKUZOGUZ /32/, *MULLER* e col/27/ utilizaram a técnica de precipitação com peróxido de hidrogênio para a recuperação de urânio em filtrados provenientes da conversão do UF_6 a UO_2 , tendo como produto intermediário o TCAU. Este processo

está livre de poluentes ambientais, onde a amônia, carbonato e urânio são economicamente recuperados e reciclados na conversão do UF_6 a UO_2 .

A utilização de novos processos de recuperação de urânio de soluções aquosas vem sendo estudados. Algumas destas técnicas são : a ultrafiltração e o uso de membranas.

Do processo membrana fazem parte a osmose reversa e a eletrodialise. As aplicações da osmose reversa estão ainda em fase de aperfeiçoamento. Alguns estudos já foram realizados /54,55/ e dentre eles verifica-se a possibilidade de concentrar urânio de soluções aquosas, principalmente de soluções de ácido fosfórico (30% como P_2O_5). Este processo não requer uma neutralização do ácido, ou a adição de qualquer reagente químico que possa vir a interferir com a solução ácida bruta. Sendo assim, com este processo obtém-se uma solução de fosfato livre de ferro e impurezas orgânicas /34 /.

Alguns pesquisadores / 3,20,83 / analisam o interesse da recuperação de urânio em água do mar tendo em vista os problemas de suprimento de urânio em certos países. Foram propostos vários processos onde utilizam algumas das técnicas já citadas anteriormente.

A concentração de urânio nos oceanos parece ser razoavelmente constante, na ordem de 3 partes por bilhão

(3×10^{-9}).ppb, representando um conteúdo total de urânio no mar de aproximadamente 4000Mt /01/.

Muitas incertezas estão associadas com o projeto de extrair urânio da água do mar, tais como os aspectos ambientais, consumo de energia e processos de extração/eluição /11/.

O custo da produção está estimada em torno de US\$150/lb U_3O_8 e provavelmente será reduzido no futuro, dependendo do progresso das pesquisas referentes aos sistemas absorvedores utilizados.

A eletricidade proveniente de instalações nucleares que utilizam o urânio extraído do mar, caso estivesse em operação e com a tecnologia existente hoje, em muitas regiões, seria mais econômica do que a eletricidade produzida pelo carvão ou óleo.

Diferentes grupos de pesquisas propuseram muitos métodos de recuperação de urânio em água do mar, tais como:

_precipitação em lagos abertos, ou sistemas de depuração biológica usando hidróxidos ou fosfatos de alumínio e ferro como agentes precipitantes ou mesmo usando trocadores sintéticos ou naturais em suspensão;

_extração líquido-líquido por solventes orgânicos;

_microrganismos marinhos;

_troca iônica com trocadores orgânicos ou inorgânicos submersos na água do mar em movimento.

Uma série de estudos foram realizados entre os anos de 1962 e 1968 pelos pesquisadores do Atomic Research Establishment, Harwell e do Engineering Group, Risley onde foi verificado que o melhor trocador para recuperar urânio de água do mar foi o hidróxido de titânio /11/.

Os pesquisadores do Reactor Institute, Institute of Industrial Sciences of the Tokyo University e o Japan Monopoly Corporation, Tokyo, tornaram sistemáticas as pesquisas para obtenção do urânio de água do mar, em 1966. Os pesquisadores japoneses têm reexaminado globalmente vários problemas, tais como a extração por solventes, trocadores biológicos, trocadores de baixo custo, como o carvão ativo, galena (PbS) e melhorando os métodos de preparação de hidróxidos de titânio /11/.

LASKORIN e col /60/ utilizaram vários materiais adsorvedores e coprecipitantes para desenvolver um método de recuperação em águas naturais. Neste procedimento a recuperação engloba processos de adsorção química, adsorção física sobre superfícies coloidais e a captura de suspensões contendo urânio. Resultados satisfatórios foram obtidos pelos adsorvedores a base de fosfato de cálcio (adsorvedores catiônicos), AH-2F (adsorvedores aniônicos) e alumínio como coprecipitantes.

Na República Federal da Alemanha tem-se analisado o uso do material sintético ultramarinho, mas este material deve ter um pH diferente do pH das águas fechadas, como bacia, enseada. Os pesquisadores do mesmo centro de pesquisa, em Jülich, têm realizado estudos sobre a seleção de grupos de algas capazes de concentrar urânio, onde alguns resultados satisfatórios foram alcançados /11/.

CAPÍTULO III

DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO - TCAU

A conversão do UF_6 ao pó de UO_2 é uma etapa intermediária no Ciclo do Combustível para reatores refrigerados a água leve, que utilizam pastilhas de UO_2 como combustível /13, 82/.

Na Figura III.1, apresenta-se de forma esquemática o Ciclo do Urânio para reatores que utilizam UO_2 como combustível.

O UF_6 é a matéria prima utilizada no processo de conversão, mas em muitos casos é desejável que a planta de conversão possa também utilizar como matéria prima o Nitrato de Urânio [$UO_2(NO_3)_2$]. Os compostos obtidos da recuperação de urânio de filtrados gerados no processo de conversão do UF_6 a TCAU, assim como os resíduos gerados na fabricação de pastilhas de UO_2 devem ser reciclados. Sendo assim, estes resíduos são dissolvidos com ácido nítrico e posteriormente processados como uma solução de $UO_2(NO_3)_2$ /82/.

Para a conversão do UF_6 ao pó de UO_2 foram desenvolvidos, em escala industrial, quatro diferentes métodos, que

podem ser divididos em duas categorias /82/:

_via úmida - que consiste na obtenção de um produto intermediário entre o UF_6 e o UO_2 , através da precipitação de compostos de urânio de soluções aquosas. Neste caso destacam-se os processos de obtenção do diuranato de amônio (DUA) e o processo de obtenção do tricarbonato de amônio e urânio (TCAU);

_via seca- onde o UF_6 é decomposto e reduzido diretamente a UO_2 , fazendo uso de vapor e hidrogênio (H_2). Neste caso destacam-se os processos por leito fluidizado e forno rotativo (IDR-Integrated Dry Route).

O desenvolvimento do processo de conversão do UF_6 e nitrato de urânio em UO_2 via TCAU foi iniciado nos anos 1980 pela NUKEN, na Alemanha /82/, onde numerosas patentes foram concedidas /40,72/. A produção industrial foi subsequentemente realizada pela KWU (Kraftwerkunion) e RBK (Reaktorbrennelementunion) na Alemanha. Acredita-se que, em comparação com os outros processos de conversão duas vantagens estão associadas:

- _ alta escoabilidade do pó de UO_2 proveniente do TCAU, facilitando o processo de fabricação de pastilhas;
- _ o processo TCAU, no caso da conversão $UF_6 - UO_2$, é capaz de reduzir a concentração de Fluoreto para níveis bastante baixos.

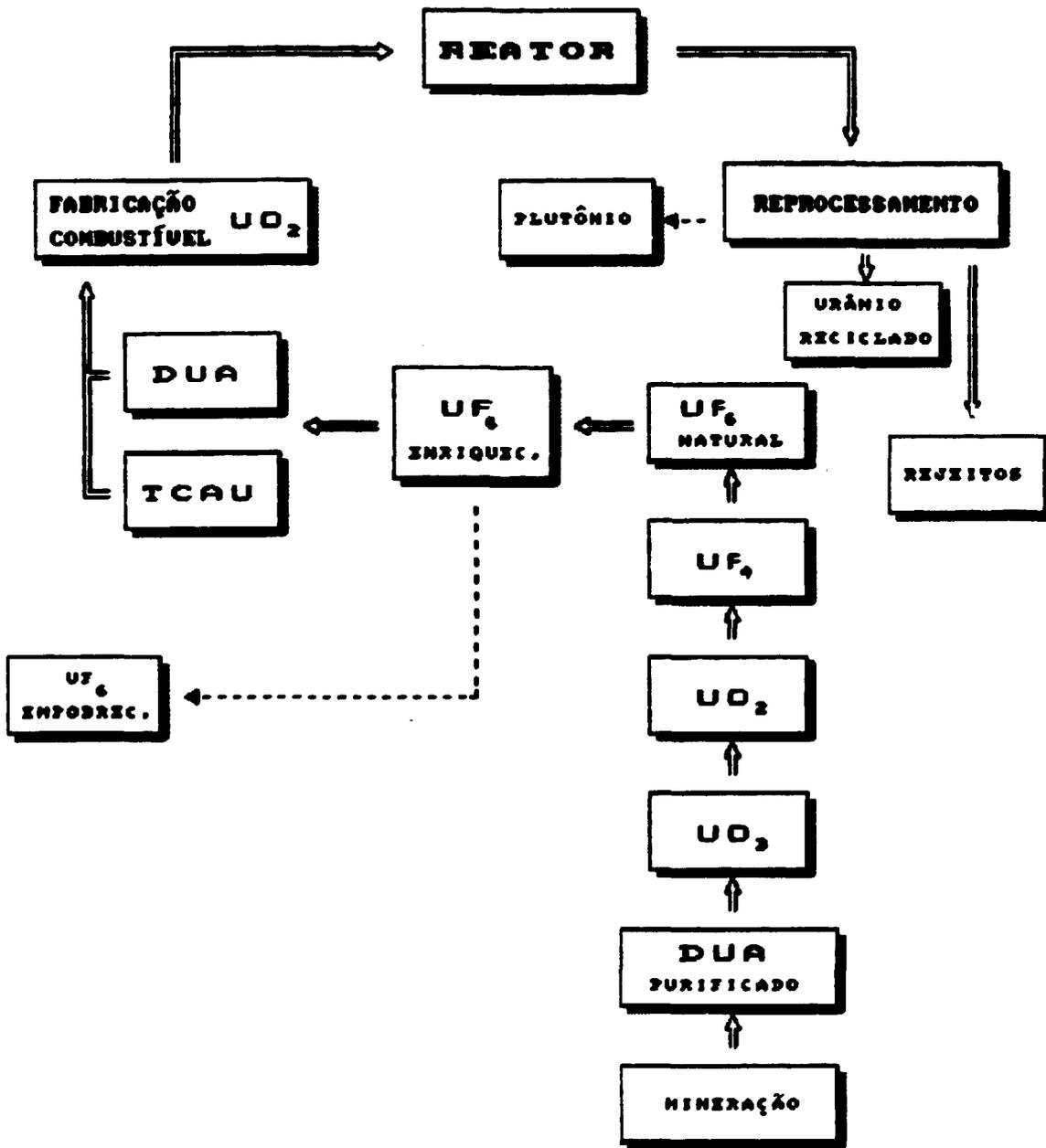
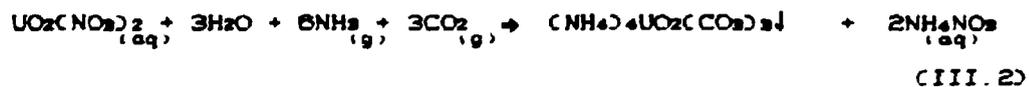
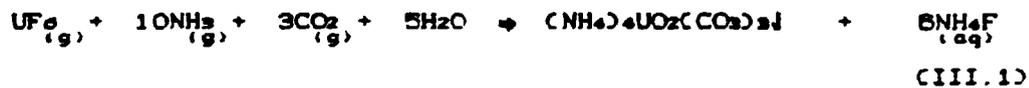


FIGURA III.1-Ciclo do urânio para reatores que utilizam UO₂ como combustível /73/.

III.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO TCAU /73/

No desenvolvimento deste processo pode-se usar como matéria prima, tanto o UF₆ como uma solução de UO₂(NO₃)₂, onde o urânio reage com uma solução contendo bicarbonato de amônio, segundo as reações globais:



No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) a unidade piloto instalada para a obtenção do TCAU tem a capacidade de processar no máximo 20Kg de UF₆ produzindo cerca de 29 Kg de TCAU por batelada .

O processo para a obtenção do TCAU a partir do UF₆ envolve basicamente as seguintes etapas:

- _ evaporação do UF₆;
- _ precipitação do TCAU;
- _ filtração e lavagem do TCAU;
- _ lavagem dos gases.

III.11 Evaporação do UF₆

O cilindro de UF₆ é introduzido em uma autoclave e aquecido com vapor saturado até uma temperatura de 95°C.

III.12 Precipitação do TCAU

A hidrólise do UF₆ e a precipitação do TCAU, ocorrem em um reator químico despressurizado. No reator adiciona-se NH₃, CO₂ e H₂O, formando uma solução de bicarbonato de amônio. Após atingir a concentração desejada adiciona-se concomitantemente o UF₆ pelo mesmo bico injetor onde flui o CO₂. A diluição do UF₆ é feita com CO₂, para melhorar a sua eficiência de absorção e evitar a obstrução do bico injetor, visto que o contato do UF₆ com uma solução recirculante provoca imediata precipitação de um composto de urânio que pode obstruir a sua entrada. A vazão do UF₆ deve ser rigorosamente controlada, pois esta, juntamente com a temperatura de precipitação vão determinar a granulometria do TCAU.

Após o término da alimentação do UF₆, continua-se por mais alguns minutos a alimentação de CO₂ e NH₃ para diminuir a solubilidade do precipitado e garantir que todo o UF₆ tenha sido arrastado das tubulações e absorvido na solução.

A dosagem dos reagentes é realizada de maneira que o pH da suspensão fique no intervalo de 8,5 - 9,0, que é o pH de precipitação do TCAU.

III.13 Filtração e Lavagem do TCAU

A suspensão após resfriada é transferida a um filtro horizontal rotativo a vácuo. O filtro é composto de um disco horizontal e de um raspador. Inicia-se, portanto, a primeira filtração.

O filtrado desta primeira filtração é enviado para um vaso de decantação. Antes de ser realizada a primeira filtração da batelada seguinte, retira-se o sobrenadante desse vaso, onde é enviado para a Unidade de Tratamento dos filtrados para a recuperação do urânio residual.

Terminada a primeira filtração, a próxima etapa é a lavagem da torta de TCAU com uma solução de NH_4HCO_3 1,0M, cuja finalidade é retirar o fluoreto. Realiza-se então a segunda filtração cujo filtrado, é bombeado para o reator, recirculado por alguns minutos e enviado novamente para o filtro. Essa operação é feita para limpeza do reator e das linhas.

Inicia-se então a terceira filtração onde o

filtrado gerado (filtrado II) é utilizado na precipitação do TCAU da batelada seguinte.

Após a filtração, é realizada uma etapa de lavagem do TCAU com etanol anidro para baixar o teor de umidade. O filtrado desta quarta filtração (filtrado III) é coletado em um vaso de decantação.

III.14 Lavagem dos Gases

O sistema de lavagem dos gases utilizado nesta Unidade é composto de duas colunas, onde a primeira consiste de um lavador-absorvedor e a segunda um lavador-aspersor. Ambos lavadores contém água desionizada. A água circula por meio de uma bomba, passando por meio de um bico injetor, que segundo o princípio desse "jato d'água", aspira os gases provenientes do precipitador.

Os gases provenientes do precipitador são NH₃, CO₂, ar, vapor d'água e eventualmente UF₆.

Na Figura III.2 apresenta-se o diagrama de blocos da produção do TCAU a partir do UF₆.

III.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO TCAU /73/

Os compostos de urânio destinados a fabricação

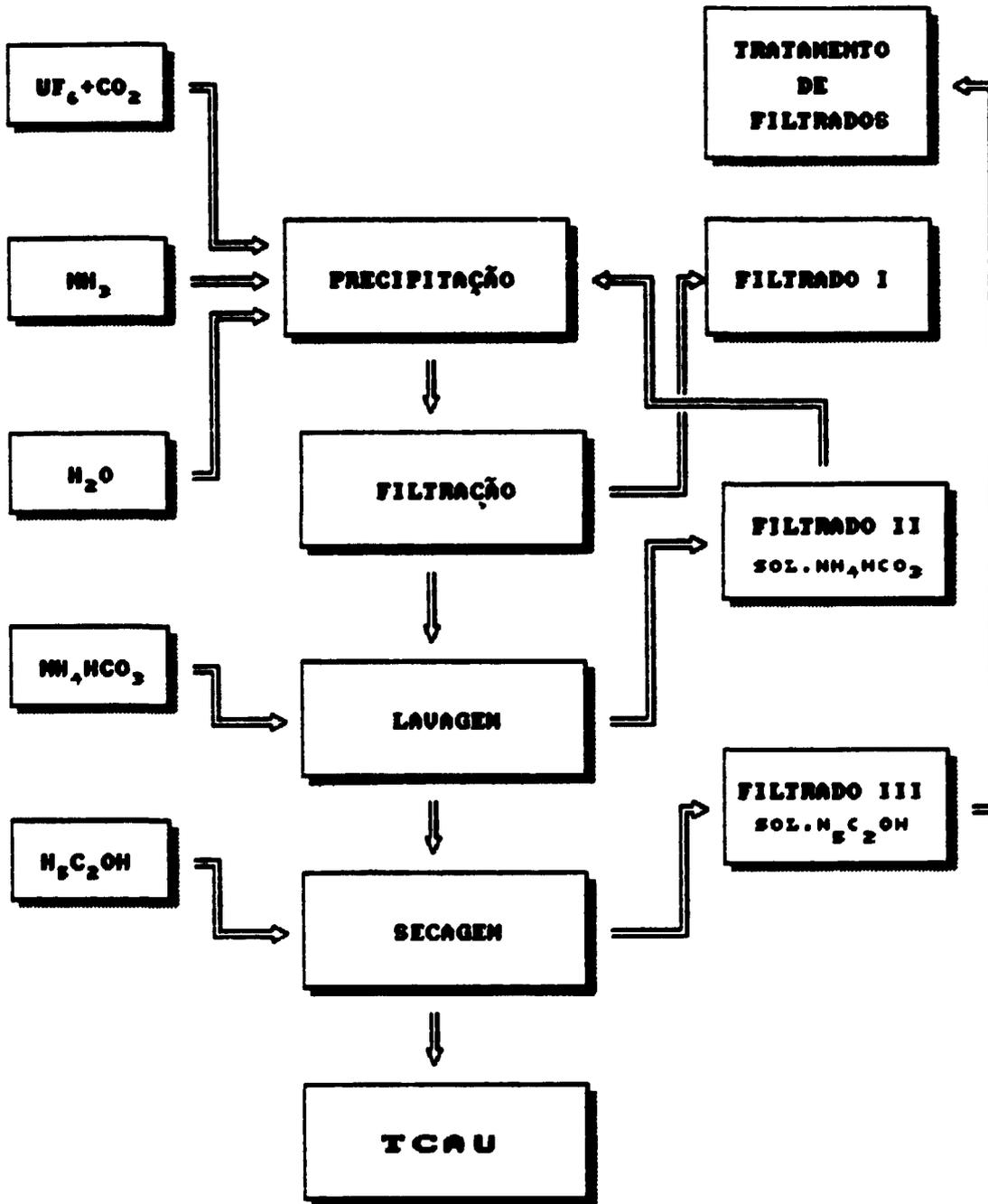


FIGURA III.2- Diagrama de blocos da produção de TCAU a partir do UF_6 /73/.

combustível devem apresentar propriedades físicas e químicas definidas.

