



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**NOVA METODOLOGIA PARA O ESTUDO DA RECUPERAÇÃO
DO URÂNIO NAS ESCÓRIAS PROVENIENTES DA
PRODUÇÃO DO URÂNIO METÁLICO**

HELIO FERNANDO RODRIGUES FERRETO

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

**Orientadora:
Dra. Bertha Floh de Araújo**

**São Paulo
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**NOVA METODOLOGIA PARA O ESTUDO DA RECUPERAÇÃO
DO URÂNIO NAS ESCÓRIAS PROVENIENTES DA PRODUÇÃO
DO URÂNIO METÁLICO**

HELIO FERNANDO RODRIGUES FERRETO

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

Orientador: Dra. Bertha Floh de Araújo

SÃO PAULO
1999



Aos meus pais *Aldo* e *Arlinda*, pela formação.

Aos meus filhos: *Rebecca*, *Giovana* e *Leonardo*, por compartilharem de mais uma conquista.

A minha esposa *Alcina*, pelo incentivo para atravessar mais essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A *Dra. Bertha Floh de Araújo* pela orientação, pela sugestões e apoio na execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente, *Dr. Cláudio Rodrigues*.

Aos colegas do Projeto Conversão, PROCON, pelo incentivo, apoio e colaboração.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Química e Ambiental pelas sugestões, apoio e amizade.

Aos técnicos do Projeto Conversão, PROCON, pela ajuda na montagem e execução dos experimentos.

Aos colegas do Departamento de Caracterização de Materiais, cujo auxílio, em muitas fase desse trabalho permitiu sua conclusão.

NOVA METODOLOGIA PARA O ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO URÂNIO NAS ESCÓRIAS PROVENIENTES DA PRODUÇÃO DO URÂNIO METÁLICO.

Hélio Fernando Rodrigues Ferreto

RESUMO

O aumento da potência do reator IEA-R1m dos atuais 2 MW_{th} para 5 MW_{th}, levou o Departamento do Ciclo do Combustível do IPEN/CNEN-SP a desenvolver novos combustíveis, cujos compostos de urânio apresentam maior densidade, dentro os quais o U₃Si₂. A matéria prima básica para a sua fabricação é o urânio metálico obtido a partir da redução magnesiotérmica do UF₄. Nesta operação produz-se uma escória contendo teores significativos de urânio. Devido aos custos de estocagem das escórias e a utilização de urânio enriquecido, torna-se de vital importância a recuperação deste urânio. No presente trabalho apresenta-se um processo que se inicia com uma dissolução com ácido nítrico, solubilizando todo o urânio sob a forma de nitrato e passando às fases de filtração e lavagem. Para que sejam alcançados os objetivos propostos, adotou-se um procedimento que resume a metodologia aplicada a um arranjo estatístico. Utiliza-se um arranjo factorial fracionado com dois níveis e quatro variáveis representado por 2⁴⁻¹. Com os resultados dos experimentos fez-se a análise da variância, técnica eficiente que avalia o quanto uma variação observada pode ser atribuída a fatores qualitativos. Em seguida fez-se uma regressão múltipla, montando um modelo polinomial de primeira ordem, gerando a equação:

$$y = 92,41 + 3,875 x_1 - 0,875 x_3 + 1,65 x_4 - 0,95 x_3x_4$$

Erro Padrão de 1,046

Esta equação mostra a contribuição das variáveis e interações de maior significância no rendimento (y), podendo-se previamente determinar qual a porcentagem de recuperação do urânio das escórias com a manipulação das principais variáveis.

NEW METHODOLOGY FOR THE STUDY OF THE URANIUM RECOVERY FROM THE SLAGS OF THE METALLIC URANIUM PRODUCTION

Hélio Fernando Rodrigues Ferreto

ABSTRACT

U_3Si_2 fuel was developed by The Fuel Cycle Department of IPEN/CNEN – SP in order to provide high density fuel elements for the IEA–R1m swimming pool reactor. Uranium containing magnesium fluoride slags are produced during the reduction of UF_4 to metallic uranium, the first step of U_3Si_2 production. Since enriched uranium is used and taking in account process economics and environmental impacts, the recovery of uranium from the slags is highly recommended. This work deals with the uranium recovery from magnesium fluoride slag via nitric acid leaching process using a new methodology for the study. A statistical procedure for process optimization was applied using a fractional factorial design at two levels and four variables represented as 2^{4-1} . Variance analysis followed by multiple regression was used, setting up a first order polynomial model, as follow:

$$y = 92,41 + 3,875 x_1 - 0,875 x_3 + 1,65 x_4 - 0,95 x_3x_4$$

Standard error 1,046

This equation represents the variables and the most suitable interactions in the uranium recovery process. By using this equation, one can obtain in advance and without making experiments the values for the process variables for a giving process yield.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 ASPECTOS GERAIS	1
1.2 OBJETIVO	4
CAPÍTULO II	
2 PROCESSOS UTILIZADOS PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO NAS ESCÓRIAS PROVENIENTES DA PRODUÇÃO DO URÂNIO METÁLICO	5
2.1 LIXIVIAÇÃO.....	6
2.2 TÉCNICA ALTERNATIVA.....	8
2.3 METODOLOGIA APLICADA	8
2.3.1 Metodologia aplicada à lixiviação.....	12
2.3.2 Metodologia para separação sólido - líquido.	14
2.3.2.1 Metodologia para a filtração.....	15
2.3.2.2 Metodologia para a decantação.....	17
CAPÍTULO III	
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1 MATÉRIA - PRIMA.....	22

3.1.1	Característica da escória	22
3.2	MATERIAIS.....	23
3.2.1	Reagentes	23
3.2.2	Equipamentos	24
3.3	DESCRIÇÃO DO PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO	28
3.4	PROCEDIMENTO PARA A PREPARAÇÃO DA ESCÓRIA PARA A LIXIVIAÇÃO.....	32
3.5	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	33
3.5.1	Parâmetros fixos	33
3.5.2	Parâmetros variáveis	34
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	34
3.6.1	Determinação do Teor de Urânio.....	34
3.6.1.1	Determinação do teor de urânio total em composto de urânio por gravimetria	35
3.6.1.2	Determinação por Fluorescência de Raios - X.....	35
3.6.2	Determinação da concentração de urânio em solução	36
3.6.2.1	Determinação da Concentração de Urânio por fluorescência de raios - X	36
3.6.2.2	Determinação da Concentração de Urânio por Volumetria.....	36
3.6.3	Determinação da concentração do fluoreto nas soluções resultantes das lixívias	37
3.6.4	Determinação das impurezas	37
3.6.5	Determinação da concentração de magnésio nas soluções resultantes das lixívias	38
3.6.6	Determinação de NO_2^- e NO_3^- na água de retenção do sistema de coleta de gases da lixiviação	39
3.6.7	Determinação da acidez livre no filtrado e nas águas de lavagem	39
3.6.8	Determinação granulométrica da escória do urânio metálico	40
3.7	PROCEDIMENTO PARA A LIXIVIAÇÃO	41
3.8	PROCEDIMENTO PARA A FILTRAÇÃO.....	42
3.9	PROCEDIMENTO PARA A DECANTAÇÃO	45
3.10	ENSAIOS PARA A PURIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO DE URÂNIO.....	46
3.10.1	Eliminação de fluoreto por evaporação	47
3.10.1.1	Evaporação direta	47
3.10.1.2	Evaporação com adição de Na_2SO_4 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	47

3.10.2	Separação de urânio por troca iônica	47
3.10.3	Separação de urânio por extração com solvente	48
3.10.4	Separação de urânio por precipitação	49
3.10.4.1	Precipitação com NH_4OH e lavagem do resíduo com NH_4Cl para a eliminação de cálcio e de magnésio	50
3.10.4.2	Precipitação com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ em presença de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e lavagem com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	50
3.10.4.3	Precipitação com NH_4OH em presença de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e lavagem com NH_4Cl com tratamento prévio com Na_2SO_4	50
3.10.4.4	Precipitação com H_2O_2	50

CAPÍTULO IV

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE MASSA DE ESCÓRIA E O VOLUME DE SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO	52
4.2	RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DO AGITADOR UTILIZADO DURANTE A LIXIVIAÇÃO	53
4.3	RESULTADO DO CONSUMO DE HNO_3 NA LIXIVIAÇÃO DE URÂNIO DAS ESCÓRIAS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE URÂNIO METÁLICO	54
4.4	RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DO TIPO DE LONA A SER USADA NA FILTRAÇÃO DA SUSPENSÃO LÍQUIDA APÓS LIXIVIAÇÃO	55
4.5	RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DA DECANTAÇÃO COMO UM PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO SÓLIDO / LÍQUIDO DA SUSPENSÃO LÍQUIDA APÓS A LIXIVIAÇÃO	56
4.6	DETERMINAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO PARA A RECUPERAÇÃO DO URÂNIO PROVENIENTE DAS ESCÓRIAS DA PRODUÇÃO DO URÂNIO METÁLICO	59