Nas Tabelas III.1 e III.2 apresentam-se as principais propriedades físicas e químicas que o pó do TCAU deve possuir.

TABELA III.1

Principais propriedades Físicas do TCAU /73 /

Área de superfície específica	~ 0.2m ²
Densidade solta	1.0 a 1.5g/cm ³
Granulometria	20 a 80μ
Forma do cristal	mono cristal prismático arredondado nos vértices e nos lados cuja a relação comprimento diâmetro está entre 1:1 e 3:1
Massa específica	2.77g/cm ³

TABELA #2

Principais propriedades químicas do TCAU /73/

Fórmula grama	$(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	
	Teórico	Prático
Massa molecular	522,03	522
Urânio (%)	45,60	40 a 45
UO ₂ (%)	51,73	50 a 51,7
NH ₄ ⁺ (%)	13,48	13 a 13,7
CO ₃ ⁻ (%)	34,48	33,6 a 34,4
F ⁻ (µg/g)	-	<500
H ₂ O (%)	-	2 a 3
Impurezas Gerais		
Elemento	µg/g TCAU	
Ag, Bi, Cd, Cu, Mg, Ca, Mo, Pb, Sn, W, Ta, Ti, Th	<200	
Al, Mn, P	250	
Cr, Ni, Si, V, Zn,	2	
Fe	<50	
Cl	20	
Ca, Ba	2	
Co	10	

Na Figura III.3, apresenta-se um difratograma típico do TCAU, obtido a partir do UF₆.

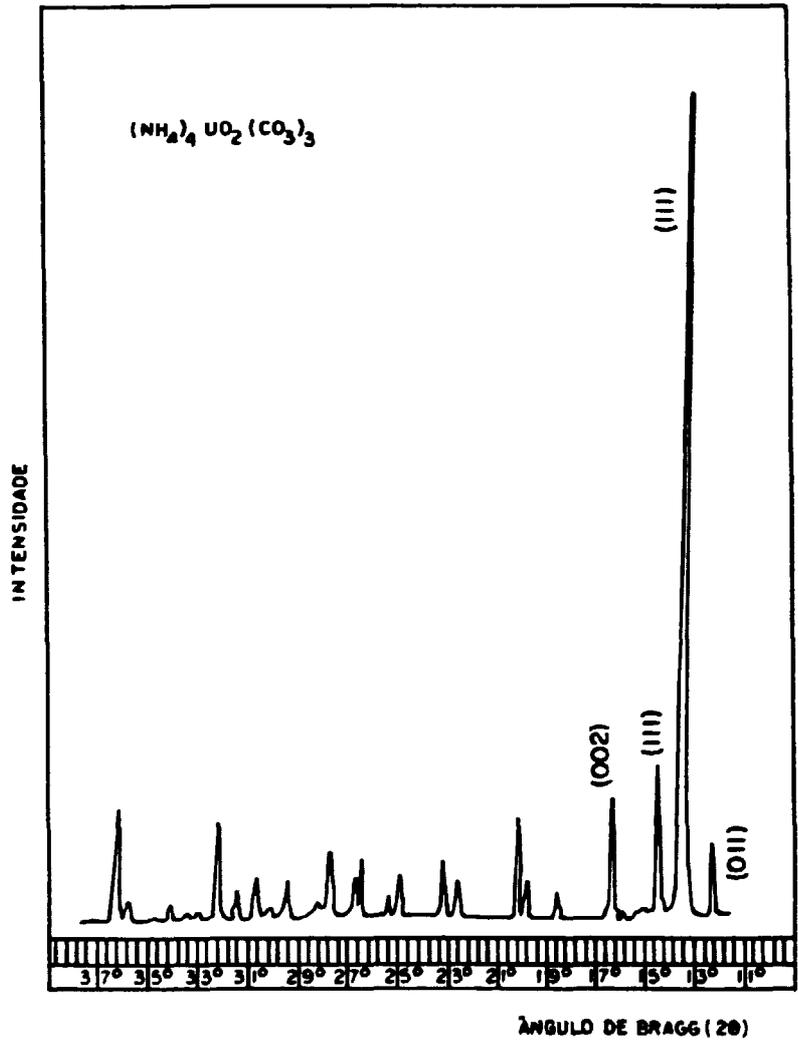


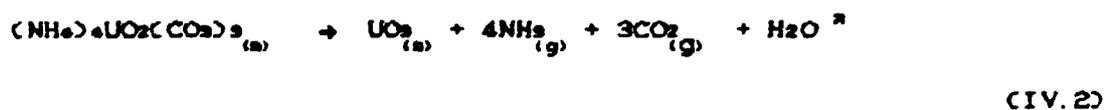
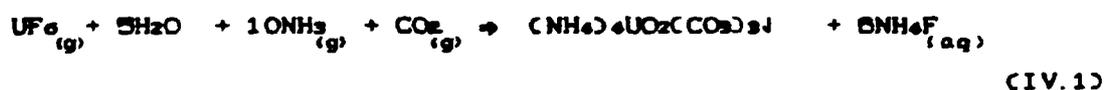
FIGURA III.3- Difratograma típico do TCAU /73/.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Visando a fabricação de combustíveis para reatores nucleares, utilizou-se a conversão do UF₆ a UO₂, tendo como produto intermediário o TCAU.

Esse processo baseia-se nas seguintes reações:



No filtrado gerado na conversão UF₆-TCAU, observa-se uma alta concentração de CO₃²⁻, NH₄⁺, F⁻ e resíduos a nível de traços de urânio.

Os ions CO₃²⁻ estão presentes no filtrado isto porque o CO₂ utilizado na precipitação não foi totalmente consumido na reação. A amônia no filtrado é proveniente de uma certa quantidade que não foi consumida durante a precipitação do TCAU e que conseqüentemente reagiu com os ions F⁻ livres, oriundos do UF₆. No filtrado em estudo, existe também uma certa quantidade de amônia livre presente. É sabido que tanto o CO₂ como a NH₃, durante

o processo de obtenção do TCAU, são usados em quantidades maiores do que o estequiométrico.

Entretando, existe no filtrado resíduos de urânio, proveniente da própria solubilidade do sal, sob determinadas condições.

Neste estudo teve-se como objetivo somente a recuperação do urânio presente no filtrado I, mas seria possível recuperar quantitativamente e de maneira econômica todos os outros constituintes do filtrado.

Existem processos bastante conhecidos, para a separação do dióxido de carbono (CO_2) da amônia, onde fazem o uso de soluções aquosas de nitrato de amônio (NH_4NO_3) ou etanolamina /57/.

A amônia pode ser liberada do filtrado através de lixívias de hidróxido de sódio /58/.

O fluoreto pode ser precipitado e separado como fluoreto de cálcio (CaF_2). Este processo será discutido posteriormente.

Os processos mencionados ou outros similares, tem suas desvantagens e possuem em comum o alto custo dos equipamentos, além do grande consumo de reagentes envolvidos. Um dos fatores mais desfavoráveis é o aumento na concentração de sais no filtrado, antes mesmo do tratamento de recuperação terminar,

como é o caso da adição de lixívias de soda, utilizada para recuperar amônia ou a adição de ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄) para recuperação do CO₂ /56,57/.

No procedimento aqui proposto iremos somente recuperar o urânio, como amonioperóxido fluorurânico (APOFU) e o fluoreto, de modo indireto. Tanto os íons NH₄⁺ como os CO₃⁼ neste trabalho, são apenas liberados do filtrado, na forma de gases, onde são enviados para o sistema de lavagem.

Na Figura IV.1 apresenta-se o diagrama de blocos do processo proposto para a recuperação do urânio de filtrados provenientes da conversão do UFs a TCAU.

IV.1 MATÉRIA PRIMA E REAGENTES

IV.1.1 Matéria prima

Na unidade de produção de TCAU gera-se principalmente dois filtrados:

- _ filtrado I, resultante da primeira filtração do TCAU;
- _ filtrado III, que consiste basicamente de álcool etílico (H₅C₂OH), utilizado na lavagem do TCAU com a finalidade de reduzir o teor de

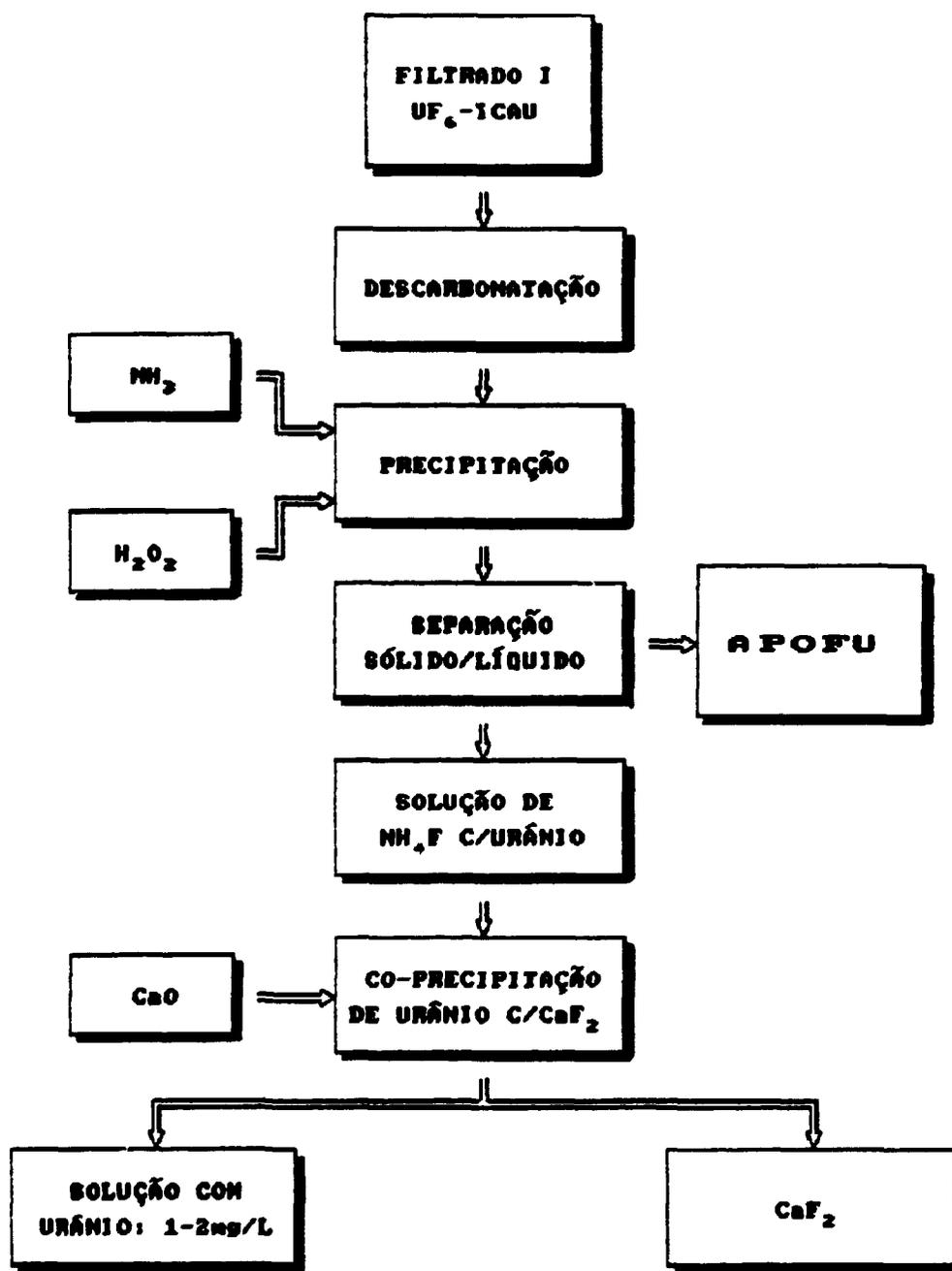


FIGURA 10.1- Diagrama de blocos do processo de recuperação de urânio do filtrado I do TCAU UF₆.

umidade.

A matéria prima utilizada neste trabalho foi o filtrado I, consistindo principalmente de uma solução de fluoreto amônio (NH_4F) com uma concentração de urânio em torno de 300mg/L.

IV.12 Características do Filtrado I

O filtrado I proveniente da primeira filtração do TCAU, possui uma quantidade muito grande de NH_4^+ , CO_3^{2-} , F^- e em concentração baixa, urânio.

Na Tabela IV.1 apresenta-se as principais características químicas e físicas do filtrado I proveniente da conversão do UF₆ a TCAU.

IV.13 Reagentes

- _ Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%, grau p.a. Merck S.A;
- Amônia Anidra (NH_3): especificação da amônia é comercial tendo pureza mínima de 99,8% com teor de água de 30 $\mu\text{g/g}$ NH_3 e com teor de óleo de 2,5 $\mu\text{g/g}$ NH_3 ;
- _ Óxido de cálcio (CaO), grau p.a. Merck

TABELA IV.1

Características químicas e físicas do filtrado I proveniente do TCAU obtido a partir do Ufo.

Íon	Concentração média	Impurezas Metálicas	µg/g
U (VI)	300mg/L	Cd, Al, Mg, Mn	< 2
CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻	80 g/L	Ca, B, Zn, Mo	2,8
NH ₄ ⁺	110 g/L	Ni, Cu, Cr	10
F ⁻	100 g/L	Fe	10,5
	Densidade	1,080g/cm ³	
	pH	9,0	
	Atividade específica (urânio natural)	5,1 Bq/mL	

IV.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

- _ pHmetro: os valores de pH foram controlados pelo pHmetro marca DIGIMED, DMPH-2, escala de 0 - 14;
- _ Controlador de temperatura marca DIGIMED TT-1T;
- _ Centrífuga tipo TA 05-00-105, vazão máxima de 240L/h. 12000rpm.
- _ Reator de decarbonatação/precipitação em aço inoxidável 304 com capacidade de 20 Litros;
- _ Filtro a vácuo feito em aço inoxidável 304.

IV.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO

O processo para a recuperação de urânio de soluções aquosas fluoretadas (filtrado I), gerado no processo de obtenção do TCAU a partir do UFe, envolve duas etapas:

- _ precipitação do urânio com peróxido de hidrogênio;
- _ co-precipitação do urânio com fluoreto de cálcio.

IV.3.1 Precipitação do urânio com peróxido de hidrogênio

Do processo de conversão do UFe ao pó de UO₂ tendo como produto intermediário o TCAU, gera-se um filtrado contendo urânio em uma concentração de 300mg/L. Neste filtrado

ainda estão presentes NH_4^+ , CO_3^{2-} e F^- .

O processo para a recuperação do urânio através de sua precipitação com H_2O_2 envolve as seguintes fases:

- _ descarbonatação;
- _ precipitação;
- _ decantação;
- filtração.

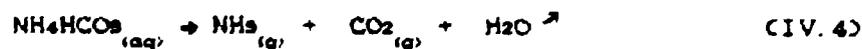
Deste processo resulta um composto de urânio denominado Amônioperoxidofluoruranato - APOFU.

IV.3.11 Descarbonatação

A solução proveniente da conversão do UF_6 ao TCAU é encaminhada para o reator de descarbonatação para garantir as condições de processo adequadas a precipitação do urânio-APOFU.

Inicia-se a descarbonatação através do borbulhamento de ar simultaneamente ao aquecimento, até que o filtrado atinja a temperatura de 95°C por um período de 15 minutos.

As reações envolvidas nesta etapa são:





Após o término da decarbonatação a solução é resfriada, passando-se água pela camisa do reator, até que atinja 50°C - 60°C.

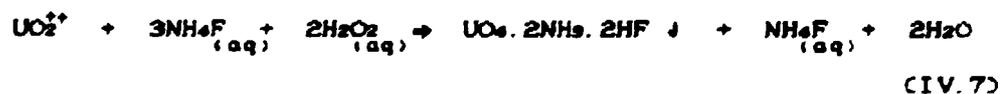
IV.3.12 Precipitação do APOFU

A solução, agora isenta ou pobre de ions carbonato segue para o reator de precipitação.

Inicia-se o borbulhamento de ar e NH₃ até atingir o pH 8,5. A temperatura é mantida constante a 60°C, por meio de aquecimento elétrico.

Adiciona-se lentamente H₂O₂ 30% com agitação mecânica e borbulhamento simultâneo de ar e NH₃. A temperatura de precipitação permanece constante.

As reações envolvidas na precipitação do APOFU são:



Os gases gerados na precipitação são enviados para o sistema de colunas de lavagem.

IV.3.13 Decantação e Filtração

Após a precipitação do urânio, interrompe-se o fornecimento de calor e deixa-se a solução em repouso por um período de 2,5h.

O sobrenadante, cerca de 90% do volume, é enviada para o reator de co-precipitação do urânio com CaF_2 .

A polpa de precipitação do APOFU é enviada para a centrífuga com o objetivo de separar o APOFU do filtrado.

Após todo o filtrado ter sido liberado na centrífuga, lava-se o APOFU com água.

A torta resultante da centrifugação terá uma concentração de 20% de umidade e posteriormente será enviada para um processo de calcinação, visando a obtenção do U_3O_8 .

No filtrado obtido da centrifugação tem-se uma concentração de urânio em torno de 6 - 7 mg/L.