CAPÍTULO V

5	CONCLUSÕES	65
----------	-------------------------	-----------

APÊNDICE

- APÊNDICE I – CODIFICAÇÃO DOS NÍVEIS DAS VARIÁVEIS NO ARRANJO FACTORIAL FRACIONADO DE RESOLUÇÃO IV DOS EXPERIMENTOS DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO - REPRESENTADO POR 2_{IV}^{4-1} 68**
- APÊNDICE II - DISTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO NO ARRANJO FACTORIAL FRACIONADO DE RESOLUÇÃO IV..... 69**
- APÊNDICE III - RESULTADO DOS RENDIMENTOS DOS EXPERIMENTOS NA RECUPERAÇÃO DO URÂNIO NA ESCÓRIA DA PRODUÇÃO METÁLICO..... 70**
- APÊNDICE IV - CÁLCULO^[39] DA ANÁLISE DA VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O RENDIMENTO, SENDO ESTUDADA COM QUATRO VARIÁVEIS PRINCIPAIS. 71**
- APÊNDICE V - CÁLCULO^[39] DA ANÁLISE DA VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O RENDIMENTO, SENDO ESTUDADA COM TRÊS VARIÁVEIS PRINCIPAIS. 72**
- APÊNDICE VI - ESTIMATIVA DOS EFEITOS^[39] PARA O RENDIMENTO CONSIDERANDO AS 3 VARIÁVEIS ESTUDADAS E SUAS INTERAÇÕES. 73**
- APÊNDICE VII - CÁLCULO^[39] DA ANÁLISE DA VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O RENDIMENTO, SENDO ESTUDADA COM QUATRO VARIÁVEIS E UTILIZANDO ONZE EXPERIMENTOS SENDO TRÊS PONTOS DE MEIO... 74**
- APÊNDICE VIII – MEDIDAS QUANTITATIVAS EFETUADAS POR ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO, PARA ANÁLISE DAS IMPUREZAS NA ESCÓRIA, NO FILTRADO E NA TORTA APÓS A LIXIVIAÇÃO. 75**

APÊNDICE IX - COMPORTAMENTO DO FILTRADO EM RELAÇÃO AOS DOIS FILTROS UTILIZADOS	76
APÊNDICE X - RESULTADOS DE ANÁLISES DE URÂNIO, FLUORETO, MAGNÉSIO E ACIDEZ DO FILTRADO	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	78

Lista de Figuras

FIGURA 1 - ESQUEMA DO CICLO DO URÂNIO PARA A PRODUÇÃO DO ELEMENTO COMBUSTÍVEL COMPOSTO DE U_3Si_2	10
FIGURA 2- DIAGRAMA DA PRODUÇÃO DO URÂNIO METÁLICO E DO SUBPRODUTO, A ESCÓRIA	11
FIGURA 3 - PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UM FILTRO	15
FIGURA 4 - TESTE DE DECANTAÇÃO	18
FIGURA 5 - ENSAIO DE DECANTAÇÃO. ONDE Z_0 = ALTURA INICIAL DA SUSPENSÃO, Z_F = ALTURA DOS SÓLIDOS DEPOSITADOS ATÉ O INSTANTE θ_F , (I) LÍQUIDO CLARO, (II) ZONA DE DECANTAÇÃO E (III) ZONA DE COMPRESSÃO	19
FIGURA 6 - DIAGRAMA DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO URÂNIO DAS ESCÓRIAS DA PRODUÇÃO DE URÂNIO METÁLICO.....	21
FIGURA 7 - ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A LIXIVIAÇÃO DE URÂNIO DAS ESCÓRIAS DA PRODUÇÃO DE URÂNIO METÁLICO.....	25
FIGURA 8 - ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A FILTRAÇÃO DA SUSPENSÃO LÍQUIDA OBTIDA NA LIXIVIAÇÃO NÍTRICA DO URÂNIO DAS ESCÓRIAS DA PRODUÇÃO DE URÂNIO METÁLICO.....	26
FIGURA 9 - COMPORTAMENTO DO SÓLIDO COM DIFERENTES IMPULSORES.....	31
FIGURA 10 - IMPULSOR E HASTE PARA O AGITADOR.....	31
FIGURA 11 - ASPECTO DA ESCÓRIA DEPOIS DA FUSÃO PARA PRODUÇÃO DO URÂNIO METÁLICO (À ESQUERDA A ESCÓRIA , A DIREITA O DINGOTE BRUTO DE URÂNIO METÁLICO) [22]	32
FIGURA 12 - TESTE DE DECANTAÇÃO APÓS A LIXIVIAÇÃO	46
FIGURA 13 - COMPORTAMENTO DAS FASES NO ENSAIO DE DECANTAÇÃO. SUSPENSÃO LÍQUIDA: NITRATO DE URANILO, FLUORETO DE MAGNÉSIO E URÂNIO	58

Lista de Tabelas

TABELA 1 - EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA VARIÂNCIA, RAZÃO DA VARIÂNCIA DA VARIÁVEIS E RESÍDUO [5].....	13
TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CONSTITUINTES DA ESCÓRIAS [35]	22
TABELA 3 - VALORES DOS PARÂMETROS FIXOS NA LIXIVIAÇÃO DE URÂNIO DAS ESCÓRIAS	33
TABELA 4 - VALORES DOS PARÂMETROS FIXOS NA FILTRAÇÃO DA SUSPENSÃO LÍQUIDA RESULTANTE DA LIXIVIAÇÃO DO URÂNIO DA ESCÓRIA.....	33
TABELA 5 - VALORES DOS PARÂMETROS VARIÁVEIS NA LIXIVIAÇÃO DE URÂNIO DAS ESCÓRIAS	34
TABELA 6 - GRANULOMETRIA DA ESCÓRIA DO URÂNIO METÁLICO MOÍDO EM BRITADOR DE MANDÍBULAS E MOINHO DE BOLAS.....	40
TABELA 7 - DADOS TÉCNICOS DAS LONAS UTILIZADAS EM SOLUÇÃO ÁCIDA	43
TABELA 8 – COMPORTAMENTO DO AGITADOR NA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A MASSA DE ESCÓRIA E O VOLUME DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO (2 MOLAR)	53
TABELA 9 – DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA LIXIVIAÇÃO NÍTRICA DE URÂNIO NAS ESCÓRIAS. MASSA DE ESCÓRIA 300 G, RELAÇÃO MASSA DE ESCÓRIA / VOLUME DE HNO ₃ – 1:1 E HNO ₃ 2 M	54
TABELA 10 – CONSUMO DE ÁCIDO NÍTRICO NA LIXIVIAÇÃO DE URÂNIO DAS ESCÓRIAS NOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM OS PARÂMETROS INDICADOS NO APÊNDICE II.....	55
TABELA 11 - TABELA DOS RESULTADOS DA FILTRAÇÃO DE UMA SUSPENSÃO LÍQUIDA DE 100 ML DE VOLUME.....	56
TABELA 12 - GRAU DE SIGNIFICÂNCIA DAS QUATRO VARIÁVEIS E SUAS INTERAÇÕES EM RELAÇÃO A UMA DISTRIBUIÇÃO F	60
TABELA 13 - GRAU DE SIGNIFICÂNCIA DAS TRÊS VARIÁVEIS DE MAIOR SIGNIFICÂNCIA E SUAS INTERAÇÕES EM RELAÇÃO A UMA DISTRIBUIÇÃO F	60
TABELA 14 - VARIÁVEIS PARA ESTIMAR UMA REGRESSÃO MÚLTIPLA [5]	61

TABELA 15 - VALORES DOS COEFICIENTES PARA A EQUAÇÃO 5, CALCULADOS COM NOVE EXPERIMENTOS SENDO UM PONTO MEIO.....	62
TABELA 16 - RENDIMENTO DOS EXPERIMENTOS DE MEIO DE RECUPERAÇÃO DO URÂNIO NA ESCÓRIA DA PRODUÇÃO DE URÂNIO METÁLICO	62
TABELA 17 - VALORES DOS COEFICIENTES PARA A EQUAÇÃO 5, CALCULADOS COM ONZE EXPERIMENTOS SENDO QUE TRÊS SÃO EXPERIMENTOS DE MEIO	63
TABELA 18 - RENDIMENTO DOS EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO DO URÂNIO NA ESCÓRIA DA PRODUÇÃO DE URÂNIO METÁLICO	66

Capítulo I

1 Introdução

1.1 Aspectos gerais

Desde 1962 o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Comissão Nacional de Energia Nuclear – São Paulo (IPEN/CNEN-SP) tem-se preocupado com a produção de urânio metálico nuclearmente puro. A partir de 1977 foi iniciado um meticuloso programa envolvendo a obtenção de dados experimentais para permitir o conhecimento e otimização dos procedimentos, para a produção de urânio metálico e suas ligas [22].

No período de 1986 à 1989, em função da maior demanda e da consolidação do Projeto Urânio Metálico, foi possível dominar e otimizar essa tecnologia no IPEN, produzindo-se 376 peças de urânio, para emprego como combustível do reator experimental do IPE (Centro Tecnológico do Exército - CTEEx).

A característica dessa produção foi o emprego de botões de urânio [26]¹ em reator fechado, denominado “Bomba de Redução” e utilizando apisoados de fluoreto de magnésio e de fluoreto de cálcio - dextrina. Com o uso deste

¹ produto intermediário de urânio, obtido na redução do UF_4 por Mg, utilizado na fabricação de lingotes após passar por etapa de refino sob vácuo.

processo e a reciclagem indevida dos refugados, observaram-se teores indesejáveis de carbono, no produto.

Na redução do UF₄ por magnésio (Magnesiotermia) a reação exotérmica é representada pela seguinte equação:



A continuidade no desenvolvimento do processo para a produção do urânio metálico levou o IPEN, em 1988, à obtenção de lingotes de urânio, pela primeira vez no país. Esses constituem-se em peças metálicas com geometria predeterminada e própria para conformação plástica, obtidas diretamente por redução, sem passar por refino e fundição sob vácuo.

No lingote as impurezas concentram-se na camada externa, sendo suficiente o desbaste superficial, de poucos milímetros, para remover toda a escória residual e o magnésio superficial, produzindo metal de alta pureza. O lingote torna-se, assim, nuclearmente puro. A plasticidade e a pureza deste material permite que o país utilize lingotes para fins nucleares, industriais e em aplicações na área médica [25].

O último lote de elemento combustível produzido para o reator experimental de irradiação IPE, contendo 78 peças, foi concluído em abril de 1989. A característica deste processo foi o emprego de lingotes de urânio, como matéria-prima no forno de indução sob vácuo ("Stokes"). Este lote apresentou, em relação aos anteriores, os valores mais baixos tanto da média quanto do desvio padrão do elemento contaminador, o carbono [23]. Mesmo assim, tais valores estão acima do especificado na norma ASTM, ou seja, 650 ppm [24, 27], em carbono. A causa principal da contaminação por carbono deve-se à reciclagem indevida dos refugados, usados na fabricação dos lingotes.

Este caminho para otimização do processo de redução vem permitindo ao IPEN/CNEN-SP a condução de todas as fases envolvidas no processo,

com baixo risco de acidente e de exposição à radiação. A efetiva utilização desta nova tecnologia, no Projeto Urânio Metálico, eliminou os problemas verificados, por acidentes devidos à bomba de redução. Em sua maior parte, os problemas havidos, no passado, quanto à ingestão ou inalação de compostos tóxicos e radioativos eram provocados pela dispersão desses compostos no meio ambiente, devido às pequenas explosões e vazamentos, rotineiros, da bomba de redução [25].

Durante a fabricação dos lingotes forma-se, de acordo com a equação 1, o fluoreto de magnésio. Este composto vem misturado com grafite, material que compõe o cadinho e com uma grande quantidade de urânio. A esta mistura dá-se o nome de escória, a qual deve ser tratada, para que se recuperem as perdas em urânio, maximizando-se o rendimento do processo.

A percentagem de urânio presente na escória está entre 5% e 20 %, mostrando a necessidade de sua recuperação.

A escória, material abrasivo, após a retirada do reator de redução, apresenta-se sob a forma de blocos. É necessário reduzir o tamanho destes blocos, por meio de britagem e realizar a moagem para separação granulométrica.

O estudo e definição de novos parâmetros, para o processo de recuperação de urânio nas escórias tornou-se importante devido às alterações no processo de obtenção das peças de urânio metálico. Tais alterações relacionaram-se com a substituição de botões por lingotes e com o uso do magnésio, ao invés de fluoreto de magnésio e de fluoreto de cálcio – dextrina (fluorita).

Em suma, devido aos custos de estocagem das escórias e a utilização de urânio enriquecido na produção do urânio metálico, tornou-se de vital importância a recuperação desse urânio.

1.2 Objetivo

Atualmente, o IPEN realiza um esforço para ampliar a sua capacidade e flexibilidade na produção de radioisótopos, destacando-se o interesse na obtenção de tecnécio-99, de vasta aplicação na medicina. Este esforço implica no aumento da potência do reator dos atuais 2 MW_{th} para 5 MW_{th}.

A fim de possibilitar a viabilização do aumento da potência do reator, a Coordenadoria de Tecnologia de Combustíveis - MC - do Departamento do Ciclo do Combustível, está estudando combustíveis alternativos, com maior carregamento de urânio e desenvolvendo novos combustíveis, na forma de dispersões que empreguem compostos com densidades de urânio mais elevadas. Neste caso, com o uso do composto U₃Si₂ [21] são possíveis concentrações de urânio de até 5,1 g U/cm³. A matéria prima básica de partida para a sua fabricação é o urânio metálico, obtido a partir da redução magnesiotérmica do UF₄. Observa-se que o desenvolvimento tecnológico da produção de urânio metálico é exemplarmente oportuno e, por conseguinte, a recuperação de urânio nas escórias.

Devido aos custos de estocagem das escórias, a recuperação do urânio é de grande valor, tanto pela economicidade do processo, quanto pelo impacto ao meio ambiente. Portanto, é recomendável que o urânio seja recuperado e reutilizado, especialmente naqueles processos que usam urânio enriquecido.

O objetivo deste trabalho é a realização de estudos em escala de bancada, para a obtenção de dados que permitam o planejamento, a instalação e operação de uma unidade de recuperação de urânio, visando o estabelecimento de uma nova tecnologia de aproveitamento do urânio das escórias. Para a obtenção do sistema otimizado desenvolveu-se um novo modelo matemático adequado à maximização de cada uma das variáveis do processo. O procedimento aplica-se à recuperação de urânio natural, enriquecido ou empobrecido.

Capítulo II

2 Processos utilizados para a recuperação de urânio nas escórias provenientes da produção do urânio metálico

A preocupação de recuperar o urânio das escórias provenientes da produção do urânio metálico vem desde a década de 50. Com a finalidade de obter um processo de recuperação de urânio, como subproduto das escórias, a Comissão de Energia Atômica Americana realizou, em dezembro de 1956, uma reunião técnica, onde foram apresentados processos de recuperação de urânio e de fluoreto de magnésio [35].

Na literatura, os estudos apresentados para a recuperação do urânio das escórias tem como principal técnica o processo de lixiviação [3, 29, 30, 32, 38]. Em seguida, faz-se a purificação do urânio na solução resultante. Nesta fase observa-se, na literatura, o maior número de citações envolvendo os principais métodos recuperação de urânio em soluções aquosas, pelas técnicas de:

- troca iônica [7, 9, 35, 37, 40];
- extração por solventes [3, 28, 29, 30, 32];
- precipitação [6, 8, 20, 35].

2.1 Lixiviação

A recuperação do urânio utilizando a lixiviação como técnica, foi estudada por vários pesquisadores, envolvendo diferentes reagentes, tais como:

- solução de carbonato de sódio [34, 35, 37];
- solução de ácido nítrico [29, 30, 32, 34, 38];
- solução de ácido sulfúrico [35].

Werkema [1956, 35], da Mallinckrodt Chemical Works, Uranium Division, recuperou urânio de escórias de fluoreto de magnésio por meio de lixiviação com carbonato. A utilização de lixiviação alcalina, escolhida pelo autor, demonstrou as seguintes vantagens sobre a lixiviação ácida: a corrosão nos equipamentos devida à presença de fluoreto é menor em função da sua menor solubilidade em solução de carbonato do que em soluções ácidas; a necessidade de um esforço menor para a filtração da solução, pois suspensões de carbonato tem uma taxa de filtração mais elevada do que aquelas de licores ácidos.

Higgins [1956, 35], da Chemical Technology Division, do Oak Ridge National Laboratory, apresenta um processo para a recuperação e purificação parcial por troca iônica. O processo baseia-se na sorção do íon uranilo, sob a forma de cloreto, numa resina aniônica e eluição do urânio retido, com água. O procedimento foi considerado atraente visto ser de baixo custo e da possibilidade de se obter urânio relativamente purificado.

Johnson et al. [1956, 35], National Lead Company of Ohio, realizaram vários estudos para a recuperação de urânio de licores sulfatados usando a técnica de precipitação do íon uranilo. Observaram que quando da presença de ferro, em solução, o urânio deve ser precipitado sob a forma de fosfato. Na ausência de ferro pode-se obter o precipitado como diuranato de amônio ou como fosfato de amônio e urânio.

Em princípio, a recuperação de urânio pelo tratamento da escória em meio nítrico, seria um método inviável devido a problemas de corrosão causados pelo fluoreto. Entretanto, a literatura mostra que a lixiviação nítrica, em baixa temperatura e com baixa concentração de HNO_3 , tem sido empregada, com sucesso em Springfields, Inglaterra [38], bem como na Junta de Energia Nuclear (JEN), Espanha [29], onde são utilizados equipamentos em aço inoxidável 304.

Conforme descrito na literatura [29, 30, 38], as lixívias com baixa concentração de HNO_3 e em baixa temperatura, fazem com que o fluoreto de cálcio e de magnésio sejam pouco solúveis.

Page et al. [1959, 32] mostraram a preocupação do reciclo do urânio de resíduos de Springfields, Inglaterra. Os estudos para recuperação do urânio constituíram de uma lixiviação nítrica de urânio da escória, seguida de filtração e purificação por extração com solventes. Havia também, a preocupação com o fato do fluoreto provocar corrosão; entretanto, os pesquisadores não observaram uma corrosão séria nos equipamentos.

Sheider et al. [1964, 38] apresentam um processo em batelada para a recuperação de urânio. Consiste na lixiviação do urânio com ácido nítrico, em baixa temperatura, obtendo uma recuperação em torno de 97 %. A corrosão dos equipamentos devido ao fluoreto pode ser considerada desprezível.

Otero et al. [1976, 1977, 30, 29] estudaram a recuperação de urânio das escórias, em uma unidade piloto. O processo compreendeu o ataque com ácido nítrico, complexando o fluoreto com o íon alumínio, seguindo as etapas de evaporação e purificação do urânio por extração com solventes.

Bandyopadhyay et al. [1985, 3], na Índia, fizeram a recuperação do urânio das escórias, provenientes da produção do urânio mostrando um incremento novo ao processo de lixiviação nítrica. As escórias, com granulometria baixa (os finos) sofrem a lixiviação nítrica com agitação e, em seguida, o urânio é extraído com solventes. A escória com granulometria alta

(os grossos) passa por um lixiviação nítrica, por percolação em coluna. O urânio, na lixívia, segue para o mesmo processo de extração com solventes.

2.2 Técnica alternativa

Cathers e Ferguson [1956, 35], Oak Ridge, National Laboratory, apresentam um procedimento alternativo para a recuperação do urânio. As escórias de fluoreto de magnésio são alimentadas em um reator com flúor elementar, ocorrendo a volatilização de 99% do urânio, sob a forma de UF_6 .

A utilização desta técnica alternativa acarreta num aumento dos custos para a recuperação do urânio, pois são necessários equipamentos especiais para operação com flúor.

2.3 Metodologia aplicada

A produção do urânio metálico é uma etapa intermediária no ciclo do combustível na fabricação de elementos combustíveis para reatores nucleares.

Na Figura 1 apresenta-se, de forma esquemática o ciclo do urânio para a produção do elemento combustível composto de U_3Si_2 [21].

O UF_4 é a matéria prima utilizada no processo para produção do urânio metálico, e há diversos caminhos para a sua obtenção, seja por via seca ou via úmida. Como o objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia para a recuperação do urânio e fornecer subsídios para as unidades que estão em funcionamento no IPEN, destacam-se, a seguir, os processos que estão em operação.

Processo por via seca:

- é a fluoretação do UO_2 [2], ou seja: redução do UO_3 por hidrogênio, para obter o UO_2 e, em seguida, a fluoretação com HF anidro.