IV.3.2 Co-precipitação do urânio com fluoreto de cálcio

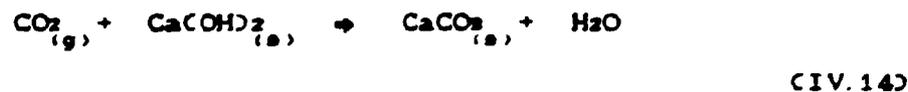
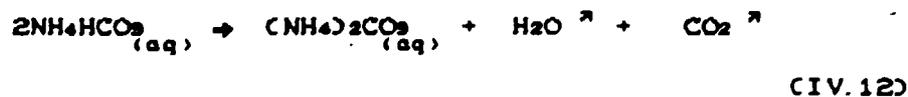
A solução sobrenadante resultante do processo de precipitação do APOFU, é aquecida até a temperatura de 70°C . A seguir adiciona-se o CaO , com um excesso de 20% em relação ao ion

fluoreto. A solução é mantida a 70°C por um período de 2hs., sob agitação.

Ao término desse período a solução tem um pH 11 e o volume, no final da operação, está em torno de 55% do volume inicial, sendo resfriada a 25°C.

Após a precipitação do CaF₂, a suspensão é filtrada. A torta de CaF₂ contém cerca de 3% de umidade.

As reações envolvidas na precipitação do CaF₂ são:



No processo de filtração, para separar o CaF₂

utiliza-se um filtro de sucção a vácuo (400mmHg).

O teor de urânio no filtrado do CaF_2 está em torno de 1 - 2mg/L.

IV.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

IV.4.1. Análise Química

A caracterização por análise química foi utilizada com dois objetivos: determinação dos teores dos principais constituintes dos precipitados e dos filtrados obtidos; e determinação dos teores de impurezas nas amostras de APOFU .

Os teores de urânio no composto acima mencionado, APOFU, foram determinados pelo método gravimétrico utilizando um processo de calcinação / 48 /. Nos filtrados, os teores de urânio foram determinados pela técnica voltamétrica de gota pendente de mercúrio, onde o urânio é oxidado a U(VI) com o ácido nítrico concentrado. Posteriormente é registrada uma curva de potencial versus corrente de uma alíquota da amostra, entre 0 e $-0,3V \times ECS$, utilizando um microeletrodo de mercúrio. Determina-se o teor de urânio pelo procedimento de adição padrão / 49 /. O equipamento utilizado foi um Polarógrafo Princeton Applied Research - PAR, modelo 174 com eletrodos de gota pendente de mercúrio.

O método para a determinação do teor de amônia tem como princípio a microdifusão da amônia que se desloca da solução (colocada em uma célula de microdifusão de Conway) por tornar-se o meio fortemente básico e desse modo exercer uma tensão que facilita o escape da amônia. A amônia liberada reage com uma solução de ácido sulfúrico, colocada no compartimento interno da célula, que não exerce tensão alguma para a absorção da amônia. O excesso de ácido sulfúrico na solução que não reage com a amônia é titulado com uma solução padronizada de hidróxido de sódio.

Os teores de fluoreto foram determinados por meio de eletrodos seletivos conectados a um analisador de ions, após a separação dos cations por troca iônica. O eletrodo seletivo, com dispositivo sensível ao ion F^- , quando submerso na solução, desenvolve um potencial elétrico que é provocado pela atividade do ion que é proporcional à concentração do ion livre na solução diluída. O aparelho analisador de ions, mede esse potencial contra um potencial constante de referência e uma vez calibrado, fornece o resultado já como concentração do ion na solução / 48/.

As análises foram realizadas em um *Analisador de Ions* com 2 canais, modelo E920 - marca ORION.

As principais impurezas metálicas foram determinadas pela Técnica de Espectrografia de Emissão. Foi utilizado um *Espectrografo Jarrel Ash Company*, que tem como base a medida da densidade óptica das linhas espectrais características de cada elemento quando a amostra é submetida a excitação por meio de

um arco de corrente contínua / 45 /.

Os teores de água e carbonato no APOFU são considerados impurezas. Os teores de água são determinados pelo método de Karl Fischer /50/. Os teores de carbonatos no APOFU foram realizados através do método que tem como princípio a liberação de dióxido de carbono por acidificação e aquecimento, em um sistema fechado, da amostra solubilizada. Utiliza-se um fluxo de gás nitrogênio para arraste do CO₂ que reage ao passar através de uma solução de hidróxido de sódio. Para quantificar o CO₂ liberado, efetuam-se duas titulações: a primeira corresponde a titulação do carbonato e do hidróxido; a segunda corresponde apenas a parcela devido ao hidróxido, onde utiliza-se uma alíquota sem fazer a primeira titulação e precipita-se o carbonato com adição de solução de cloreto de bário (BaCl₂). Não há necessidade de remoção do carbonato de bário antes da titulação. O teor de carbonato da amostra é calculado com a diferença dos volumes das duas titulações / 52/.

IV.4.2 Difratomia de raios-X

A utilização da técnica de difração de raios-x tem como finalidade a identificação dos compostos obtidos.

Esta técnica consiste em incidir um feixe de raios-x de comprimento de onda λ sobre a amostra, variando o ângulo de incidência (θ), de maneira que o ângulo de incidência iguale-se ao ângulo de reflexão, ou seja, quando a Lei de Bragg é obedecida,

ocorre um registro gráfico referente a um dos picos de difração

As análises foram realizadas num *Difratometro Geiger flex (Rigaku Denki)*, modelo SG-8, com tubo de cobre ($\lambda = 0.154178\text{nm}$) e filtro de níquel. A interpretação dos difratogramas foi feita segundo procedimentos da *Powder Diffraction File*.

IV.4.3 Termogravimetria

A termogravimetria foi utilizada para caracterização das amostras de APOFU.

Foram obtidos dois tipos de curvas: curva termogravimétrica (TG), referente a perda de massa em função da temperatura de aquecimento, e a curva termogravimétrica derivativa (DTG), que corresponde a primeira derivada da curva termogravimétrica. Nesta última, as inflexões são substituídas por picos, que delimitam áreas proporcionais às alterações de massas sofridas pela amostra.

O equipamento utilizado foi um sistema modular de análise termogravimétrica da *Du Pont Instruments*, modelo 931. As curvas TG e DTG foram obtidas ao ar e velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. até 900°C .

IV.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que tem sido amplamente utilizada para a avaliação da geometria e dimensão dos aglomerados e das partículas primárias. Este aspecto é decorrente do fato de que o microscópio eletrônico de varredura oferece vantagens de maior profundidade focal e maior facilidade de preparação das amostras, quando comparado com outros microscópios eletrônicos.

Basicamente, o microscópio eletrônico de varredura consiste em um canhão emissor de elétrons, que dirigidos à superfície de uma amostra por lentes magnéticas, produzem elétrons secundários. Estes são captados pelo campo elétrico de um coletor e utilizados na formação da imagem. Enquanto o feixe eletrônico varre a superfície da amostra, um cinescópio prove sua imagem com um efeito tri-dimensional.

As amostras de APOFU foram dispersas a seco num suporte de alumínio e recobertas com ouro. A análise foi efetuada num microscópio eletrônico de varredura, marca *Philips*, modelo XL30.

IV.4.5 Densidade

A densidade de um pó é definida como sendo a massa de um pó por unidade de volume, incluindo a porosidade inerente do material. Nesta categoria, podem ser

consideradas tres tipos de densidades: solta, batida e aparente /47/.

A densidade solta é a relação entre a massa e o volume ocupado pelo pó, sem a ação de qualquer força externa que cause compactação. A densidade batida é a relação entre a massa e o volume ocupado pelo material ao ser vibrado ou compactado por quedas sucessivas. A densidade aparente é a relação entre a massa e o volume de um líquido com densidade conhecida. A técnica empregada faz o uso do picnômetro, para a determinação do volume ocupado pelo sólido. Utilizou-se a picnometria com água, que consiste em uma técnica bastante difícil que exige muitos cuidados, tanto do operador como das condições experimentais fixadas (controle preciso das massas envolvidas e da temperatura do líquido).

IV.4.6 Área de superfície específica por adsorção gasosa

A adsorção gasosa foi utilizada para a determinação da área de superfície específica das amostras de APOFU. Esta técnica consiste na medida das alterações sofridas pelo nitrogênio, quando uma amostra é submetida a variações de pressão na temperatura do nitrogênio líquido. Para relacionar a adsorção física das moléculas de nitrogênio sobre o pó com a área específica do mesmo, são utilizadas as equações matemáticas elaboradas por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) /76/.

Utilizou-se um equipamento da Ströhlein Instrument (AREA - meter II).

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a implantação do processo proposto foi necessário estabelecer uma série de parâmetros experimentais.

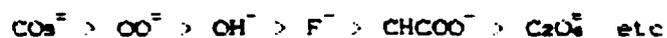
Com a finalidade de se obter uma avaliação dos parâmetros envolvidos no processo, o estudo foi dividido em duas etapas:

- _ recuperação do urânio por precipitação com H_2O_2 ;
- _ co-precipitação do urânio com CaF_2 .

V.1 RECUPERAÇÃO DO URÂNIO POR PRECIPITAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O filtrado proveniente da primeira filtração do TCAU, consiste de uma solução aquosa de NH_4F , onde estão presente em grande quantidade NH_4^+ , CO_3^{2-} e F^- e em pequena concentração o urânio.

O urânio possui uma alta afinidade de complexação com alguns ânions, tais como:



O grupo carbonato ocupa o primeiro lugar na série de ligantes. Sendo assim, em soluções aquosas a presença em excesso de ions carbonatos ou bicarbonatos favorece a formação de complexos de carbonatos de urânio, especialmente o tricarbonato de urânio, como apresentado na Figura V.1.

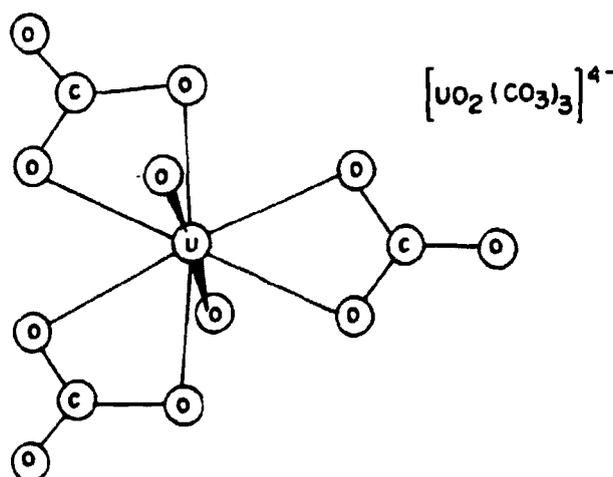


FIGURA V.1 - Complexo Tricarbonato de Urânio /12/.

Os primeiros estudos realizados foram referente a solubilidade do TCAU em soluções carbonatadas, já que o urânio contido no filtrado provém da solubilidade deste sal.

Nas Figuras V.2 e V.3 apresentam-se a dependência da solubilidade do TCAU em soluções de carbonato de amônio [(NH₄)₂CO₃] e bicarbonato de amônio (NH₄HCO₃) em relação a temperatura.

Observa-se que a solubilidade do TCAU decresce com o aumento na concentração de (NH₄)₂CO₃ e NH₄HCO₃.

O filtrado I do TCAU é formado principalmente de uma solução de NH₄F, com excesso de ions carbonato e bicarbonato. O urânio tem uma grande afinidade com estes ions, possibilitando a formação de complexos estáveis, como o tricarbonato de urânio.

Com a finalidade de recuperar o urânio de filtrados do TCAU, existe a necessidade do urânio encontrar-se em uma forma dissociada, sendo assim faz-se necessário um beneficiamento do filtrado antes da etapa de precipitação. Isto é feito através da liberação dos ions carbonatos, na forma de CO₂.

V.11 Descarbonatação

Em soluções aquosas, o estado em que o urânio encontra-se dissolvido é predominantemente influenciado pela concentração de CO₃²⁻ e pelo valor do pH.

O complexo tricarbonato de urânio formado é

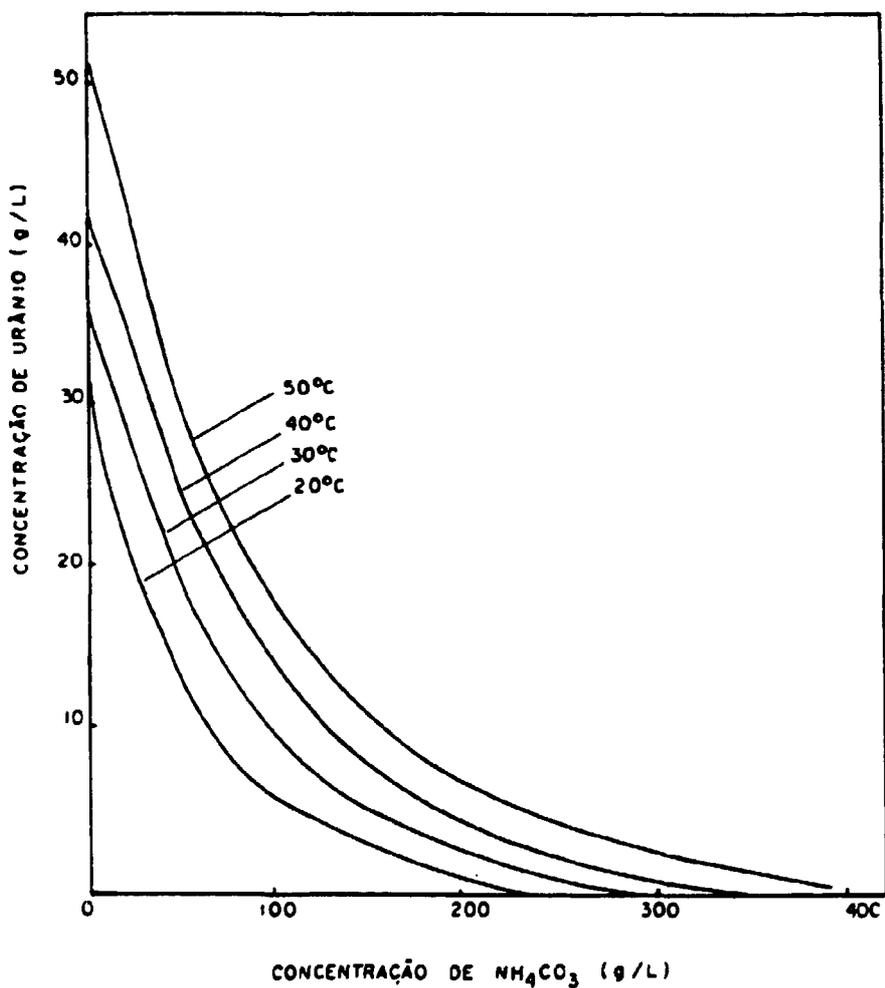


FIGURA V.2 - Solubilidade do TCAU em soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ em várias temperaturas.

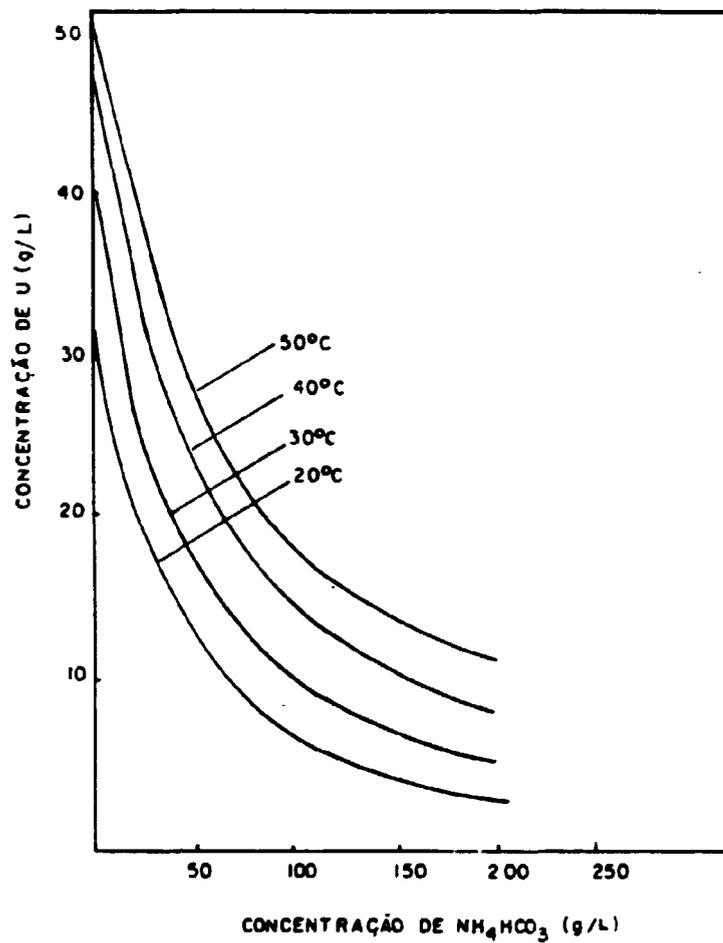


FIGURA V.3 - Curvas de solubilidade do TCAU em soluções de NH_4HCO_3 para várias temperaturas

estável próximo ao pH 8,2, mas decompõe-se rapidamente em presença de ions H_3O^+ /12/.

Na tabela V.1 apresentam-se as regiões de estabilidade dos complexos de carbonato de urânio em soluções aquosas.

Como o complexo tricarbonato de urânio é termicamente instável, fez-se um estudo de descarbonatação do filtrado, onde este foi submetido a uma variação de temperatura auxiliado pela injeção de ar e agitação mecânica, fazendo com que os ions CO_3^{2-} fossem liberados na forma de CO_2 .

TABELA V.1

Regiões de estabilidade dos complexos de carbonatos de urânio /12/

Complexo	pH região estabilidade	pH máxima estabilidade
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	7,25 - 11,0	8,35
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	6 - 8,35	7
$[\text{UO}_2\text{CO}_3]$	5 - 7	6

Os resultados da liberação dos ions carbonato

em função da temperatura são apresentados na Tabela V.2.

Verificou-se também o comportamento dos outros constituintes do filtrado, tais como NH_4^+ , F^- e também o pH.

Nas Figuras V.4, V.5, V.6, V.7, apresentam-se o efeito da variação da temperatura sobre a concentração dos ions CO_3^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+ e F^- respectivamente.

Através dos resultados obtidos no estudo da liberação dos ions CO_3^{2-} , observou-se que os primeiros despreendimentos de carbonato, na forma de CO_2 , foram próximo a 60°C . Verificou-se que a descarbonatação do filtrado aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura numa faixa de 60°C a 95°C .

Entre 60°C e 100°C , ocorre a liberação de uma mistura de NH_3 , CO_2 , e vapor.

A partir de 100°C os gases liberados do filtrado, agora livre ou pobre em ions CO_3^{2-} , consistem somente de NH_3 e vapor, sendo que a porcentagem de NH_3 em relação a H_2O no gas liberado aumenta acentuadamente com o aumento da concentração do sal no filtrado.

Toda a NH_3 contida em solução, foi liberada e parte do NH_4^+ proveniente do NH_4F foi decomposto.

TABELA V.2

Efeito da variação da temperatura em função das concentrações dos principais constituintes do filtrado I do TCAU.

Temperatura (°C)	CO ₃ ²⁻ (g/L)	HCO ₃ ⁻ (g/L)	NH ₄ ⁺ (g/L)	F ⁻ (g/L)	pH
25	32,4	47,6	109,0	100,0	9,0
32	32,4	46,0	109,0	100,0	8,8
40	32,4	39,0	109,7	101,8	8,78
45	32,4	35,0	109,7	102,0	8,74
50	32,4	30,2	111,8	103,2	8,69
55	31,2	27,0	115,0	105,1	8,58
60	30,6	21,4	112,8	108,0	8,35
65	28,6	18,0	114,7	110,4	8,17
70	24,8	15,0	117,6	112,8	7,88
75	22,8	10,0	121,7	120,0	7,69
80	11,4	9,0	123,9	129,6	7,1
85	4,8	8,0	128,0	138,2	6,95
90	1,8	6,0	138,0	148,0	6,74
95	*	4,0	142,0	148,0	6,60
100	*	4,0	144,3	163,0	6,2
110	*	4,0	145,4	173,2	5,0

Tempo de permanência em cada temperatura : 15min

* não detectado pelo método de análise utilizado

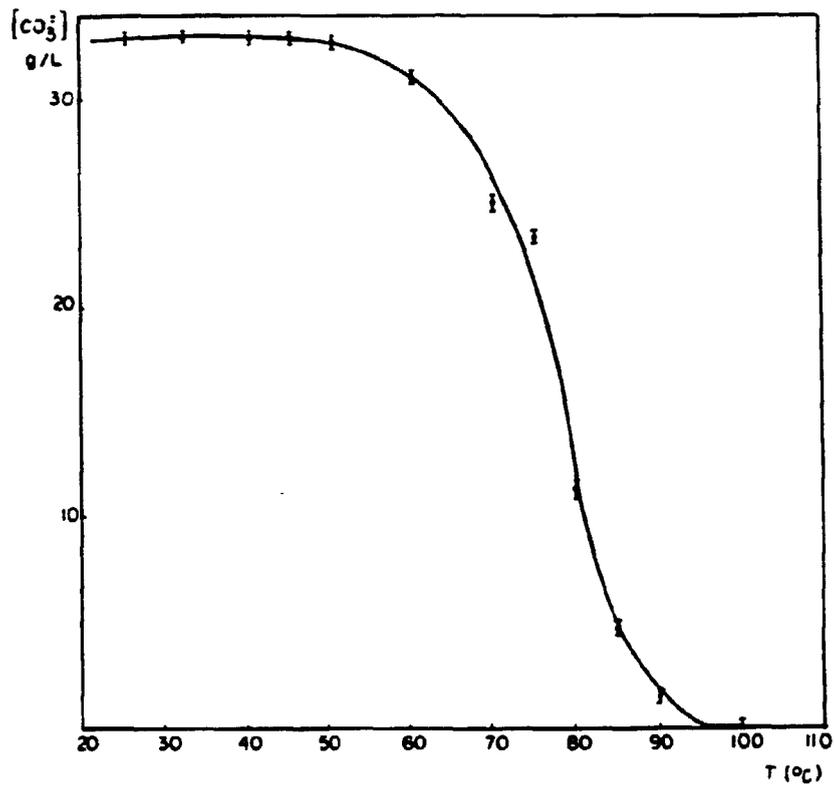


FIGURA V.4 - Influência da variação da temperatura na concentração dos íons CO_3^{2-} .

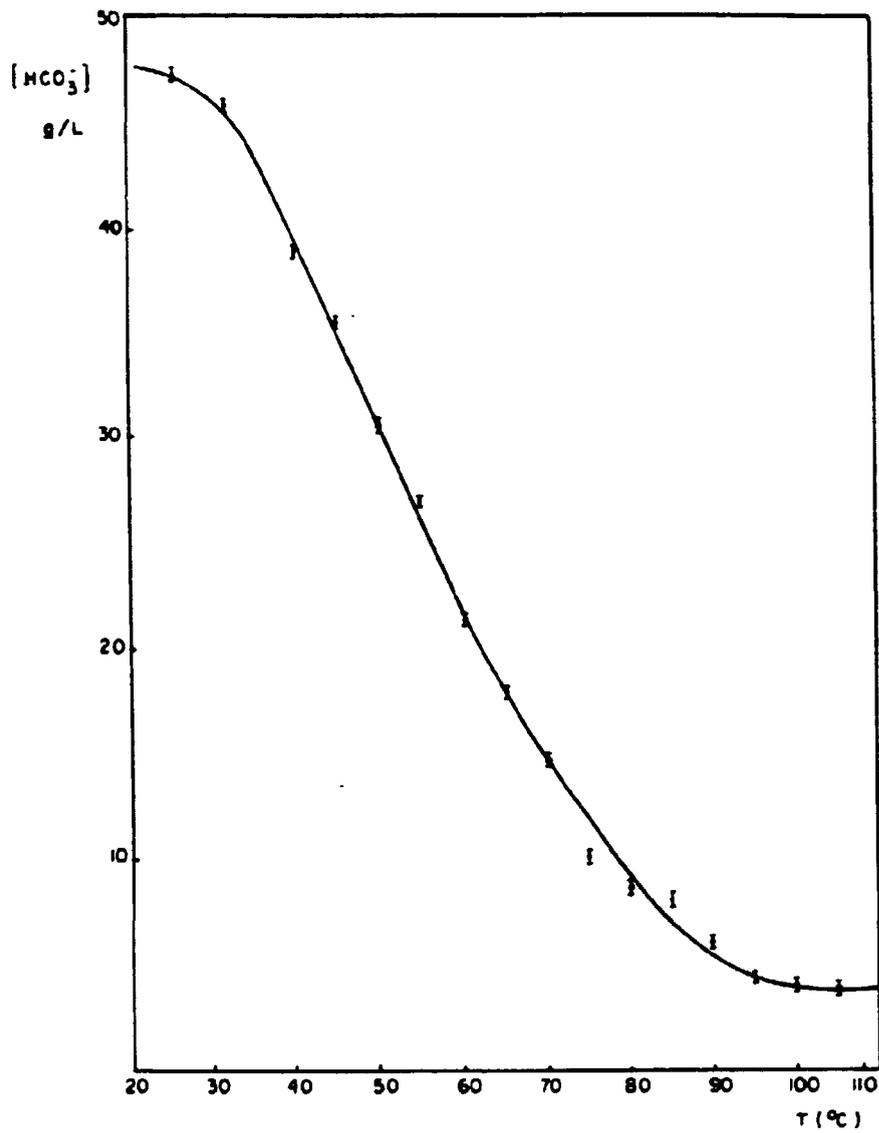


FIGURA V.5 - Efeito da variação da temperatura na concentração dos íons HCO_3^- .

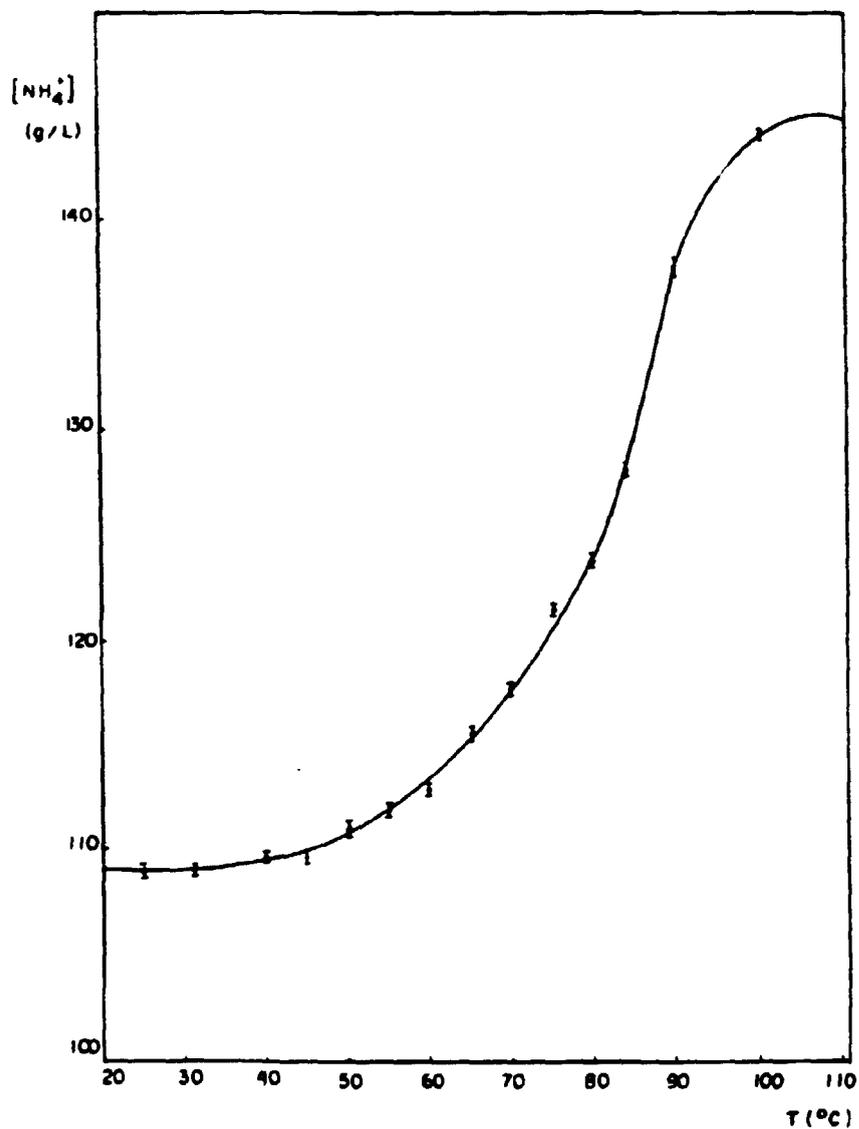


FIGURA V.6 - Comportamento dos íons NH_4^+ com relação à variação da temperatura.

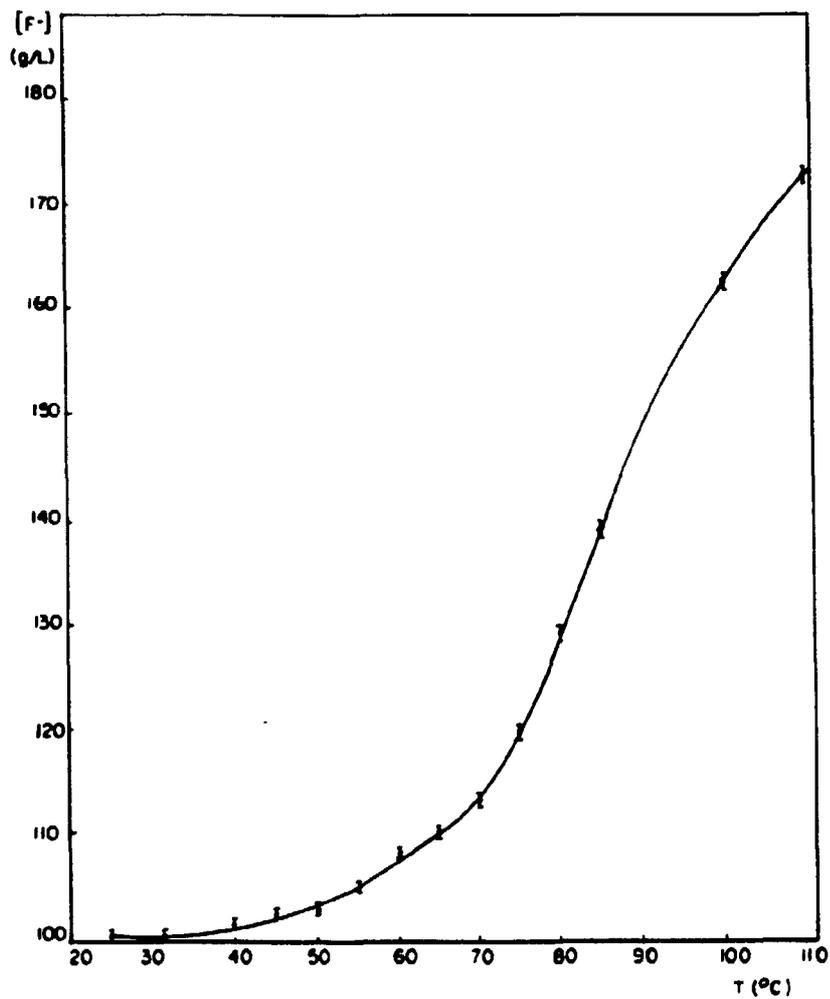


FIGURA V.7 - Estudo da variação da concentração dos íons F^- em função da temperatura no filtrado I do TCAU.

Após a descarbonatação, cerca de 25% do volume do filtrado foi reduzido, o valor do pH muda para uma faixa ácida, pH 6,65, diminuindo progressivamente com a liberação dos íons carbonatos.

Os íons F^- não são liberados quando presente em meio alcalino, sendo assim o teor de fluoreto aumenta com o aumento da temperatura, isto devido a redução de 25% do volume do filtrado.

Ao final da descarbonatação, temos as seguintes características do filtrado, apresentados na Tabela V.3.

TABELA V.3

Características do filtrado I do TCAU após a descarbonatação

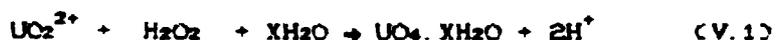
NH_4^+	140g/L
HCO_3^-	4g/L
F^-	148g/L
Redução de volume	25%
pH	6,65
densidade	1080g/cm ³

condições de descarbonatação: T (°C) = 95°C
t de permanência a 95°C = 15min.
Ar de processo e agitação

V.12 Precipitação do urânio com H₂O₂

O H₂O₂ reage rapidamente com os sais de urânio formando um número considerável de compostos, onde podem ser considerados como complexos de urânio/18/.

A reação, mais conhecida pode ser representada pela seguinte equação:



Um número muito grande de compostos de peróxidos são formados com quase todos os elementos do sistema periódico, mas na maioria dos casos, as estruturas deles são somente supostas /18/.

Os compostos de urânio obtidos através da sua precipitação com H₂O₂ tem sido estudados por diversos anos, isto devido a importância tecnológica significante que apresenta, conhecida principalmente como a "purificação com peróxido", e também por ser muito usada em métodos analíticos (colorimetria e gravimetria) de determinação de urânio /18,84/.

A primeira investigação do uso de H₂O₂ na precipitação de compostos de urânio datam de 1877, quando os assim chamados peruranatos foram considerados como "peróxidos duplos" de urânio e metal alcalino, UO₄·2MezOznH₂O e UO₄·MezOznH₂O. Compostos do tipo triácido foram representados como U₂O₄·Me₂O₆H₂O e o sal neutro

$UO_4 \cdot 2H_2O$ como $(UO_2)_2UO_6 \cdot 6H_2O$ /18/.

Na precipitação, o grupo peróxido OO^{2-} deverá ser considerado como um ligante típico, capaz de formar um número considerável de complexos com o íon urânio. No caso do $U(VI)$, o grupo peróxido pode ser colocado dentre os primeiros membros da série de ligantes mencionados anteriormente.

Considerando-se o H_2O_2 como um ácido dibásico fraco pode-se sugerir que ele assemelha-se a o ácido carboxílico na habilidade de formar complexos com o íon urânio. Do mesmo modo, o íon $CO_3^{=}$ assemelha-se com o H_2O_2 , pois normalmente possui o mesmo número de coordenação e é capaz de formar ligações fortes com o íon urânio. Se esta suposição está correta, pode-se esperar que os compostos de urânio obtidos com H_2O_2 formem uma série semelhante a do carbonato /17/.

Outras moléculas e íons (H_2O , OH^- , $CO_3^{=}$, C_2H_2 , etc) podem também ser encontrados juntos com o grupo peróxido no interior da esfera de coordenação e em redor do íon urânio, possibilitando-se a combinação e relações entre o íon urânio e os ligantes.

No procedimento para a recuperação do urânio no filtrado I do TCAU, fez-se o uso de H_2O_2 na etapa de precipitação.

No filtrado I, agora isento ou pobre em íons carbonatos, consistindo basicamente de uma solução de NH_4F , o

urânio encontra-se dissociado. A reação do urânio com H_2O_2 sofre alterações com a variação do pH, tempo de digestão e a presença de outros ânions e cátions em solução. Sendo assim realizou-se uma série de experimentos envolvendo as variáveis citadas anteriormente.

As reações de precipitação foram realizadas a uma temperatura de $60^\circ C$. As amostras do filtrado foram ajustadas para um pH que será referido como pH de precipitação, seguido posteriormente pela adição de H_2O_2 necessária.

v.12.1 Influência do pH de precipitação

A primeira série de ensaios realizados foi designada para determinar a influência do pH de precipitação sobre a recuperação de urânio do filtrado.

Na Tabela V.4 apresenta-se os resultados obtidos das análises químicas do filtrado gerado na recuperação de urânio por precipitação com H_2O_2 .

Os dados apresentados na Tabela V.4 são mostrados graficamente na Figura V.8, o que demonstra que a recuperação do urânio aumenta com o aumento do pH até atingir o pH próximo a 8,5. Acima desse valor o rendimento torna-se constante.