O processo por via aquosa, no IPEN, tem duas linhas operacionais que estão descritas a seguir:

- processo de produção do UF_4 a partir de sais de U^M : consiste, essencialmente, na redução do urânio contido em soluções de fluoreto de urânio, cloreto de urânio ou sulfato de urânio, para o estado tetravalente e a precipitação do tetrafluoreto de urânio pela adição de ácido fluorídrico;
- a produção do UF_4 obtida com a reação do UO_2 com ácido fluorídrico em solução.

O UF_4 é a matéria prima básica na produção do urânio metálico e, no IPEN, utiliza-se aquele produzido pelo processo via aquosa. Este material é homogeneizado com magnésio metálico sendo adicionado a um reator fechado conforme apresentado no item 1.1. É neste reator que acontece a redução magnesiotérmica para a produção do urânio metálico. Apresenta-se na Figura 2, o diagrama do processo.

É conveniente que a recuperação do urânio leve a transformação do urânio a um composto que facilite o reciclo do material ao ciclo do combustível. Sendo assim, a dissolução do material com ácido nítrico leva a solução de $UO_2(NO_3)_2$, um composto largamente utilizado como matéria prima na produção do UF_4 , no ciclo do combustível, nos processos utilizados no IPEN.

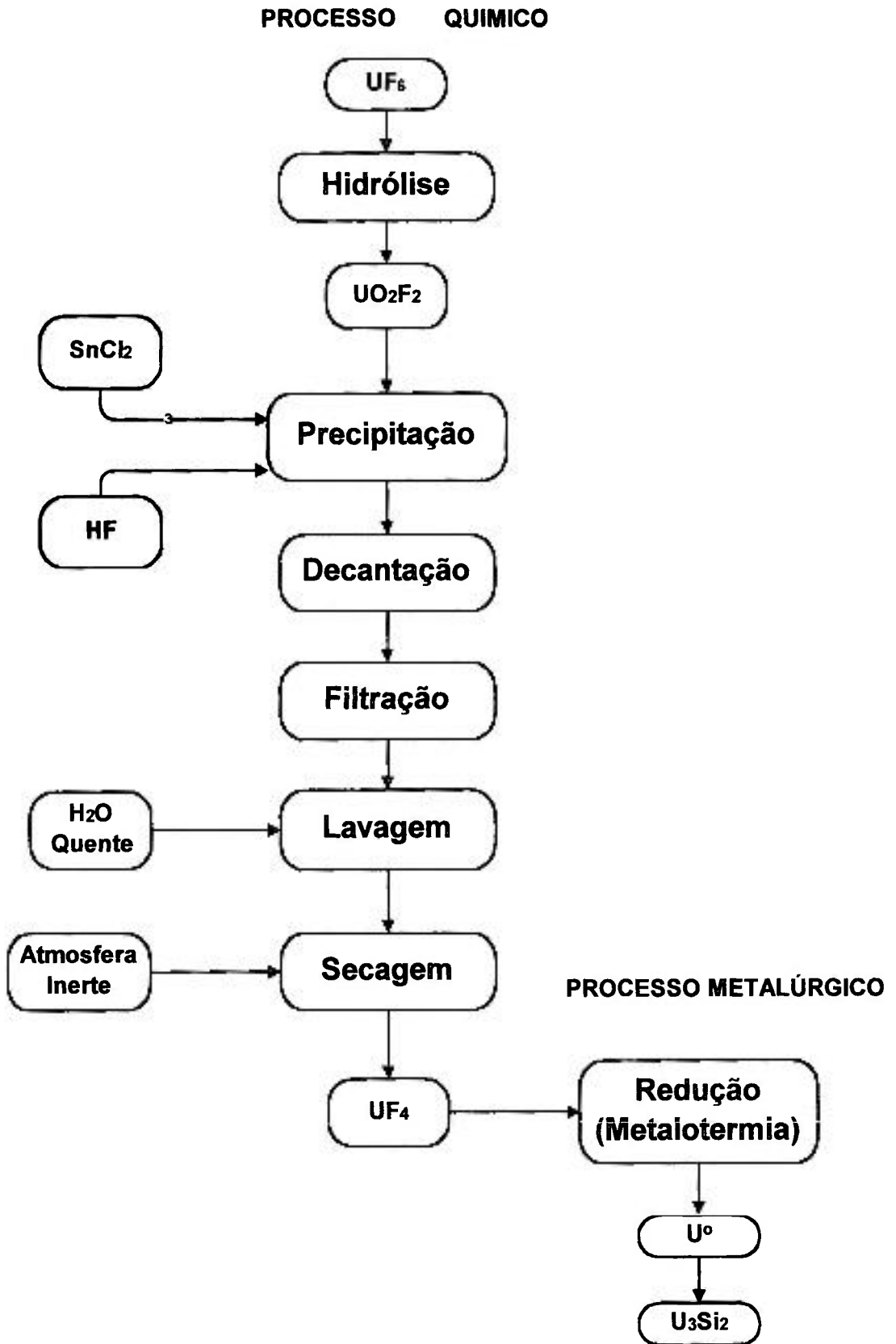


Figura 1 - Esquema do ciclo do urânio para a produção do elemento combustível composto de U_3Si_2

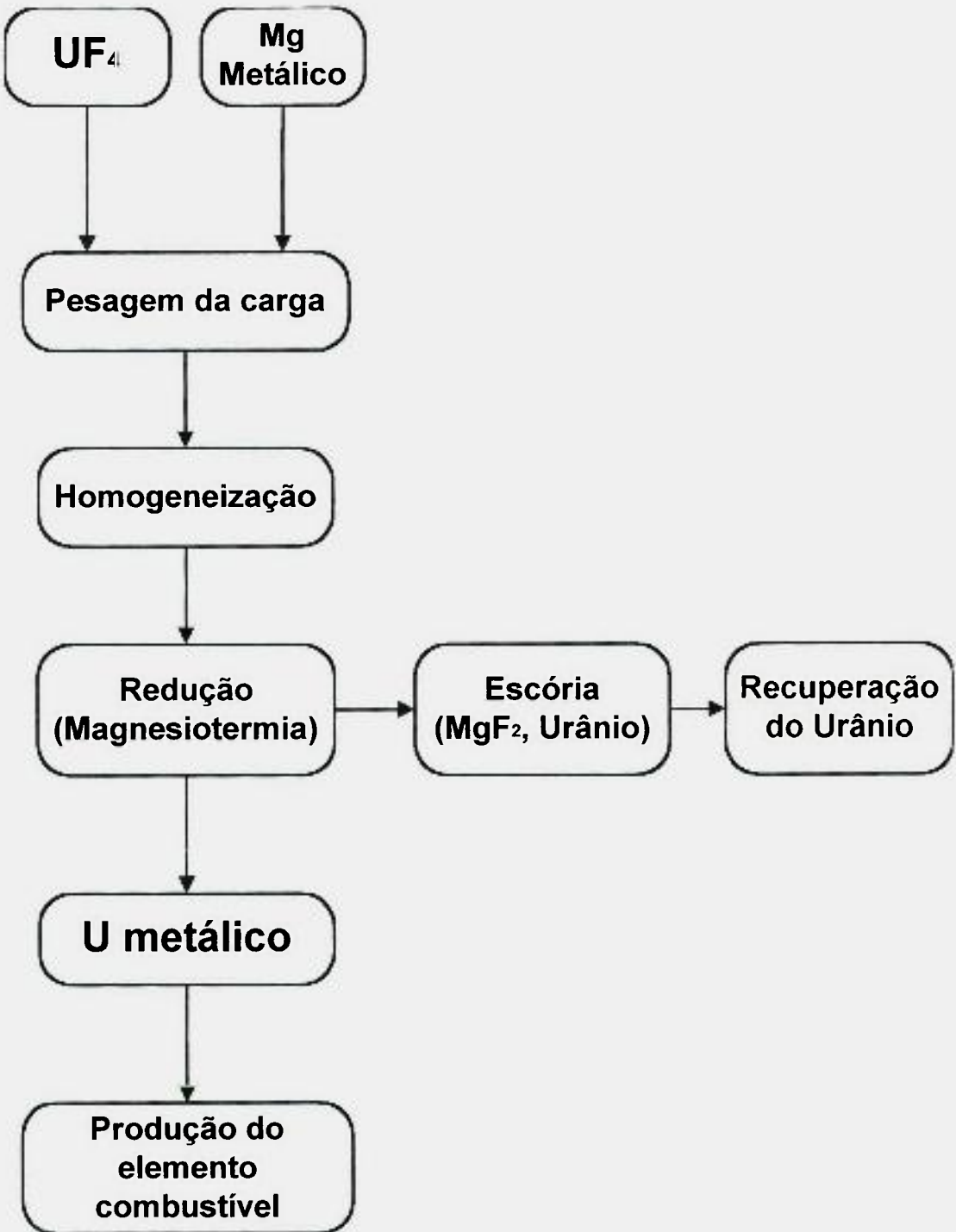


Figura 2- Diagrama da produção do urânio metálico e do subproduto, a escória

Com a preocupação de desenvolver uma maneira prática para definir os parâmetros, para um rendimento preestabelecido, na recuperação do urânio da escória, apresenta-se, a seguir, a metodologia a ser empregada.

2.3.1 Metodologia aplicada à lixiviação

Nas escórias o urânio encontra-se, principalmente, na forma metálica. Faz-se a dissolução com ácido nítrico para obter uma solução de nitrato de urânio. As reações da dissolução podem ser representadas pelas seguintes equações [30] :



Para que fossem alcançados os objetivos propostos neste trabalho, adotou-se um procedimento que resume a metodologia aplicada a um arranjo estatístico. Para tanto, utiliza-se o arranjo factorial com dois níveis e quatro variáveis [5], (apêndice I) representado por 2^4 . Os níveis consistem na faixa em que as variáveis serão estudadas.

No cálculo das entradas para análise estatística tem-se: $2^4 = 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$ que corresponde ao número de experimentos para um arranjo factorial. Mas, para este trabalho usa-se uma fração do número de entradas, que corresponde a metade ($\frac{1}{2}$) do descrito acima $(\frac{1}{2}) 2^4 = 2^{-1} \times 2^4 = 2^{4-1} = 8$, denominado arranjo factorial fracionado.

Neste arranjo é necessário determinar o gerador da quarta variável, a qual é calculada com a multiplicação das outras variáveis, $x_4 = x_1x_2x_3$, sendo o arranjo definido com resolução IV.

Em um arranjo factorial fracionado com resolução IV não há emaranhamento das variáveis principais com as interações de duas variáveis, mas ocorre o emaranhamento entre as interações de duas variáveis.

O arranjo factorial fracionado com resolução IV, de 8 experimentos, foi executado seguindo o modelo do apêndice I, e a distribuição dos níveis a serem estudados seguiu a do apêndice II.

Com os resultados dos experimentos faz-se a análise da variância (ANOVA) que é uma técnica eficiente que avalia o quanto uma variação observada pode ser atribuída a fatores qualitativos.

Todas as conclusões da análise baseiam-se nas razões entre a variância do resíduo e as variâncias das variáveis. Uma variável é considerada significativa se a variância a ela associada é significativamente maior do que a variância não explicada pelo sistema (devido ao erro).

Com as equações apresentadas na Tabela 1, faz-se os cálculos da variância, a razão da variância das variáveis e o resíduo. Com a tabela de distribuição F [5], determina-se o grau de significância.

Tabela 1 - Equações para o cálculo da variância, razão da variância da variáveis e resíduo [5]

Efeitos	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos desvios quadráticos	Razão da média dos desvios	Probabilidade da distribuição F
Variáveis	$S_v = \frac{\left(\sum_i^n x_i y_i \right)^2}{N}$	1	$\frac{S_v}{G.L.}$	$\frac{S_v}{S_R}$	Tabela [5]
Resíduos	$S_R = S - S_v$	1	$\frac{S_R}{G.L.}$		
Total	$S = \sum (y - \bar{y})^2$	8			

Refaz-se o cálculo da variância com as expressões da Tabela 1, levando-se em conta, somente, as variáveis e interações de maior significância.

Faz-se o cálculo da estimativa dos efeitos de cada variável e das interações, conforme a equação 4 [5], determinando o grau das suas contribuições no processo.

$$\text{Efeitos} = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad (4)$$

Com os dados obtidos faz-se uma regressão múltipla, montando um modelo polinomial de primeira ordem que irá refletir a influência de todas as variáveis e interações de maior significância, representado pela equação 5 [5].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n + \varepsilon \quad (5)$$

Onde temos:

$$\beta_0 = \bar{y} \quad (6);$$

$$\beta_n = \frac{\sum_{i,n=1}^{i=N,n} (x_{ni} y_i)}{N} \quad (7)$$

2.3.2 Metodologia para separação sólido - líquido.

Na separação sólido - líquido [12] os métodos empregados são classificados de acordo com o critério do movimento relativo das fases. As operações nas quais o sólido se move através do líquido em repouso são

denominadas de decantação e as operações nas quais o líquido se move através da fase sólida estacionária são denominada como filtração.

O processo de separação sólido – líquido torna-se de grande importância, a medida que toda a análise de recuperação do urânio é enfatizada numa das fases, a líquida na forma do nitrato de urânio e, portanto, o processo de separação de sólido – líquido tem que ser eficiente.

2.3.2.1 Metodologia para a filtração

Filtrar consiste em separar mecanicamente as partículas sólidas de uma suspensão líquida com o auxílio de um leito poroso. Um filtro tem como base de funcionamento o indicado na Figura 3. No estudo do processo de filtração usou-se um método experimental, e as experiências dos métodos utilizados nas unidades do Projeto Conversão do IPEN/CNEN-SP.

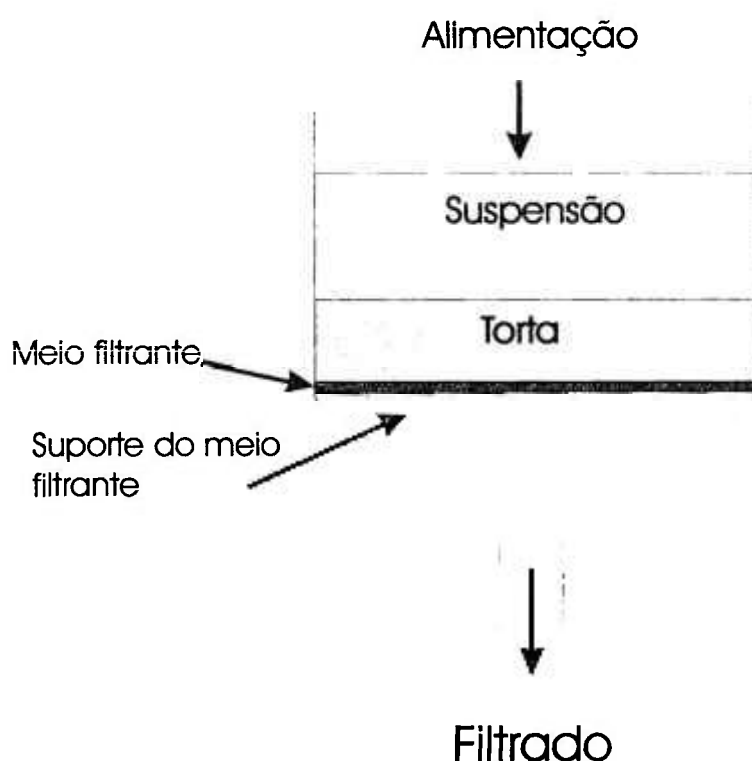


Figura 3 - Princípio de funcionamento de um filtro

Conforme indicado na Figura 3, no processo de filtração deve-se observar as seguintes características:

- Tipo de filtro;
- Meio filtrante;
- Suporte do meio;
- Torta;
- Tempo de filtração;
- Temperatura de trabalho;
- Lavagem da torta.

Cada item deve ter um estudo próprio, considerando-se as características da suspensão líquida.

Na escolha do tipo de filtro deve-se observar algumas características da suspensão líquida, como:

- após a lixiviação esta suspensão contém uma quantidade de sólido na faixa de 10 a 20%;
- rápida formação da torta.

Devido a estas premissas da suspensão líquida, o *tipo de filtro* que se enquadra com perfeição é o filtro a vácuo de batelada, que é semelhante ao funil de Büchner de laboratório. Este tipo de filtro é utilizado no sistema de filtração das unidades de produção do IPEN/CNEN-SP, do Projeto Conversão [19], confeccionados em aço inoxidável 316, somente adequando-se a uma escala reduzida.

Outro aspecto onde levou-se em conta a experiência das unidades de produção do IPEN/CNEN-SP, do Projeto Conversão, foi o uso de *lona* como *meio filtrante* nas unidades de dissolução do “yellow cake” [19], a qual é a mais utilizada industrialmente.

A característica do filtro a vácuo de batelada é a formação de uma torta, com 10 a 30 mm de espessura, que passa a fazer parte do meio filtrante. Sua remoção é feita manualmente.

Na definição do material de confecção do suporte, do meio filtrante e da torta, levou-se em consideração as características químicas e f da suspensão líquida e o peso da torta., utilizou-se o mesmo material da confecção do filtro.

Uma das etapas que se deve fixar, após a solubilização do urânio por lixiviação nítrica e filtração, é a realização de lavagens do resíduo para que haja o aproveitamento total do urânio solúvel retido na escória.

2.3.2.2 Metodologia para a decantação

Muito embora um sólido possa decantar sob a ação de uma força centrífuga, a decantação deve ser entendida como o movimento de partículas no seio de uma fase fluida, provocado pela ação da gravidade.

Neste trabalho a decantação tem como finalidade a clarificação do líquido eliminando, assim, a fase de filtração, que é uma operação muito dispendiosa.

Para verificar a possibilidade de se utilizar a decantação como método para separar as fases líquidas e sólidas, após a lixiviação nítrica, coloca-se a suspensão concentrada homogeneizada num cilindro graduado e deixa-se a suspensão em repouso, observando-se as camadas formadas até ter o líquido clarificado e o sólido grosseiro no fundo, conforme indicado na Figura 4.

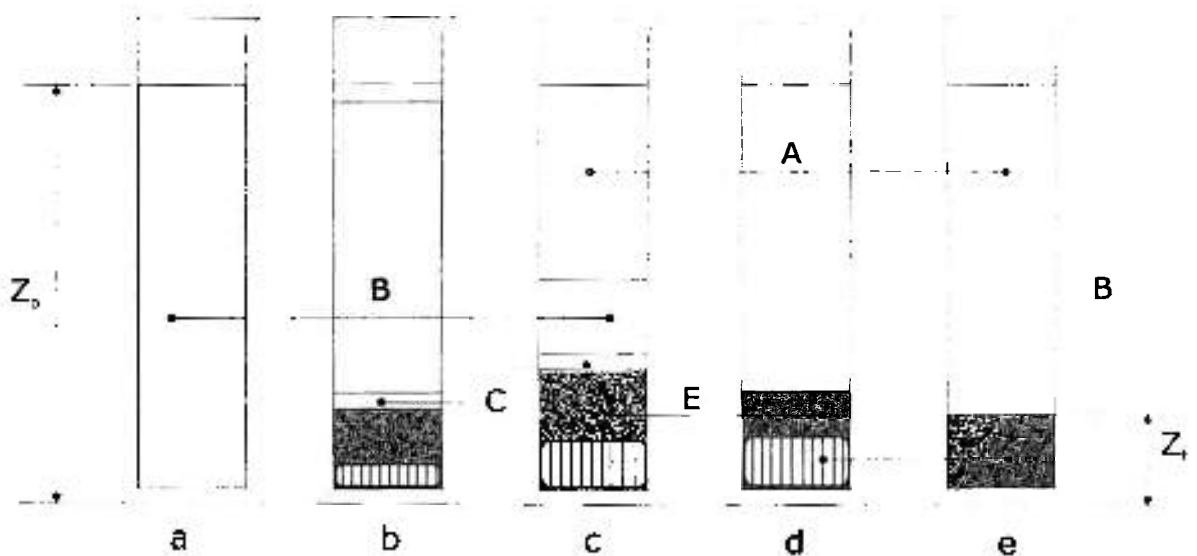


Figura 4 - Teste de decantação

De um modo simplificado um projeto do decantador consiste no cálculo da área de decantação (S). Este é feito dividindo-se a vazão volumétrica da suspensão alimentada, Q_A , pela velocidade de decantação u , obtida experimentalmente [12].