A recuperação do urânio é praticamente completa

TABELA V.4

Influência do pH de precipitação na recuperação de urânio com H₂O₂

Filtrado I TCAU (U) mg/L	pH	Filtrado-APOFU (U) mg/L	Rendimento da recuperação(%)
190	5.0	150	21.0
190	6.0	120	35.78
190	7.0	100	47.36
190	7.5	51	73.15
190	8.0	9	95.26
190	8.5	6,8	96.42
190	9.0	6,8	96.42
190	10.0	6,87	96.38
190	12.0	6,82	96.41

Condições de precipitação: Volume do filtrado: 2L
 Temperatura precipitação: 60°C
 H₂O₂ 30% : 20mL
 Filtração: centrífuga

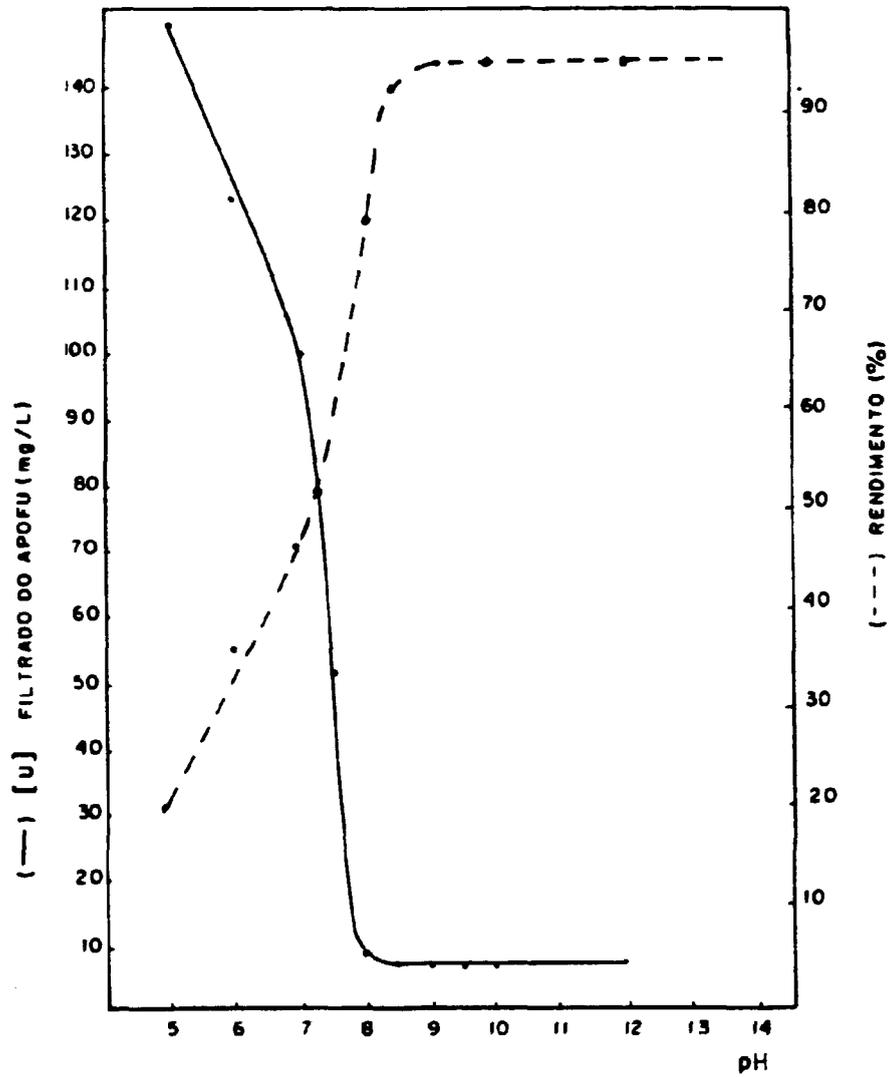


FIGURA V.8 - Influência do pH de precipitação na recuperação de urânio no filtrado I do TCAU

e seletiva numa faixa de pH entre 8.0 e 9.0.

As reações de precipitação para valores de pH maiores do que 9.0 foram essencialmente quantitativa, mas favorecendo a co-precipitação de peruranatos $MeUzO_7/4/$ e diuranatos $MeUzO_8 /B1/$.

Uma avaliação geral desta primeira série de testes mostrou que a recuperação do urânio através da precipitação do APOFU, em pH 8.5, além de apresentar um bom rendimento fornece um produto com boa pureza e boa filtrabilidade.

Tendo como base estes resultados, definiu-se o valor do pH 8.5 para o estudo das demais variáveis.

v.122 Influência da concentração de H_2O_2 e do tempo de digestão

A influência da concentração de H_2O_2 e o tempo de digestão na recuperação de urânio é apresentada na Tabela V.5 e Figura V.9.

Neste estudo foi utilizado um volume de 20L com uma concentração em urânio de 200mg/L.

Baseando-se na reação (V.1) seriam necessários cerca de aproximadamente 18.8 mL de H_2O_2 para precipitar uma massa

de 4.0g de urânio contido no filtrado. Através das análises químicas do filtrado gerado na precipitação do urânio como APOFU, verificou-se que seria necessário uma quantidade ainda maior de H_2O_2 para precipitar todo o urânio (cerca de 96.75% do urânio foi precipitado). É evidente que o H_2O_2 está envolvido em mais de uma reação, sendo assim, deve-se usar um excesso de H_2O_2 , em relação ao estequiométrico, para certificar-se que todo o urânio tenha reagido, assim como os outros ions presentes em solução.

Observando os resultados da Figura V.9 verificou-se que com 20 mL de H_2O_2 30% ou seja 17% a mais do que o estequiométrico em relação ao ion uranilo, não é suficiente para precipitar todo o urânio do filtrado, onde se conclui que o peróxido tenha sido consumido em outras reações. No caso onde a quantidade de H_2O_2 foi suficiente, a precipitação do urânio foi completa em um tempo de 30 minutos.

Pelos resultados apresentados na Tabela V.5 verifica-se que um excesso de 30% em volume sobre o estequiométrico é necessário para que a precipitação seja quantitativa, caso exista a presença de substâncias, em concentrações baixas, que possam consumir H_2O_2 ou catalizar a sua decomposição.

No filtrado em estudo observou-se a presença de algumas impurezas mas todas em concentrações muito baixas, não existindo a necessidade de um estudo de interferências na recuperação do urânio.

TABELA V.5

Influência da quantidade de H₂O₂ 30% e do tempo de digestão na recuperação de urânio

quantidade de H ₂ O ₂ 30% (mL)	concentração de urânio no filtrado do APOFU (mg/L)				
	tempo de digestão (min)				
	10	20	30	40	60
10	35	32	20	22	24
16	35	32	16	18	18
18	28	28	16	16	19
20	28	16	7,2	7,2	9,2
25	20	18	6	6,8	9
40	21	17	6	6,8	8,1

condições de precipitação: [U]: 200mg/L
 pH 8,5
 T(°C): 60
 volume filtrado: 20L
 filtração: centrífuga

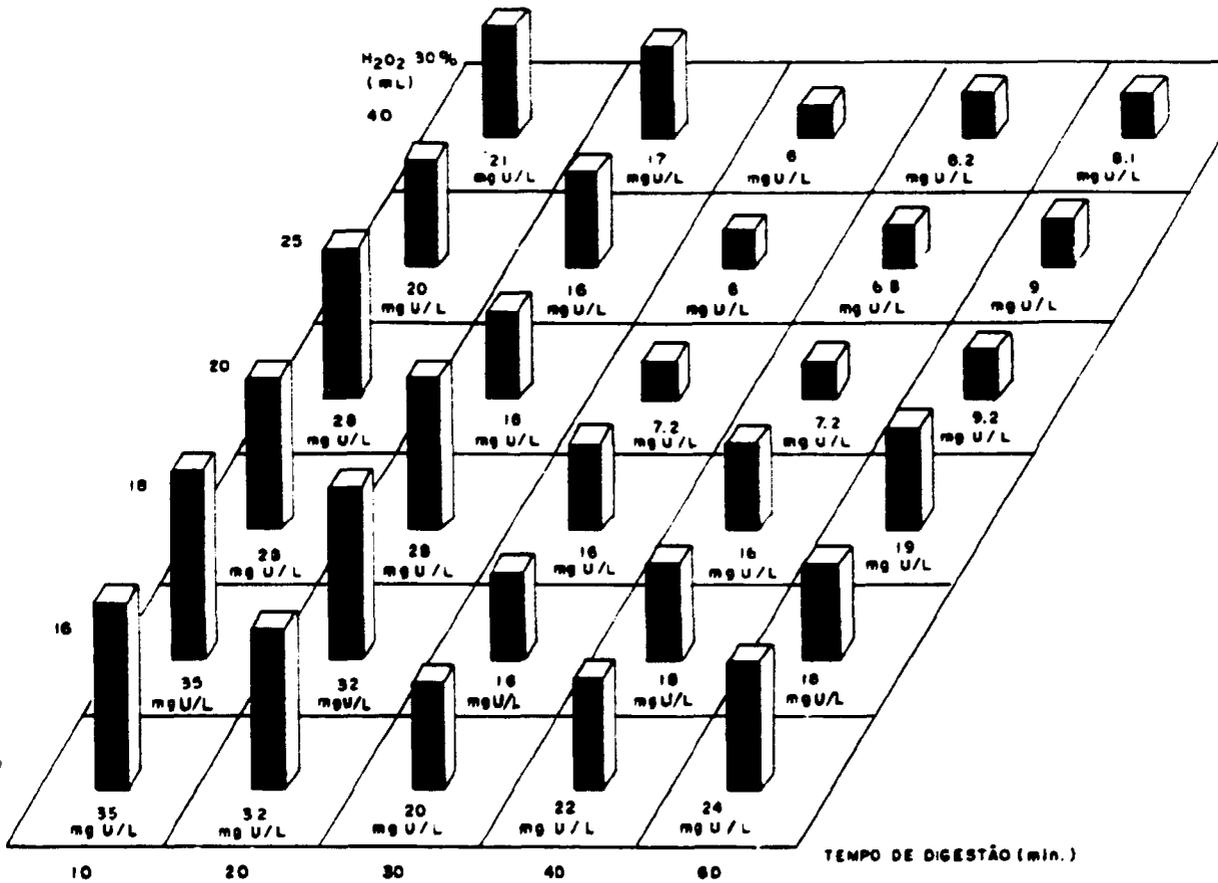


FIGURA V.9 - Influência da concentração de H₂O₂ e do tempo de digestão em função da recuperação de urânio.

V.12.3 Influência da temperatura de precipitação

Com a finalidade de verificar se no processo em estudo havia ou não a influência da temperatura na recuperação de urânio, foi realizado o estudo da variação da temperatura de precipitação em função da recuperação do urânio, usando-se como referência o teor de urânio contido no filtrado do APOFU.

No filtrado do TCAU, com uma concentração em urânio indicada em 200mg/L foram executados vários experimentos de precipitação, cada um deles a um valor diferente de temperatura.

Na tabela V.6 apresentam-se os resultados da influência da temperatura de precipitação no rendimento da recuperação de urânio.

Os resultados obtidos nos vários experimentos, apresentados sob a forma de porcentagem de rendimento da recuperação do urânio, mostram que a temperatura é um fator preponderante na recuperação do urânio, assim como na etapa de filtração, pois nota-se que o rendimento da reação de precipitação aumenta com a temperatura. Para atingir um rendimento superior a 95% , a temperatura deve ser mantida em torno de 50 - 60°C.

As temperaturas elevadas influem na decomposição do H_2O_2 e conseqüentemente no rendimento da recuperação, além de formarem precipitados de difícil filtração.

TABELA V.6

Influência da temperatura de precipitação no rendimento da recuperação de urânio

Temperatura (°C)	Teor de urânio no filtrado APOFU (mg/L)	Rendimento (%)
25	12	94
40	8	96
50	6	97
60	6	97
80	18	91

condições de precipitação: [U]: 200mg/L
volume do filtrado: 20L
pH 8,5
H₂O₂ 30% : 25mL
filtração : centrifuga

BACHMANN e DOKUZOGUZ /4/ verificaram que podem surgir compostos intermediários quando se faz o uso de temperaturas elevadas na precipitação de urânio com H_2O_2 em filtrados provenientes do processo de obtenção de TCAU, como o composto UO_2NH_2HF .

v.13 Separação sólido - líquido

Devido a baixa granulometria do precipitado obtido na recuperação do urânio por precipitação com H_2O_2 30%, verificaram-se alguns problemas referentes à separação entre o sólido e líquido.

Para a execução dos experimentos de separação foi usado inicialmente o processo de filtração a vácuo, onde se opera sob pressão inferior à atmosférica para o lado inferior da membrana de filtração.

No processo de filtração normalmente resulta a formação de uma camada (ou torta) de partículas sólidas sobre uma superfície de corpo poroso, que frequentemente consiste de um tecido que compõe um filtro. Uma vez formada, esta camada age como um meio filtrante, e conseqüentemente os sólidos se depositam e crescem à espessura da torta enquanto o líquido limpo passa através dela.

Nos experimentos de filtração foram utilizados como meios filtrantes tecidos de polímeros sintéticos, devido a sua

maior resistência a produtos químicos .

Os ensaios foram realizados após o resfriamento da polpa para 25°C.

Os resultados apresentados sob a forma de concentração de urânio no filtrado do APOFU, obtidos após a filtração à vácuo em diferentes meios filtrantes, estão na Tabela V.7.

Os resultados apresentados mostram que os meios filtrantes selecionados não mostraram capacidade de reter os sólidos sobre os poros logo que foi iniciada a alimentação no filtro.

Como nos ensaios de filtração ocorreram problemas referentes a limpidez não satisfatória do filtrado, uma das formas de se conseguir melhores resultados foi fazendo o uso de auxiliares de filtração, conhecidos como agentes aglutinantes ou floculantes.

A adição de certos agentes aglutinantes é particularmente útil quando se trabalha com suspensões que contem sólidos finamente divididos ou flocos deformáveis lamacentos. Seu uso pode levar a formação de agregados muito maiores do que o sólido anteriormente obtido, resultando em um precipitado que pode ser facilmente lavado e mais facilmente separado por decantação seguido por um processo de separação como filtração ou centrifugação.

TABELA V.7

Estudos de filtração - Meio filtrante

Meio filtrante				concentração de urânio no filtrado APOFU (mg/L)
Artigo	Fibra	permeabilidade (m ³ /min/m ²)	espessura mm	
remae 1098T	NY	0,5 - 0,8	0,82	25,0
remae 4400T	PP	0,5 - 0,9	0,84	20,0
remae4400TE	PP	< 0,5	0,87	18,0

Condições de Filtração: T = 25 C
Vácuo = 400mmHg

NY = nylon PP = polipropileno

Os aglutinantes são normalmente polímeros sintéticos e como eles atuam no material suspenso não é conhecido em detalhes, embora conheça-se o mecanismo.

Na Figura V.10 apresenta-se o mecanismo de aglutinação em partículas finas, onde ocorre uma junção entre as partículas carregadas do aglutinante e as partículas finamente divididas do precipitado, com cargas opostas, fazendo com que as partículas fiquem juntas na forma de aglomerados ou flocos/22/.

O tipo de sólidos e os outros componentes da fase aquosa e a quantidade da mistura são fatores críticos na escolha do floculante. A carga efetiva em solução é também importante, como exemplo, os grupos carboxílicos de polímeros aniônicos são protonados e portanto neutros em pH baixo /22/.

Foram testados alguns aglutinantes, onde suas especificações são apresentadas na Tabela V.8.

TABELA V.8

Agentes aglutinantes

Produto	Estrutura	Carga iônica	ph
Nalco 8784	poliacrilamida	aniônico	(1%) 8,5 ⁺ -0,5
Nalco 8174	poliacrilamida	aniônico	(1%) 7,5 ⁺ -0,5
Nalco 7181	poliacrilamida	não iônico	(1%) 7 - 8
Separan AP30C	poliacrilamida	aniônico	(1%) 10
Separan AP273	poliacrilamida	aniônico	(0,5%) 10,1

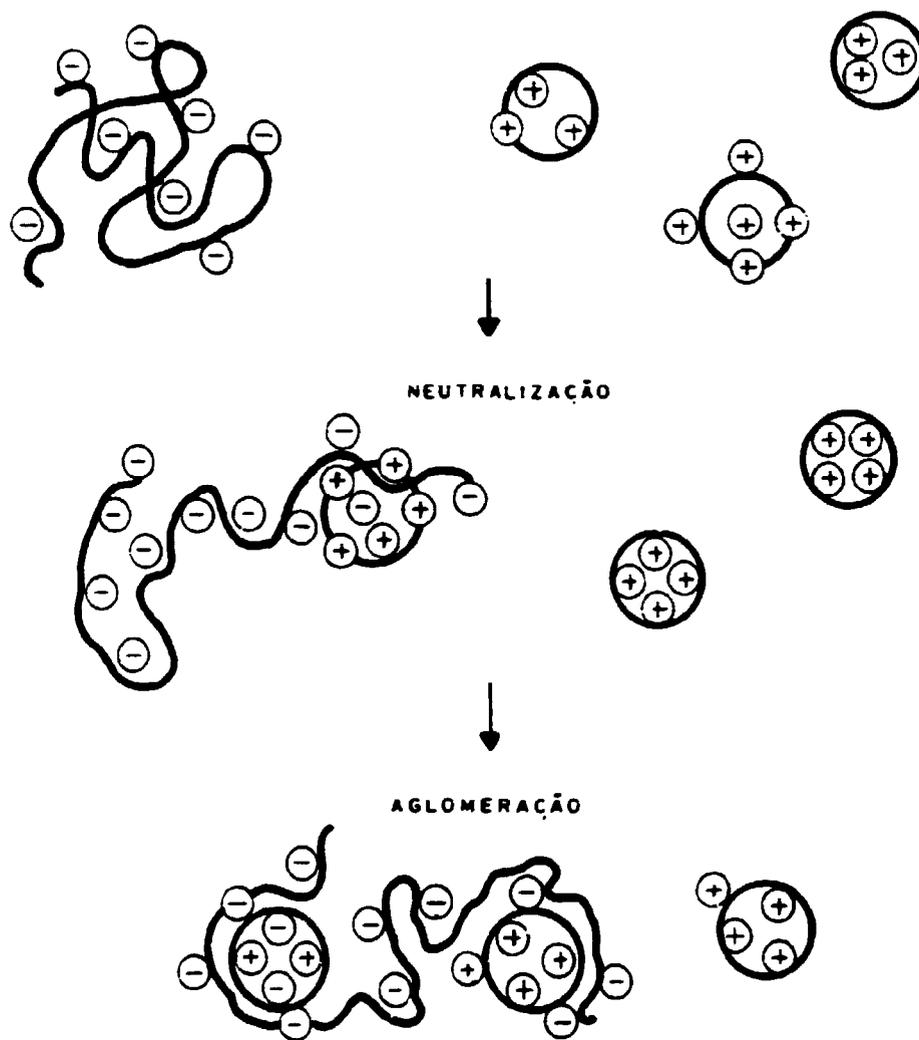


FIGURA V.10 - Mecanismo de aglutinação em partículas finamente divididas (22).