Tem-se:

$$S = \frac{Q_A}{u} \quad (8);$$

$$u = \frac{Z_o - Z_f}{\theta_f} \quad (9) \quad \text{onde } \theta \text{ é o tempo de decantação}$$

e Z a altura da proveta.

Na decantação, uma série de fatores são imprevisíveis, como:

- escoamentos preferenciais;
- as diferenças locais de temperatura que causam turbulência e, conseqüentemente, reciclagem dos sólidos;

- os distúrbios causados por variações bruscas das condições de operações;
- reações químicas e pequenas explosões.

Com o procedimento indicado pode-se obter um gráfico dos níveis das superfícies de separação das camadas formadas em função do tempo. Observam-se (Figura 5) três zonas distintas: (I) líquido claro, (II) zona de decantação e (III) zona de compressão..

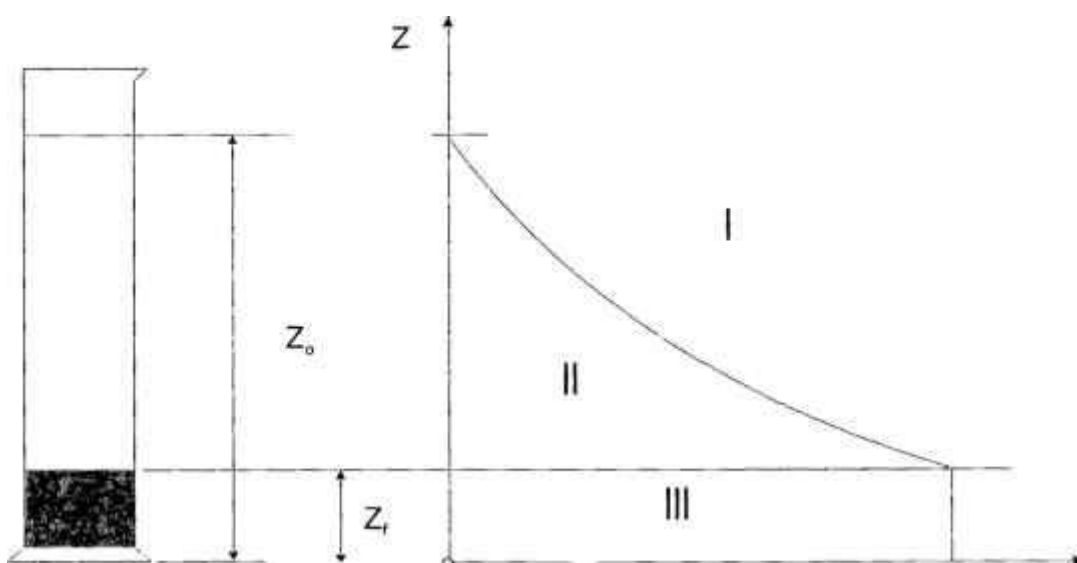


Figura 5 - Ensaio de decantação. Onde Z_0 = altura inicial da suspensão, Z_f = altura dos sólidos depositados até o instante θ_f , (I) líquido claro, (II) zona de decantação e (III) zona de compressão

Capítulo III

3 Parte Experimental

Na obtenção do urânio metálico para produção dos elementos combustíveis para reatores nucleares, utilizou-se o processo de magnesiotermy, tendo como subproduto as escórias.

Este processo baseia-se na seguinte equação:



No subproduto gerado no processo de magnesiotermy observa-se um alto teor de MgF_2 e, também, teores significativos de MgO , grafite e compostos de urânio, sendo o principal o urânio metálico.

No procedimento proposto neste trabalho far-se-á somente a recuperação do urânio, como nitrato de urânio. Serão apresentados, também, alguns métodos para a purificação da solução de nitrato de urânio, com a eliminação do fluoreto e do magnésio.

Na Figura 6, apresenta-se o diagrama de blocos do processo proposto para a recuperação do urânio das escórias, provenientes da produção do urânio metálico.

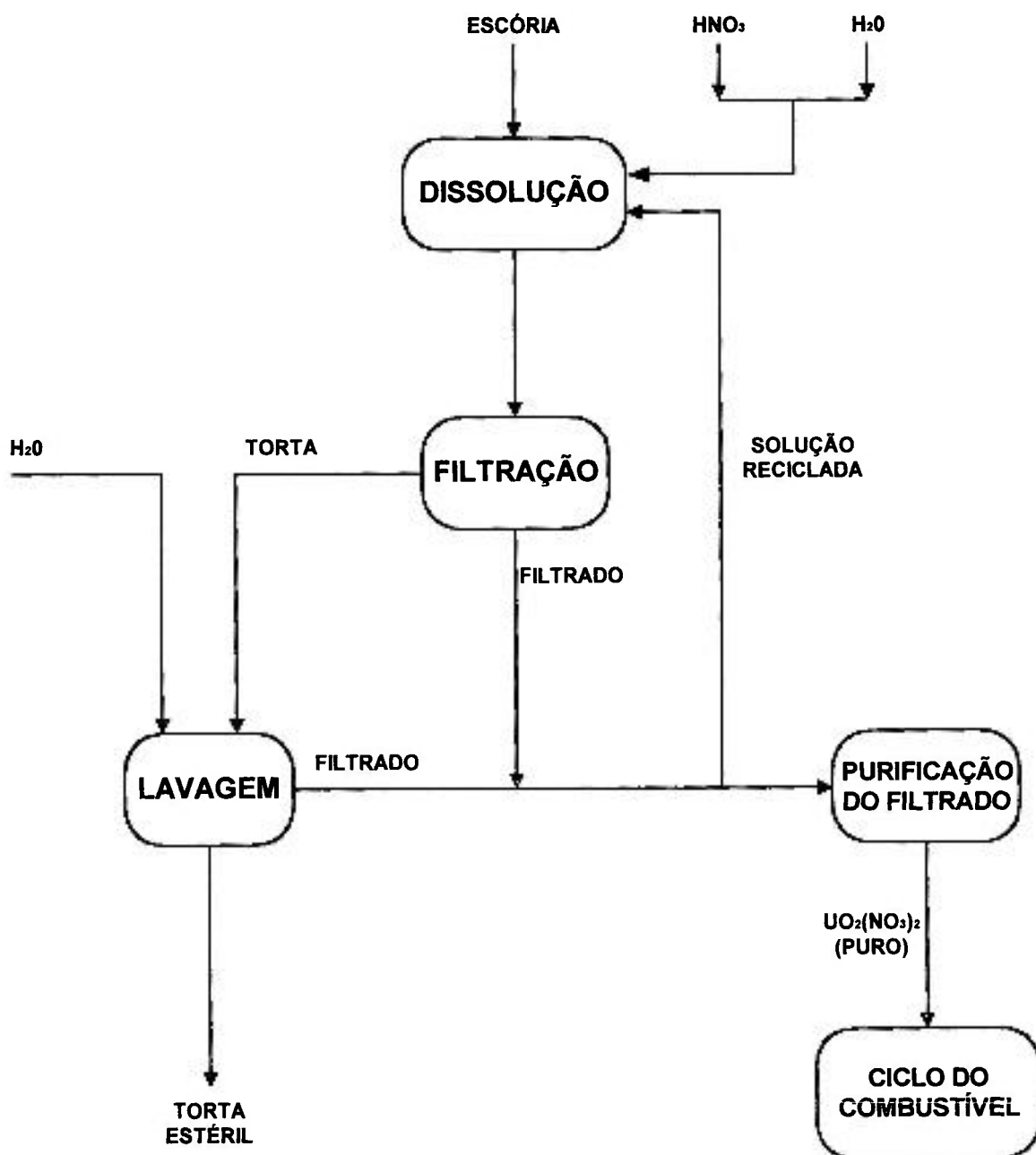


Figura 6 - Diagrama do processo de recuperação do urânio das escórias da produção de urânio metálico

3.1 Matéria - prima

Na unidade de produção de urânio metálico gera-se uma escória (Figura 11) com um teor de urânio variando na faixa de 5 a 20 % (m/m).

3.1.1 Característica da escória

A escória proveniente da produção do urânio metálico, possui uma quantidade muito grande de MgF_2 e teores expressivos de MgO , grafite e de urânio.

No apêndice VIII são apresentados a composição das impurezas e na Tabela 2 tem-se as principais propriedades e físicas das escórias.

Tabela 2 - Propriedades físicas dos constituintes da escórias [35]

	MgF_2	Mg	U	UO_2	U_3O_8
Densidade, g/cm^3	2,97	1,74	18,9	8 - 11	7 - 8,4
Ponto de fusão, °C	1265	651	1133	2160-2600	dec
Ponto de ebulição, °C	2260	1110	3500	---	---
dureza	5 - 6*	2.6*	70 - 100**	3,5*	3,5*

* Dureza, Mohs

** Dureza Rockwell

3.2 Materiais

3.2.1 Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados, no decorrer deste trabalho, para a preparação, caracterização e realização dos experimentos.