Foram realizados testes de filtração fazendo o uso desses agentes aglutinantes utilizando como meio filtrante um tecido sintético marca Remae 4400TE em um filtro a vácuo. Os agentes aglutinantes foram adicionados após a precipitação, decorridos o tempo de digestão de 30 minutos, onde foram adicionados sob agitação lenta por um período de 3 minutos, a uma temperatura de 80°C. Outros experimentos foram realizados onde a etapa de floculação foi realizada a 20°C.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela V.9.

Os resultados não mostraram melhora significativa na separação sólido/líquido. Somente o produto Separan AP 30C mostrou resultados satisfatórios, quando usado na concentração de 0,05%.

O uso de agentes aglutinantes no tratamento de soluções de urânio torna-se muito eficiente quando a concentração de urânio não excede a 10% /28 /. A concentração necessária do agente aglutinante depende em parte das próprias características individuais do agente aglutinante, assim como em parte da concentração de urânio.

Na solução de precipitação do APOFU foi utilizada com certa eficiência o agente Separan AP 30C quanto usado em concentrações tão baixas quanto 0,005%, mas os melhores resultados foram obtidos quando utilizados na concentração de 0,05%. Altas concentrações de Separan AP 30C, tal como 0,5% em uma

TABELA V.9

Teste de Filtração - Agentes aglutinantes

Agentes aglutinantes	Temperatura de floculação (°C)	concentração de urânio no filtrado APOFU (mg/L)
Nalco 8784 0.001%	50	24.2
Nalco 8172 0.001%	50	21.7
Nalco 7181 0.005%	50	27.2
SeparanAP30C 0.05%	50	10.2
SeparanAP273 0.05%	50	12.6
Nalco 8784 0.001%	20	18.9
Nalco 8172 0.001%	20	18.1
Nalco 7181 0.001%	20	23.7
SeparanAP30C 0.05%	20	19.8
SeparanAP273 0.05%	20	27.0

Condições de filtração: vácuo = 400mmHg

solução com concentração de urânio de 200mg/L em alguns instantes tornaram-se ineficientes.

Como o aglutinante *Separan AP 30C* demonstrou maior eficiência, trataremos aqui somente os ensaios realizados com ele.

Na Figura V.11 apresenta-se os ensaios referentes a decantação do composto obtido na precipitação com H_2O_2 , APOFU.

Nas separações de líquidos e sólidos emprega-se a força centrífuga tanto nas operações de sedimentação como nas de filtração. Em ambos os casos, ela substitui a fraca força gravitacional, o que provoca decantação e filtração mais rápida e tortas sólidas com menos líquido.

Sendo assim, realizaram-se experimentos fazendo uso de separadores centrífugos, que fazem o uso do princípio bem conhecido, de estar sujeito a uma força, qualquer objeto que gira em torno de um ponto central, a uma distância radial constante. O sólido muda constantemente de direção e está acelerado, mesmo que sua velocidade seja constante /58/.

Nos experimentos de separação por centrifugação utilizou-se uma centrífuga do tipo disco com descarga periférica, marca *Westfalia Separator AC*, modelo TA 05-00105.

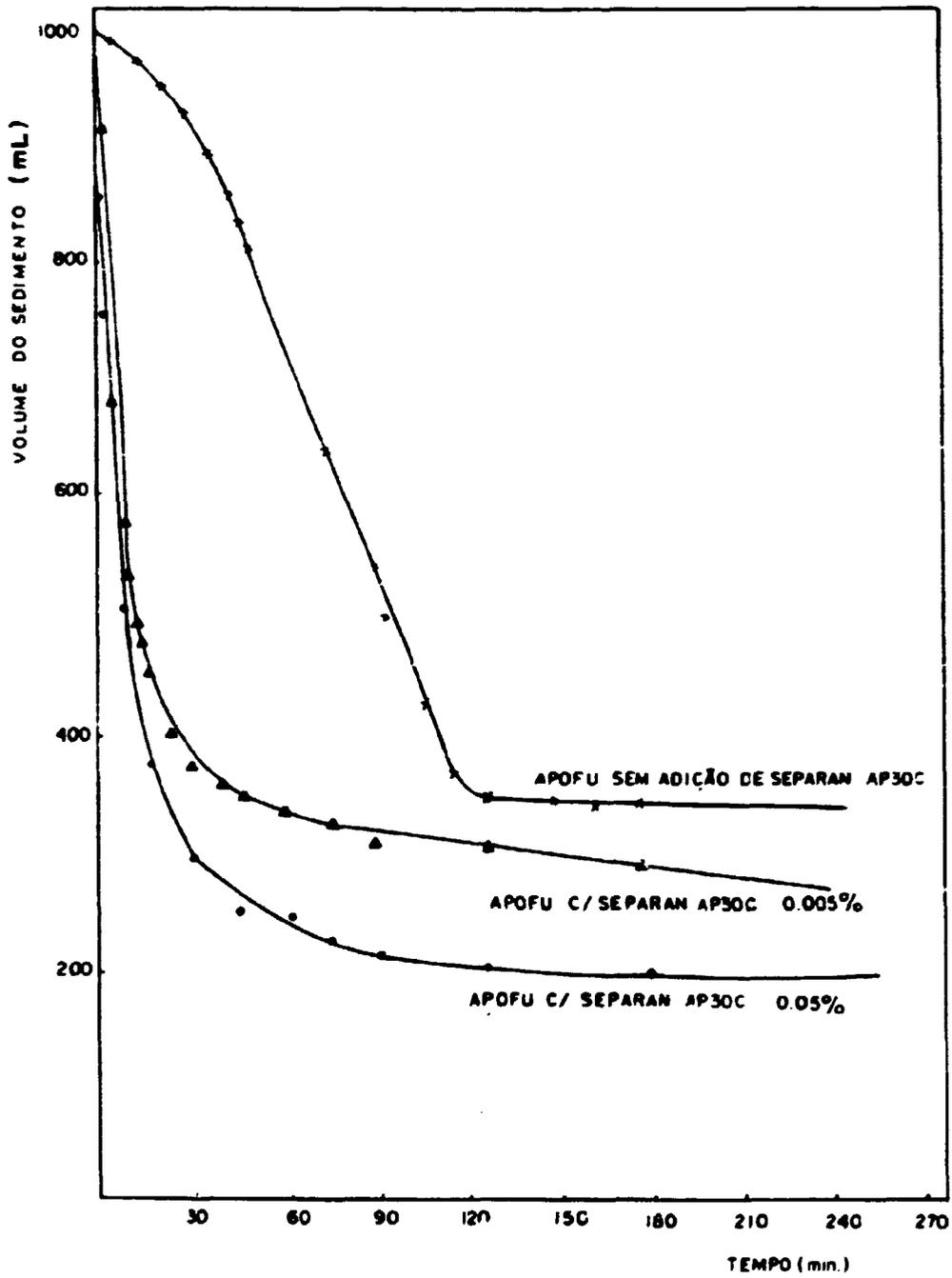


FIGURA V.11 - Curvas de decantação do APOFU

Na Figura V.12 mostra-se a centrífuga TA-05-00-105 e na Figura V.13 , um corte transversal da centrífuga, onde pode-se observar o procedimento de separação.

A polpa gerada no tratamento do filtrado flui na centrífuga através do vaso (1), onde passa por uma série de discos (2). Nesta etapa o líquido é separado em componentes leves e pesados por meio do qual pequenas quantidades de sólidos presentes são separados e colocados na parte interna das paredes do recipiente.

O líquido mais leve flui pelas paredes internas, a fase líquida mais pesada flui pela parede externa. Ambos os componentes líquidos são coletados em bocais de metal (3,4) e descarregados pela gravidade.

O material mais comumente utilizado para a construção dos discos e vasos é o aço inoxidável 316/317, e o carbeto de tungstênio para os bocais.

Com a finalidade de se obter uma avaliação da eficiência do separador centrífugo, o estudo foi dividido em duas partes.

Na primeira parte, verificou-se a melhor vazão de alimentação da polpa na centrífuga. Precipitou-se o urânio contido no filtrado proveniente do TCAU e dividiu-se em lotes para submeter-se a separação do sólido por meio de uma centrífuga, em

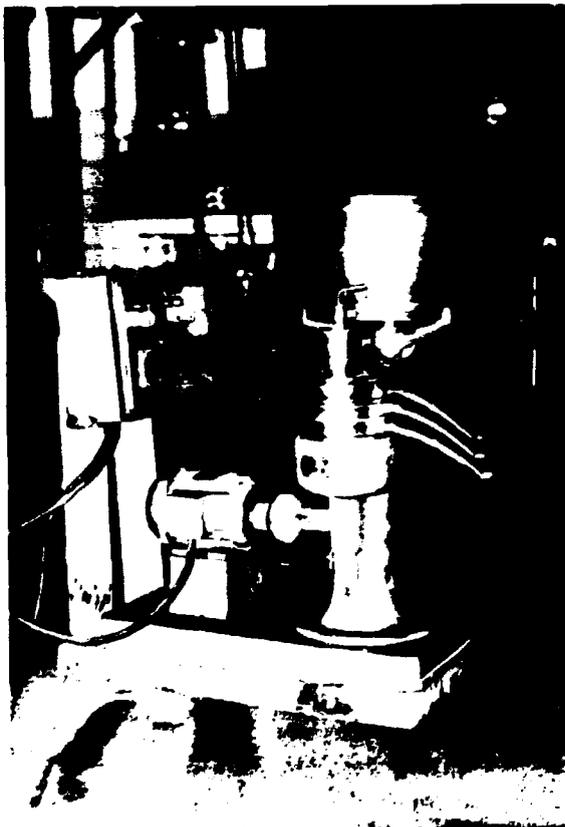
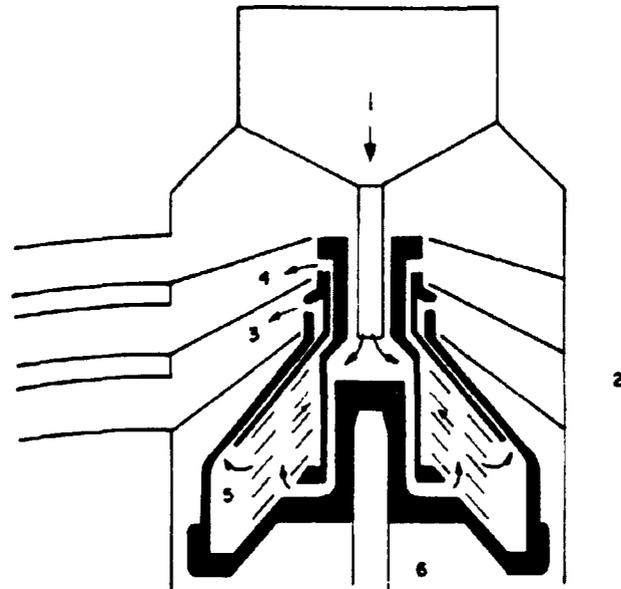


FIGURA V.12 - Centrífuga , modelo TA 05-00-105, Westfália Separator
AG



- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1. ALIMENTAÇÃO | 4. DESCARGA FASE LEVE |
| 2. DISCOS | 5. CAMARA DE SEDIMENTAÇÃO |
| 3. DESCARGA DA FASE PESADA | 6. HASTE |

FIGURA V.13 - Corte transversal da centrífuga TA 05-00-105

diversas vazões.

Na Tabela V.10 apresentam-se os resultados das diversas determinações da concentração de urânio no filtrado do APOFU, gerados na separação do sólido em diferentes vazões.

Observou-se na Tabela V.10 que as vazões de alimentação na faixa de 50 a 190L/h mostraram uma separação eficiente, obtendo-se um filtrado com uma concentração em urânio de 6,5mg/L.

Com a vazão de alimentação definida passou-se então a segunda parte do estudo, isto é, a comparação dos diferentes modos de separação do sólido e líquido.

Nestes experimentos, precipitou-se o urânio com H_2O_2 30%, nas condições adequadas. A polpa contendo APOFU foi então dividida em lotes que foram submetidos a diferentes modos de separação.

Na Tabela V.11 apresentam-se os resultados obtidos no estudo comparativo de separação sólido/líquido.

Como pode-se observar pelos resultados obtidos na Tabela V.11, o método de separação por centrifugação, tanto fazendo uso de agente aglutinante como sem adição do mesmo apresentaram resultados satisfatórios através da análise de urânio no filtrado do APOFU.

TABELA V.10

Separação sólido/líquido
centrifugação - vazão de alimentação

Vazão de alimentação (L/h)	Concentração de urânio no filtrado APOFU (mg/L)
50	7,2
100	7,2
150	7,0
190	6,5
220	6,72
300	6,7
450	7,8
550	8,0
720	8,7
900	10,1

TABELA V.11

Separação sólido/líquido

Concentração de urânio no filtrado do APCFU (mg/L)				
Filtração vácuo	Filtração vácuo com aglutinante	Centrífuga	Centrífuga c/aglutinante	Decantação
28,2	12,3	6,0	5,8	6,2
27,8	10,8	6,5	6,2	6,0
27,2	11,2	7,0	6,5	6,6
27,9	11,8	7,2	7,0	7,0
28,7	10,9	5,9	6,5	6,2
27,96 [±] 0,55	11,4 [±] 0,66	6,52 [±] 0,58	6,4 [±] 0,66	6,4 [±] 0,6

Um outro método de separação que foi analisado foi o de decantação do APOFU, onde o tempo de decantação do sólido consiste em um tempo suficiente para que as partículas do sólido fiquem agregadas. O sobrenadante do filtrado do APOFU foi analisado após decorridas 2,5h, obtendo-se um resultado em termos de urânio, extremamente semelhante aos obtidos pela centrifugação.

V.14 Caracterização do sólido obtido - APOFU

O sólido obtido após a separação sólido/líquido proveniente da recuperação do urânio no filtrado I do TCAU foi caracterizado por análises químicas e pela técnica de difratometria de raios-X. Os parâmetros físicos do sólido obtido foram também analisados.

V.14.1 Caracterização química

A composição química do sólido obtido foi realizada através de análises químicas convencionais.

Na Tabela V.12 apresenta-se os resultados das análises químicas do composto de urânio obtido a partir do filtrado I do processo de obtenção de TCAU.

TABELA V. 12

Análises químicas e razões molares do APOFU

Fórmula grama	UO ₂ .2NH ₃ 2HF		
	Teórico	Prático	Razão molar
UCVI) (%)	63,6	61,13	1,0
NH ₄ ⁺ (%)	9,6	9,27	2,0 ± 0,04
F ⁻ (%)	10,1	10,7	2,19 ± 0,04
CO ₃ ⁼ (%)	-	-	
H ₂ O (%)	-	0,4	
seco a temperatura ambiente durante a noite			
Impurezas Metálicas			
(El)	µg/g	(El)	µg/g
Cd	< 0,1	B	0,3
P	< 55	Fe	200
Cr	14	Ni	12
Mb	< 2	Zn	10
Si	34	Al	24
Mn	12	Mg	100
Pb	50	Sn	< 2
Bi	< 2	V	< 3
Cu	8	Ba	5
Co	< 10		

v.14.2 Identificação do composto

A identificação do composto foi realizada através de análises de difração de raios-x.

A Figura V.14 apresenta um difratograma característico do APOFU.

A identificação foi realizada mediante a comparação entre as distâncias interplanares (d), associadas aos picos de difração, medidas entre outros compostos similares, assim como o difratograma registrado do $UO_2 \cdot 4H_2O$ / 54,81%. A fórmula assumida para o composto obtido, $UO_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2HF$, é completamente compatível, tanto nas análises químicas como por difratometria de raios-X.

v.14.3 Caracterização Física

Além da caracterização química do APOFU, foi realizada a determinação de suas propriedades físicas.

v.14.3.1 Análise Termoanalítica

A análise termoanalítica permite avaliar as reações de decomposição do APOFU.

As curvas termogravimétricas do APOFU estão

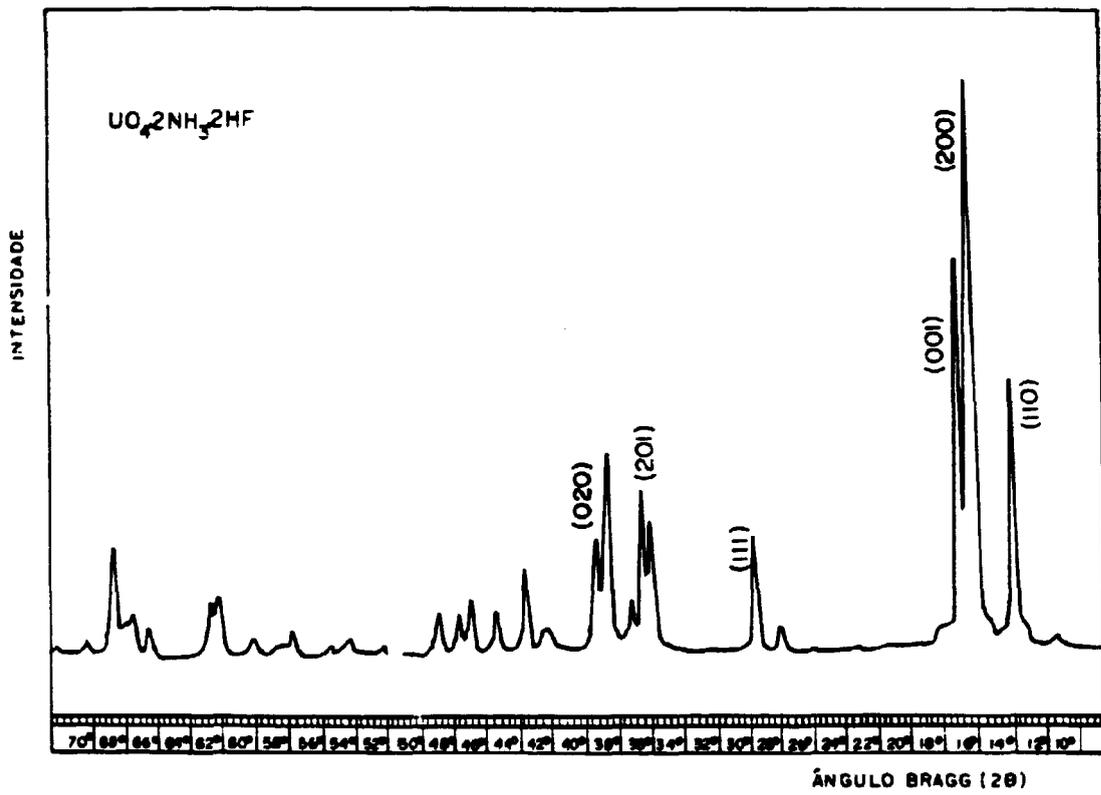


FIGURA V.14 Difratoograma característico do APOFU

apresentadas na Figura V.15, quando aquecido ao ar, a uma velocidade de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As perdas de massa, ocorridas nos vários estágios de decomposição, estão apresentadas na Tabela V.13.

Como o APOFU é um composto relativamente pouco estudado, não existindo qualquer referência a respeito da decomposição do mesmo, realizaram-se ensaios de calcinação nas temperaturas de 500, 600 e 800°C durante 3 horas. Posteriormente o material foi caracterizado por difratometria de raios-x e análises químicas convencionais.

Na Figura V.16 apresentam-se os difratogramas dos pós resultantes da calcinação do APOFU a 500, 600 e 800°C .

Na Tabela V.14 apresentam-se a composição químicas dos pós resultantes da calcinação do APOFU a 500, 600 e 800°C .

Através das análises químicas e por difratometria de raios-x observou-se o comportamento da decomposição térmica do APOFU, onde a 800°C por 3 horas, este é convertido em U_3O_8 , com baixa concentração de íons fluoreto.

Na Tabela V.15 apresentam-se as principais características do U_3O_8 obtido após a calcinação a 800°C .

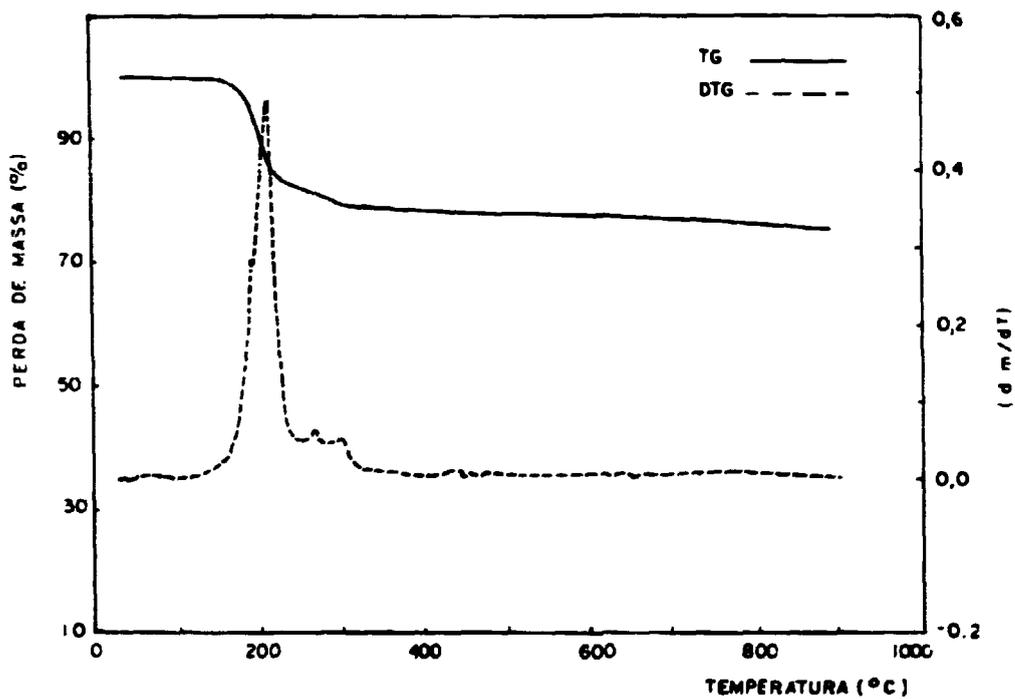


FIGURA V.15 - Análise termogravimétrica do APOFU.

TABELA V.13

Perda de massa nos intervalos de temperatura identificados no
ensaio termogravimétrico do APOFU

Intervalo de temperatura (^o C)	Perda de massa (%)	
	no intervalo	acumulada
25,17 - 195,33	5,241	5,241
195,84 - 243,41	12,14	17,381
243,91 - 274,66	1,551	18,932
275,16 - 704,95	3,882	22,814
704,95 - 850,20	5,122	27,936

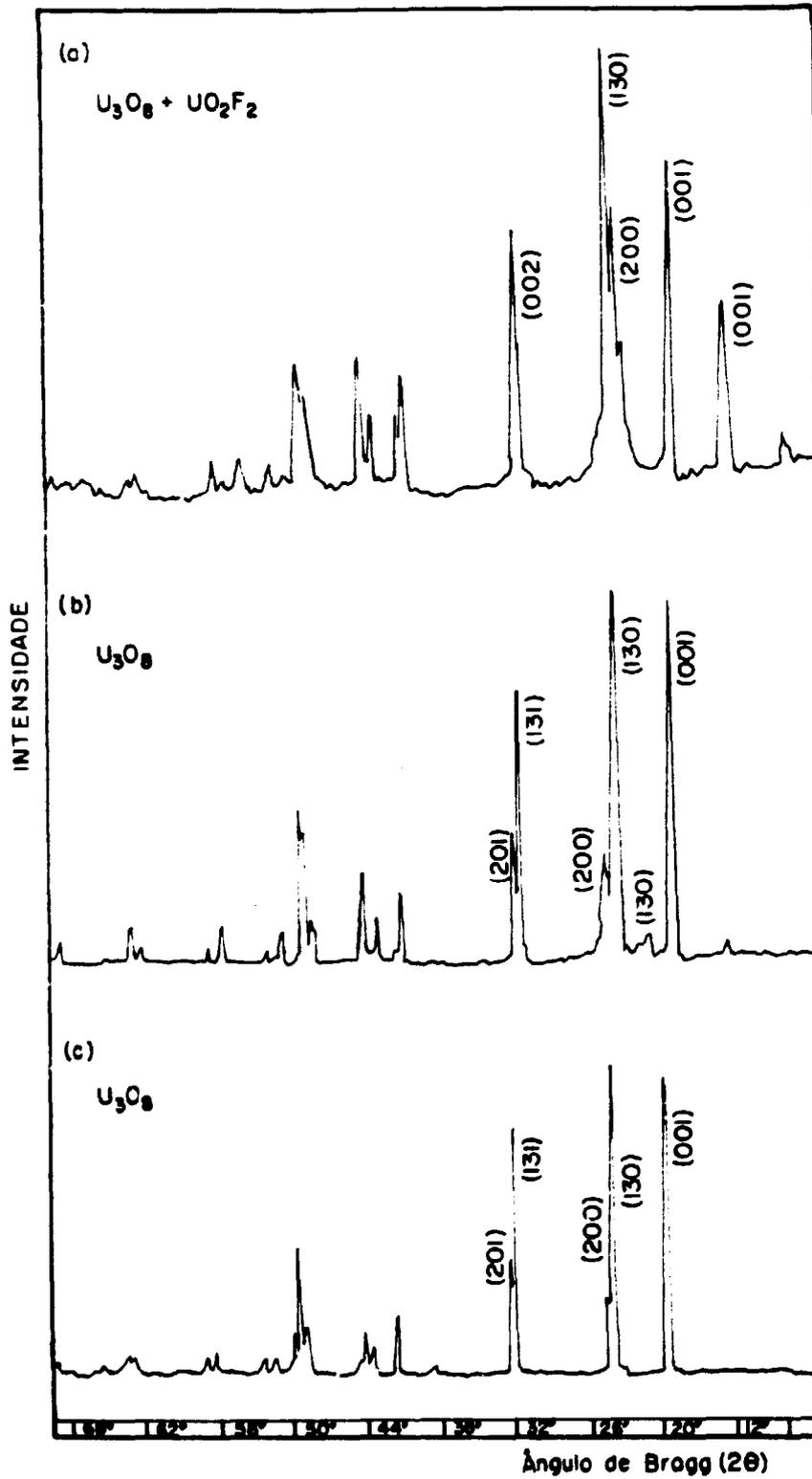


FIGURA V.16 - Difractogramas dos pós resultantes da calcinação do APOF_U. (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 800°C.

TABELA V.14

Caracterização dos pós resultantes da calcinação do APOFU

Temperatura (°C)	Tempo de calcinação (h)	Composição química (%)	Composto obtido
30	3	UC VI) 81,13 NH ₄ ⁺ 9,27 F ⁻ 10,7	UO ₄ .2NH ₄ 2HF
500	3	UC VI) 78,00 NH ₄ ⁺ * F ⁻ 6,01	U ₃ O ₈ + UO ₂ F ₂
600	3	UC VI) 84,43 NH ₄ ⁺ * F ⁻ 2,1	U ₃ O ₈
800	3	UC VI) 84,52 NH ₄ ⁺ * F ⁻ 0,001	U ₃ O ₈

* não foi detectado pela análise química convencional

TABELA V.15

Características químicas do U_3O_8 proveniente do APOFU

	U_3O_8	98.7%		
	F^-	10 $\mu g/g$		
	Área de superfície específica	0.3 m^2/g		
Impurezas Metálicas				
[El]	$\mu g/g$	[El]	$\mu g/g$	
Cd	< 0.1	B	< 0.3	
P	< 55	Fe	100	
Cr	14	Ni	12	
Mo	2	Zn	6	
Mn	12	Mg	60	
Pb	50	Sn	5	
Br	< 2	V	< 3	
Cu	8	Al	24	

v.14.32 Microcopia Eletrônica de varredura (M.E.V.)

As micrografias do sólido obtido são apresentadas na Figuras V.17, onde revelam que a estrutura do cristal apresenta forma prismática arredondada nos vértices e nos lados, cuja relação comprimento diâmetro, em média, de 1:3. Observando as micrografias verifica-se que os cristais tem um comprimento aproximado de 5 μ m.

v.14.33 Área de superfície específica

As medidas da área de superfície específica forneceram um valor médio de 0,9 \pm 0,1 m²/g.

v.14.34 Densidade

Como o sólido obtido consiste de um composto pouco estudado, realizaram-se alguns ensaios para verificarmos a densidade.

Na Tabela V.16 apresenta-se as densidades do APOFU.

(a)



(b)



FIGURA V.17 - Foto (MEV) dos cristais de APOFU

(a) aumento 2749 X

(b) aumento 5498 X

TABELA V.16

Densidade do APOFU

densidade solta	$0.67\text{g/cm}^3 \pm 0.34$
densidade batida	$0.77\text{g/cm}^3 \pm 0.28$
densidade aparente	$1.46\text{g/cm}^3 \pm 0.21$

v.15 Características químicas do filtrado do APOFU

A recuperação de urânio por meio da precipitação do APOFU, gera somente um filtrado.

Na Tabela V.17 apresenta-se a composição média desse filtrado.

TABELA V.17

Composição média do filtrado do APOFU

ion	concentração média
UCVI)	8mg/L
NH ₄ ⁺	100g/L
F ⁻	120g/L
CO ₃ ⁼ + HCO ₃ ⁻	4g/L
densidade	1.0844g/cm ³
pH	8,5
atividade específica (urânio natural)	0,153 Bq/mL

V.2. CO-PRECIPITAÇÃO DO URÂNIO COM CaF_2

Neste estudo de recuperação de urânio no filtrado I do TCAU através da precipitação do APOFU obtem-se um filtrado com certo teor de urânio, $6 - 7 \text{mg/L}$. Procurou-se então uma alternativa com o objetivo de obter-se um filtrado com uma concentração de urânio a mais baixa possível.

Nesta etapa do estudo verificou-se que o filtrado do APOFU continha uma concentração de urânio extremamente baixa e uma concentração de ions fluoreto muito alta. Com a finalidade de retirar do filtrado o urânio ainda presente e recuperar o fluoreto também, fez-se uma série de experimentos referente a obtenção do CaF_2 onde o urânio será co-precipitado.

A obtenção do CaF_2 consiste em um processo bastante fácil, isto devido a alta afinidade entre o Ca^{2+} e F^- . Sendo assim, somente dois parâmetros foram estudados.

Os primeiros ensaios foram referentes ao uso do reagente adequado. Foram realizados ensaios empregando-se os seguintes reagentes: óxido de cálcio (CaO), Carbonato de cálcio (CaCO_3), e Hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2).

A reação de obtenção do CaF_2 foi realizada a uma temperatura de 70°C e a quantidade de reagente utilizado foi sempre com um excesso de 20% do estequiométrico em relação ao ion

fluoreto.

Na Tabela V.18 apresentam-se os resultados obtidos.

O óxido de cálcio é o composto mais conveniente para reagir com os ions fluoreto presentes em solução, em contraste com o Ca(OH)_2 . Ele permite a obtenção de CaF_2 de fácil filtração.

O tempo de reação foi de 2hs, isto devido a reação ser demasiadamente violenta.

A torta de CaF_2 contém cerca de 10% de Ca(OH)_2 e 35% de água. A lama de CaF_2 pode ser neutralizada com CO_2 antes da etapa de filtração, onde o Ca(OH)_2 converte-se em CaCO_3 e um filtrado neutro é obtido.

Para obter-se uma maior co-precipitação de urânio, através da obtenção do CaF_2 , realizou-se uma série de experimentos referente a temperatura de reação.

Na Tabela V.19 encontram-se os resultados obtidos, onde o controle de processo foi feito através da análise do teor de urânio no filtrado do CaF_2 .

O urânio presente no filtrado do APOFU pode ser co-precipitado quando a reação de precipitação do CaF_2 for realizada preferivelmente entre 70°C e 100°C . Entre estas temperaturas

TABELA V.18

Estudo da Co-precipitação do urânio com fluoreto de cálcio

Ion	filtrado APOFU	filtrado CaF ₂		
		CaO	CaCO ₃	Ca(OH) ₂
U(VI)(mg/L)	6,8	1,2	1,8	1,25
NH ₄ ⁺ (g/L)	120,0	0,28	0,46	0,38
F ⁻ (g/L)	122,0	0,01	0,007	0,008
Ca ²⁺ (g/L)	-	2,3	0,012	2,70
Filtração		Boa	Difícil	Difícil
Condições de reação : T = 70°C				
pH 11				
Filtração = vácuo 400mmHg				

TABELA V.19

Temperatura na co-precipitação do urânio com CaF_2

Filtrado do CaF_2			
UCVI (mg/L)	F^- (g/L)	NH_4^+ (g/L)	Ca^{2+} (g/L)
6,0	0,027	48,8	5,2
5,8	0,032	38,5	4,0
1,9	0,010	0,034	3,6
1,8	0,011	0,028	2,8
1,82	0,010	0,030	2,3

Reação: [U] filtrado APOFU = 6,8 mg/L

tempo de reação = 2,0hs.

filtração a vácuo = 400 mmHg

TABELA V.20

Composição química do CaF₂

Ion	concentração média
CaF ₂ (%)	54
UVI(%)	0.002
Ca(OH) ₂ (%)	35
H ₂ O(%)	35

TABELA V.21

Composição média do filtrado do CaF₂

Ion	concentração média
UVI _D	1,2mg/L
NH ₄ ⁺	0,26g/L
F ⁻	0,01g/L
Ca ²⁺	2,3g/L
densidade	1.000g/cm ³
pH	11
redução de volume	55%
atividade específica (urânio natural)	0,025 Bq/mL

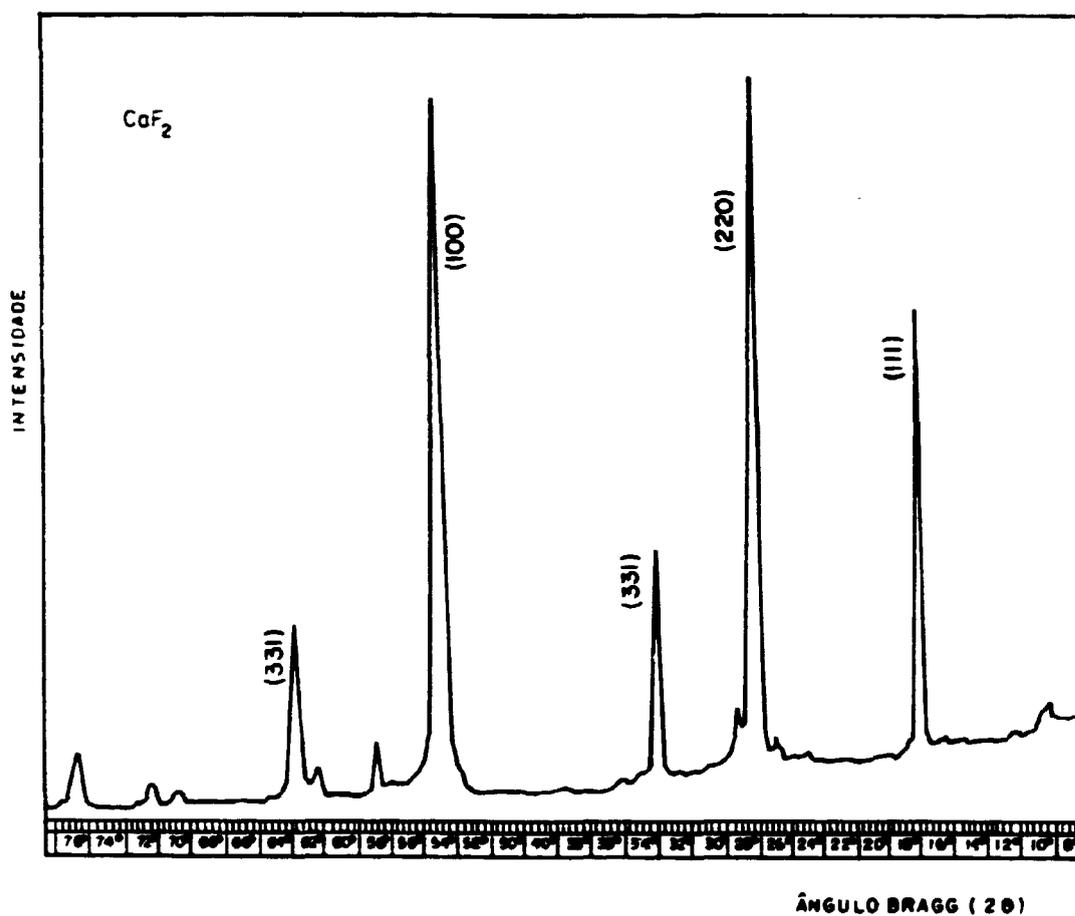


FIGURA V.1B - Difratoograma típico de CaF_2 obtido na co-precipitação do urânio



FIGURA V.19 - Foto (MEV) dos cristais de CaF_2 (aumento 773X).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

1. A recuperação de urânio presente na solução de fluoreto de amônio (filtrado I), gerada na conversão do UFe - TCAU, por meio de sua precipitação com H_2O_2 30% consiste de um processo bastante seletivo e quantitativo. Cerca de 97% do urânio presente em solução é recuperado.