Ácido Nítrico 65%, grau p. a. Merck S. A.;

Ácido Sulfúrico 95-97 %, grau p. a.. Merck S. A.;

Álcool Etílico Absoluto, grau p. a. Quimis;

Carbonato de Sódio Anidro, grau p.a. Carlo Erba;

Fenolftaleína, grau p. a. Carlo Erba;

Vermelho de Metila, grau p. a.. Merck S. A.;

Tetracloroeto de Carbono, grau p. a. Quimis;

Cilindro de CO₂ com manômetro;

Ácido Fosfórico, p. a. Merck S. A.;

Ferro reduzido eletroliticamente, p. a. Merck S. A.;

Cloreto Estanhoso, p. a. Cinética Química;

Cloreto de Mercúrio, p. a. Mallinckrodt;

Dicromato de Potássio, p. a. Carlo Erba;

Cloreto Férrico, p. a. Mallinckrodt;

Ácido Clorídrico Fumegante, Merck S. A.

3.2.2 Equipamentos

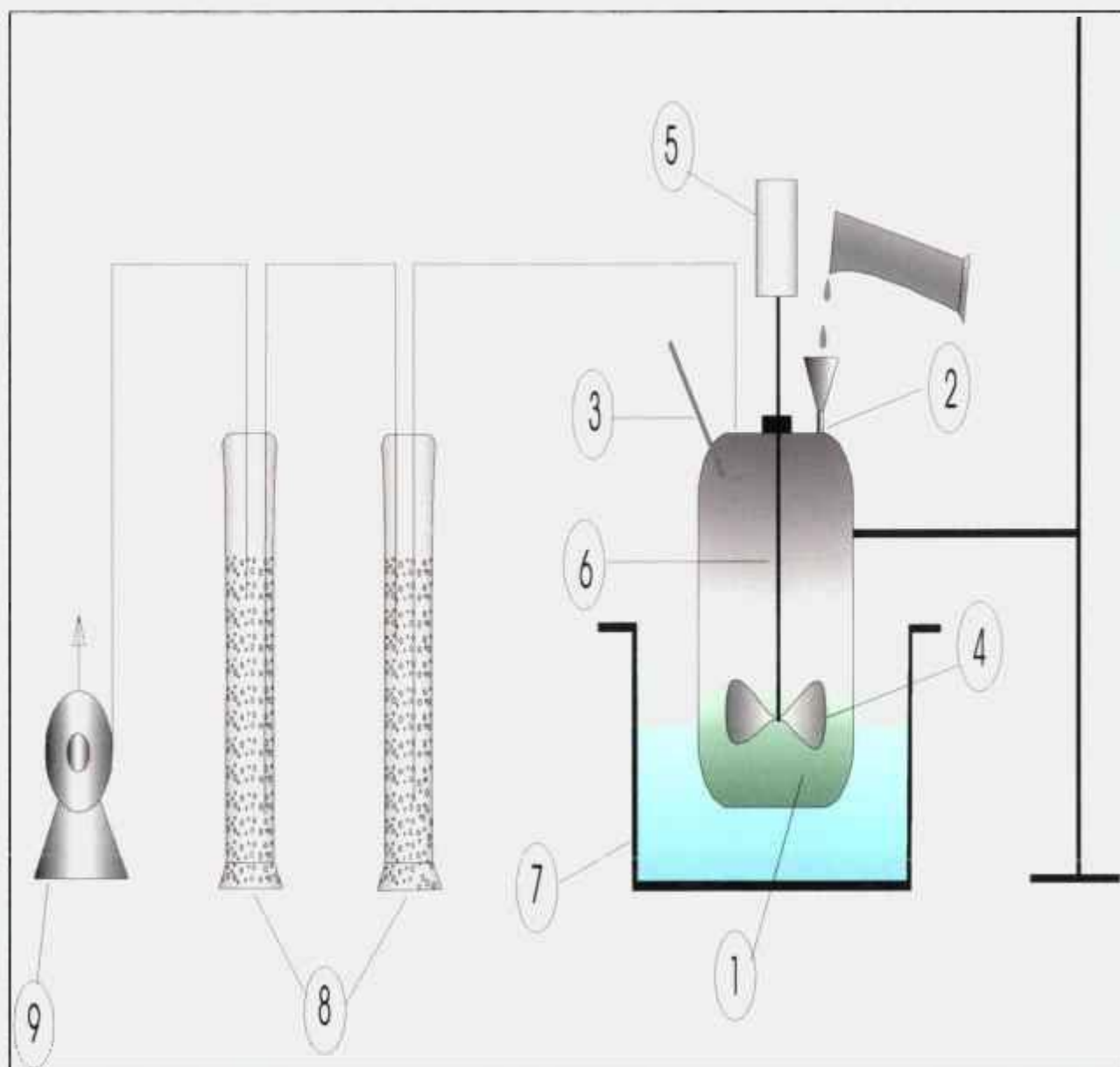
Os seguintes equipamentos foram utilizados nos experimentos de lixiviação e filtração (Figura 7 e Figura 8).

Reator cilíndrico - Um béquer em polipropileno com capacidade de 2000 mL. O reator tem esta capacidade para que a escória mais a solução de ácido nítrico ocupem no máximo 80% de seu volume, e quando em operação, com a liberação dos gases não haja transbordo do material (item 1 da Figura 7).

Tampa do reator confeccionada em PVC com diâmetro externo 19,5 cm e diâmetro interno 15,0 cm. A tampa é totalmente removível para não haver problemas na descarga do material após a lixiviação. A tampa foi confeccionada com quatro bocais utilizados para: o termômetro, a saída dos gases, a haste do agitador e o funil de adição dos reagentes (item 2 da Figura 7).

Haste do agitador, confeccionada em aço inoxidável revestida com tetrafluoroetileno, teflon, com comprimento de 28 cm e diâmetro 0,8 mm (item 5 da Figura 7).

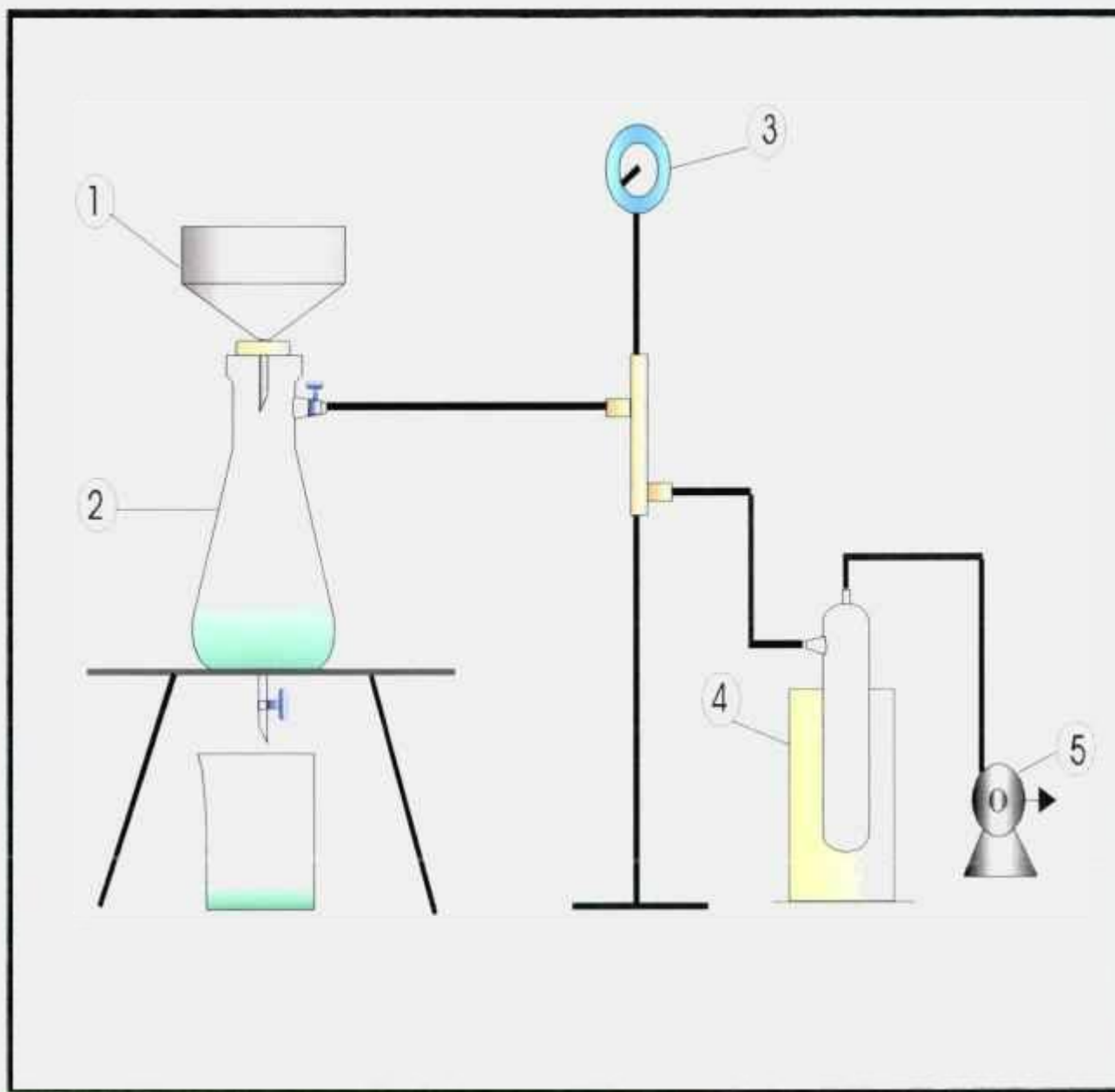
Hélice do agitador, confeccionado em aço inoxidável revestida com teflon, diâmetro de 11,2 cm equivalente a 0,8 do diâmetro do reator [33] (item 4 da Figura 7).