2. O processo de recuperação de urânio desenvolvido engloba basicamente duas etapas :

2.1. - precipitação do urânio com H_2O_2 ;

2.2. - co-precipitação do urânio através da precipitação do CaF_2 .

2.1. As condições de precipitação do urânio, visando a sua recuperação da solução de fluoreto de amônio (filtrado I), gerada na conversão do UFe a TCAU, são:

(a) Descarbonatação:

- temperatura = 95°C

- tempo de descarbonatação = 2,5horas

(b) Precipitação do urânio

- _ pH 8,5
- _ temperatura = 50 - 60°C
- _ quantidade do reagente H_2O_2 30% = excesso estequiométrico de 30% em relação a concentração do íon urânio.
- _ tempo de digestão = 30 minutos

(c) Separação sólido/líquido

Analisando a separação sólido/líquido após análises dos resultados obtidos conclui-se que, antes do processo de separação, a polpa obtida da precipitação, necessita de aproximadamente 2,5hs para que as partículas sólidas obtidas sejam agregadas, facilitando posteriormente a separação. Exclui-se o uso de agentes aglutinantes, pois não mostraram eficiência adequada.

Após a decantação do APOFU, cerca de 90% do sobrenadante, é enviado para o reator de precipitação do CaF_2 , onde o urânio residual será co-precipitado. A polpa de APOFU retida no reator de precipitação será enviada para a centrífuga com o objetivo de separar o APOFU do filtrado.

2.2. Co-precipitação do urânio com CaF_2

- _ temperatura = 70°C
- _ quantidade do reagente CaO = 20% de excesso estequiométrico em relação ao íon fluoreto
- _ tempo de reação = 2,5horas

O composto de urânio obtido, $UO_2 \cdot 2NH_4 \cdot 2HF$ como-

nioperoxidofluoruranato) pode ser reutilizado na produção de UO_2 . Entretanto, uma das vantagens do processo de obtenção do APOFU é a ausência da geração de poluentes ambientais.

O APOFU é calcinado a uma temperatura de $800^{\circ}C$ em presença de vapor e ar. Nesta etapa obtém-se um pó de U_3O_8 com um teor de fluoreto em torno de 0,001%.

Usualmente o APOFU retorna ao processo de obtenção de UO_2 . Após ser calcinado a U_3O_8 , este é dissolvido com ácido nítrico. A solução de nitrato de urânio resultante, é utilizada na precipitação do TCAU, quando a matéria prima utilizada consiste de nitrato de urânio /73 /.

Portanto o desenvolvimento deste processo não somente oferece um eficiente processo de recuperação de urânio de fontes secundárias, por um caminho que elimina a poluição ambiental, mas também nos fornece um novo composto químico.

O filtrado gerado neste processo pode ser então tratado por métodos convencionais, onde deverão estar em níveis aceitáveis e posteriormente descarregados na rede de esgoto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ABRÃO, A. Comunicação pessoal.
02. ALEGRET, S.S. ed. Development in solvent extracion. Chichester, Ellis Horwood, 1988. (Ellis Horwood series in analytical chemistry).
03. ALEMANHA. GER. Patent 928,864. Separation of uranium from water. RIEDEL, H. J. June 06, 1969.
04. BACHMANN, H.G. & DOKUZOGUZ, H.Z. Preparation, characterization and x - ray powder diffraction data of the compound $UO_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2HF$. J.inorg.nucl.Chem., **35**: 795-798, 1974.
05. BAILES, R. H. Uranium recovery from industrial phosphoric acid: process report for december, 1950. Pittsburg, Dow Chemical, 1950. (DOW 40).
06. BAILES, R. H. Recovery of uranium from industrial phosphoric acid: process report for Aug. 1951. Pittsburg, Dow Chemical, 1951. (DOW 60).
07. BAILES, R. H. The recovery of uranium from industrial phosphoric acid. Pittsburg, Dow Chemical, 1951. (DOW-62).
08. BAILES, R. H. The recovery of uranium from industrial phosphoric. Pittsburg, Dow Chemical, 1952. (DOW-68).

09. BAILES, R. H. The recovery of uranium from phosphate by ion exchange . Pittsburg, Dow Chemical, 1947. (DOW-107).

10. BAILES, R. H. The recovery of uranium from phosphate by ion exchange. Pittsburg, Dow Chemical, 1949. (DOW-108).

11. BETTINALI, C. & PANTANETTI, F. Uranium from sea water possibilities of recovery exploiting slow coastal currents. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium ore processing: proceedings of an advisory Group Meeting, held in Washington, D. C., 24 - 26 November, 1975.

12. BITTE, J. Uranium extraction from sea water. In: UNITED NATIONS. Advances in uranium ore processing and recovery from non - conventional resources : proceedings of a technical committee meeting Vienna, 26 - 29 Sept. 1983. Vienna, 1985.

13. BRANDBERG, S.G. The conversion of uranium of hexafluoride to uranium dioxide. Nucl. Technol. ,18: 177 - 84, 1973.

14. CANADA. CA Patent 989,823. Oxidative stripping process for the recovery of uranium from wet-process phosphoric acid. HURST, F. J. & CROUSE, D. J. June 23, 1962.

15. CAROPRESO, F. E. & BADGER, W. P. Hydrogen peroxide precipitation of uranium at the Atlas Minerals mill. Trans. Soc. Mining Eng. AIME 254(4), 281 - 284, 1973.

16. CHAUSSADE, J-P. Public confidence and nuclear energy. Int. At. Energy Agency Bull., 32 (2) : 7 - 10, 1990.

17. CHERNYAEV, I. I. Complex compounds of uranium. In: M. GOVREEN AND IPTS STAFF ed. Uranyl carbonate compounds. Jerusalem, 1966. p.12 - 30.

18. CHERNYAEV, I. I. Complex compounds of uranium. In: M. GOVREEN AND IPTS STAFF ed. Uranyl peroxide compounds. Jerusalem, 1966, p.38 - 51.

19. CRESPI, M. B.; SUNER, A. A.; MACCHIAVERNA, E. G. Recovery of uranium from rejected liquids by ion exchange. In: UNITED NATIONS. Processings of raw materials: peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 - 13 September 1958. Geneva, 1958. p.147-9.

20. DAVIES, R. V. Extraction of uranium from sea water. Nature. 203: 1110, 1964.

21. DELEON, A. & LAZAREVIC, M. Possibilities for recovery of uranium as a by product in the production of phosphate fertilizers and tripolyphosphate. Vienna. International Atomic Energy Agency. 1966. (IAEA-SM-135/39).

22. DOW CHEMICAL. Separan polymers, flocculating agents/viscosifiers for mining, oil field, paper making, and other applications s.l. 1981.

23. EICHNER, CH ; GOLDSCHMIDT, B. ; VERTES, P. Bull Soc. Chim. Fr. (5) 18. 1951. p.140.

24. ELLIS, D. A. The recovery of uranium from plateanores by solvent extraction with Di-OPA. Pittsburg, Dow Chemical, Apr. 1956. (DOW-140).

25. ENERGY planning. Int. At. Energy Agency Bull., 32 (3): 1990.
26. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2,878,100. Formation of uranium precipitates. GOOGIM, J.M. Mar.17, 1959.
27. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,842,155. Treatment of waste materials generated in the conversion of UF₆ to UO₂ by the AUC route. MULLER, H.; PIRK, H.; HACKSTEIN, N.K. _ Oct.15, 1974.
28. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,880,980 .Recovery of uranium from digest rock solution. WANSEER, C.A. April 29, 1975.
29. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,965,238. Method of recovery uranium. TABATA, T. June 22, 1976.
30. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent. 3,966,872. Coupled cations and anionic method separating uranium. SUNDAR, P.; ELIKAN, L.; LYON, W.L. June 29, 1976.
31. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent. 3,986,973. Uranium complex recycling method of purifying uranium liquors. ELLIKAN, L. June, 29, 1976.
32. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent. 3,980,757. Process for uranium separation and preparation of UO₂.2NH₃.2HF. DOKUZOGUZ, H. Z. Sept. 14, 1976.
33. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent. 4,024,215. Production of uranium peroxide. CAROPRESO, F.E. & KREUZ, D.F. May 17, 1977.
34. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4,208,049. Recovery of uranium

- by a reverse osmosis process. STANA, R.R. & CLEARY, G.
June 3, 1980.
- 35 ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4,302,427. Recovery of uranium wet-process phosphoric acid. BERRY, W.W. & HENRICKSON, A.V.
Nov. 24, 1981.
36. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4,427,944. Sequential process for extraction and recovery of vanadium and uranium from wet process acids. BOWERMAN, P.D. Jan. 24, 1984.
37. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4,485,944. Process for recovery of uranium from wet process H_3PO_4 . DENNIS, R.S. Aug. 21, 1984.
38. GARETT, D.E. Operation of U.S. phosphoric products eight foot diameter ion-exchange column for the recovery of uranium : process report. Pittsburg, Dow Chemical, 1950. (DOW-71).
39. GARETT, D.E. & MOORE, R.G. Recovery of uranium from industrial by anion-exchange pilot plant from concentrated phosphoric acid (P_2O_5). Pittsburg, Dow Chemical, 1950. (DOW-70).
40. HACKSTEIN, K.G. & PLOGER, F. Atomwirtsch Atomtech. 12. 524. 1965.
41. HURST, F.J. Solvent extraction of uranium from wet phosphoric acid. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1969. (ORNL-TM-2522).

42. HURST, F.J.; CROUSE, D.J.; BROWN, K.B. Recovery of uranium from wet phosphoric acid. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 11(1): 122-8, 1972.
43. HURST, F.J. & CROUSE, D.J. Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid by extraction with octylphenylphosphoric acid. Ind. Eng. Chem. , 13 (3): 288-91, 1974.
44. HURST, F.J.; ARNOLD, W.D.; RYON, A.D. Recovery uranium from wet phosphoric acid Chem. Eng. , 84 (1): 56-7, 1977.
45. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES / COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Determinação espectrográfica de impurezas em urânio e seus compostos. (IPEN-QI-001).
46. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES / COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Determinação do Teor de urânio total em compostos de urânio por gravimetria (IPEN-01-041).
47. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES / COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Determinação das densidades solta e batida de amostras sólidas na forma de pó. (IPEN - QI-045).
48. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES / COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Determinação dos ânions cloreto e fluoreto em compostos de urânio por eletrodos seletivos de íons. (IPEN-QI-049).
49. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES / COMISSÃO NA -

- CIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Determinação de urânio em efluentes de tricarbonato de amônio e urânio por voltametria de gota pendente de mercúrio. (IPEN-QI-056).
50. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES / COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Determinação do teor de água pelo método de Karl Fischer. (IPEN-QI-079).
51. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES / COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Determinação da concentração de amônia por difusão e titulação. (IPEN-QI-080).
52. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES / COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Determinação do teor de carbonato em tricarbonato de amônio e urânio por despreendimento e absorção de dióxido de carbono. (IPEN-QI-081).
53. JAY, K. E. B. Britain's Atomic factories, Her Majesty's Stationery Office, London, 1954. p.12 - 14 .
54. KATZ, J. J. ; MADAOCK , A. G. ; ROBERTS, L. E. J. ; VERWEY, E. J. W. X-ray diffraction data an hydrated uranium peroxide. J. Inorg. Nucl. Chem. v.25. 1963. p.727 - 30.
55. KETZINEL, Z; YAKIR, D ; ROSENBERG . J ; SHASHUA , J. ; HASSID , M VOLKMAN. A process for the recovery of uranium as a by-product of phosphoric acid via HCl acidulation from undissolved residue. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.

- Recovery of uranium from its ores and other sources: Proceedings of a symposium, held in Sao Paulo, 17 - 21 August 1970. Vienna, 1971. p.363 - 76.
56. KIRK, R. & OTHMER, D. Encyclopedia of chemical technology .
vol.2: Aluminium compounds to Azo dyes. New York, Interscience, 1963. p.259 - 89.
57. KIRK, R. & OTHMER, D. Encyclopedia of chemical technology .
vol.4: Calcium compounds to chloranphenicol. New York. Interscience, 1963. p. 353 -89.
58. KIRK, R & OTHMER, D. Encyclopedia of chemical technology .
vol.4: Calcium compounds to chloranphenicol. New York. Interscience, 1963. p.710 -57.
59. KUNIN, R. Ion exchange resins, 2nd edition. New York. John Wiley & Sons, Inc. 1958.
60. LASKORIN, B. N.; METALNIKOV, S. S.; TARENTIEV, A. S. Extraction of uranium from natural water. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference, held in Geneva, 1 - 13 September, 1958 . v.3: Geneva, 1958.
61. LLEWLYN, G. I. W. Recovery of uranium from sea water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium ore processing Proceedings of an Advisory group meeting Washington, held in Washington, 24 - 26 November 1975. Vienna, 1976. P 205-12.

62. MAGNER, J. E. Extraction of uranium from IMC phosphoric acid with anions dialcyl pyrophosphoric acids. Pittsburg. Dow Chemical. 1957. (DOW-160).
63. MORRISON, G. H. Role of extraction in chemistry analytical. Anal. Chem. , 22. 1950. p. 1388 - 1950.
64. MURTHY, T. K. S.; PAI, V. N.; NAGLE, R. A. Study of some phenyl phosphoric acids for extraction of uranium from phosphoric acid. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Recovery of uranium from its ores and other sources: Proceedings of a symposium, held in São Paulo, 17 - 21 August 1970. Vienna. 1971. p. 341 - 9.
65. NASTASI, M. J. C. Comunicação pessoal.
66. NATURAL uranium world production in 1990. Nukem Market Report. 3: 3-10. 1991.
67. NUCLEBRÁS. As reservas de urânio no Brasil . s.l., 1987.
68. ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. NUCLEAR ENERGY AGENCY. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium Resources, production and demand. Summary report. Paris. 1990.
69. ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. NUCLEAR ENERGY AGENCY. Uranium. Resources, production and demand. Overview. Paris. 1986.

70. PAGNY, P. A method for the retention and recovery of uranium from liquid effluents. In: UNITED NATIONS. Proceedings of the 2nd United Nations International Conference on the peaceful uses of Atomic energy, held in Geneva, 1-13 Sept. 1958. Processing of raw materials. Geneva, 1958. p.
71. PINKKEY, E. T. Chemical processings of uranium ores. Vienna. International Atomic Energy Agency. 1962 (Review series 23 / 24).
72. PLOGER, F. & VIERTZKE, H. Uranium from sea water. Chem. Inorg. Techn. 37. 1965. p. 692-3.
73. SANTOS, L. R. Unidade piloto de obtenção do tricarbonato de amônio e urânio. São Paulo, 1969. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
74. SASTRI, P. O. Performance of celulose acetate memb. in the separation of uranium. Separation Science. 1976. p. 361-76.
75. SHANKAR, J.; BHATNAGAR, D. V.; MURTHY, T. H. S. An ion exchange process for the recovery of uranium from carbonate leach solutions. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings international conference, held in Geneva, 8 - 20 august, 1955, v. 8: Production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1956. p. 64-70.
76. SILVA, I. S. Redação da rotina de medida de área de superfície específica pelo BET. São Paulo, Coordenadoria para proje -

tos especiais. 1991. (relatório interno).

77. STOLZ, E. M. Recovery of uranium from phosphate ores. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference, held in Geneva, 1 - 13 September, 1958, v.3: Processing of raw materials. Geneva, 1958. p.234 - 9
78. SZELES, M. SOTTO-MAYOR F. Determinação de urânio e suas razões isotópicas em amostras ambientais. São Paulo, 1990 (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
79. URIARTE, A.; RAMOS, L.; ESTRADA, J.; L. DEL VAL, J. Recuperacion de uranio enriquecido (20 por 100 U-235) de residuos obtenidos en la preparation de elementos combustibles para reactores tipo Argonaut. Energ.nucl. (Buenos Aires),3: 79-86 1989.
80. WALTON, A. G. The formation and properties of precipitates. New York, Interscience . 1957. (Chemical analyses, vol.23).
81. WATT, W.; ACHORN, S. L. ; MARLEY, J. L. Some Chemical and physical properties of uranium peroxide. J. Amer. Chem. Soc., v:LXXII, 1950. p.3341 -43.
82. YI-NING PAN & CHE-BAO MA. The conversion of UO₂ via ammonium uranylcarbonate: study of precipitation, chemical variation and powder properties. Journal of Nuclear materials, 99 :

1981. p.135 - 47.

83 YOUNG, K.; ZEITLIN, H. Separation of uranium from sea water by absorbing colloid flotation. Anal.Chem. 43. 1971. p.1390 - 93.

84. ZIMMER, E. L. Preparation and separation of uranium peroxide, as a stage in the chemical purification of crude uraniumiferous products. In: UNITED NATIONS. Production Technology of the materials uses for nuclear energy: peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 8 - 20 August 1955. New York, 1956. p.120 - 22.