- 1 – Reator cilíndrico
- 2 – Bocal de adição de HNO_3
- 3 – Termômetro
- 4 – Hélice do agitador
- 5 – Agitador com controle de rotação

- 6 – Haste do agitador
- 7 – Banho de aquecimento
- 8 – Frasco borbulador
- 9 – Bomba de vácuo

Figura 7 - Esquema do arranjo experimental para a lixiviação de urânio das escórias da produção de urânio metálico



1 – Filtro em aço inoxidável 316
2 – Kitassato de vidro
3 – Manôvacuometro

4 – Dewar
5 – Bomba de vácuo

Figura 8 - Esquema do arranjo experimental para a filtração da suspensão líquida obtida na lixiviação nítrica do urânio das escórias da produção de urânio metálico

Agitador da marca Fisatom com controle de rotação em rotações por minuto, rpm (item 5 da Figura 7).

Termômetro de mercúrio, com escala de 0 a 60 °C (item 6 da Figura 7)

Banho de aquecimento com controle de temperatura (item 7 da Figura 7).

Frasco borbulhador de vidro para absorção de gases, capacidade de 400 mL, com pedaços de porcelana para aumentar o tempo de residência dos gases (item 8 da Figura 7).

Bomba de vácuo tipo LP12-4 r + Q, da marca Sulzer do Brasil (item 9 da Figura 7 e item 5 da Figura 8).

Dois filtros confeccionados em aço inoxidável 316, com capacidade de 2,5 litros e 4 litros, respectivamente. Os filtros são divididos em duas partes, a primeira parte é cilíndrica e corresponde ao reservatório, a segunda é cônica e corresponde à saída do filtrado. As partes são ligadas por flanges. No meio da interligação é colocado um suporte para a lona que pode ser de aço inoxidável ou de teflon, com uma distribuição de furos predeterminados conforme o item 1 da Figura 8.

Kitassato de vidro com duas válvulas de vidro. Uma válvula lateral para ligar com a bomba de vácuo e a outra na parte inferior para a retirada do filtrado, sem necessidade de desmontar o sistema (item 2 da Figura 8).

Manôvacuometro da marca MTR, escala 760 mmHg a 0 e 0 a 4 kgf/cm² (item 3 da Figura 8).

Lona modelo 2075 TNT da marca Remae.

Dois suportes para lonas confeccionados em aço inoxidável e teflon.

Provetas de polipropileno e de vidro.

Béquer de polipropileno e de vidro.

Balanças Analíticas: Marca Marte, modelo AS5500 e marca Mettler modelos: H15 cap. 160g 1 div = 1 mg e P2000 cap. 2000g div = 0,1 g.

Frasco pulverizador, com a capacidade de 500 mL, para lavagem da torta formada.

Agitador de peneiras para análises granulométricas Modelo O 417 tipo magnético da marca Bertel.

Peneiras de latão de malhas de 60, 100 e 200 mesh e bandeja para frações menores que 200 mesh.

Tacômetro modelo Opho Tako TO-404 faixa de medição 80 a 9999 rpm.

Na escolha dos materiais para a confecção do reator e da tampa, levou-se em conta a concentração do íon F^- [33] nas soluções.

3.3 Descrição do processo para a recuperação de urânio

O processo para a recuperação de urânio das escórias, gerado na obtenção do urânio metálico, envolve duas etapas:

- lixiviação da escória;
- purificação da solução de nitrato de urânio.

Para iniciar a etapa de lixiviação nítrica do urânio foi necessário definir alguns aspectos operacionais do sistema de lixiviação, os quais estão descritos a seguir.

Faz-se a dissolução com ácido nítrico para obter uma solução de nitrato de urânio. As reações da dissolução podem ser representadas pelas seguintes equações [30] :



Para que se obtenha uma lixiviação adequada é necessário que a solução de ácido nítrico consiga um maior contato com as partículas sólidas da escória e que haja uma agitação suficiente da suspensão.

Sendo assim, antes de se iniciar os procedimentos da lixiviação foi necessário definir experimentalmente os seguintes parâmetros:

- impulsores de misturas;
- a relação mínima entre a escória e a solução de ácido nítrico;
- rotação do agitador.

Devido à composição das escórias do urânio (Tabela 2) a ser lixiviado, foi necessário escolher um impulsor de mistura que conseguisse movimentar toda a suspensão para que o contato entre sólido/líquido fosse vigoroso.

As suspensões líquidas de sólidos finos podem ter propriedades de escoamento pseudo plásticas ou plásticas. Num vaso agitado, com um escoamento laminar, nas partes mais afastadas do agitador o movimento pode

ser desprezível ou quase nulo, devido às baixas taxas de cisalhamento. O uso de impulsores ou rodas propulsoras de grande diâmetro evitam tal comportamento. A relação de diâmetro dos impulsores sobre o diâmetro do reator deve ser maior que 0,6 [33].

Conforme descrito na literatura [33], foram selecionados dois tipos de impulsores para o teste laboratorial: o tipo marítimo (a) e turbina de palhetas (b) inclinadas. Os testes foram feitos colocando-se 300 g da escória, em um béquer de vidro de 2000 mL. Observou-se o comportamento do material com os dois impulsores. No tipo marítimo, boa parte do material ficou estacionado no fundo do béquer; e no de turbina de palhetas inclinadas, todo o sólido ficou em suspensão, Figura 9.

Após a escolha do impulsor tipo turbina de palhetas inclinadas, este foi confeccionado em aço inoxidável, conforme esquema apresentado na Figura 10.

A preocupação com a determinação da relação mínima entre a massa da escória e a solução de ácido nítrico está ligada a aspectos fundamentais, como:

- obtenção de um maior contato sólido/líquido;
- manutenção da relação de moles ácido nítrico /g U de modo que o contato sólido/líquido seja vigoroso.

Se for considerado somente o aspecto da relação de moles de ácido nítrico /g U, necessários para a recuperação do urânio, nas escórias de baixo teor de urânio há necessidade de um volume pequeno de ácido, porém nestas condições observa-se que não é possível a movimentação da suspensão.

Fez-se um estudo experimental para a obtenção da relação mínima entre a massa de escória e o volume de solução de ácido nítrico seguindo-se o seguinte procedimento: colocam-se 300 g de escória em um béquer de vidro de 2000 mL, para visualizar o comportamento do material, e adiciona-se a solução

de ácido nítrico 2 molar nas proporção de $\frac{1}{4}$ a $1 \frac{1}{2}$ em volume em relação a massa da escória.

Após ter definido o impulsor de misturas e a relação mínima entre a massa de escória e o volume de solução de ácido nítrico é possível determinar-se a velocidade de agitação, que é um parâmetro fundamental no sistema de lixiviação. Realizaram-se experimentos para verificar o comportamento com diversas rotações. Introduziu-se a haste com o impulsor adequado, variando-se a velocidade de rotação do agitador de 100 a 400 rpm.

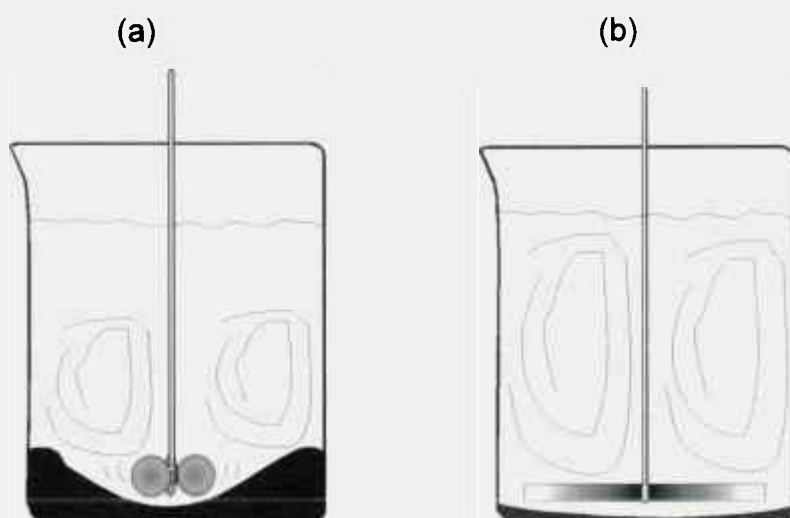


Figura 9 - Comportamento do sólido com diferentes impulsores.

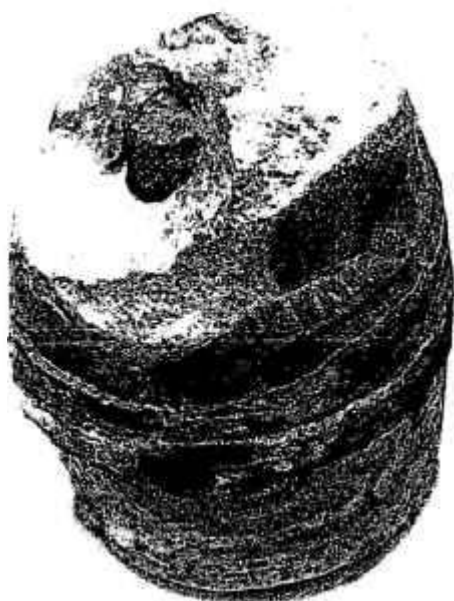


Figura 10 - Impulsor e haste para o agitador

3.4 Procedimento para a preparação da escória para a lixiviação

A granulometria da escória varia de pó até blocos de 20 cm de diâmetro, Figura 11 [22]. É necessário efetuar a sua moagem para homogeneização e redução do tamanho das partículas.

Com a utilização dos equipamentos disponíveis, o material sofreu primeiro a moagem em um britador de mandíbulas, em seguida, em moinho de bolas e, por último, a separação granulométrica em peneiras.



Escória



Dingote bruto de urânio metálico

Figura 11 - Aspecto da escória depois da fusão para produção do urânio metálico (A esquerda a escória , a direita o dingote bruto de urânio metálico) [22]

3.5 Condições experimentais

Realizaram-se os experimentos para determinar quais as melhores condições que permitem o melhor rendimento do sistema. Para estes experimentos foram definidas duas bases de parâmetros, uns fixos e outros variáveis.

3.5.1 Parâmetros fixos

Os parâmetros fixos a serem seguidos nos experimentos de lixiviação e filtração estão nas Tabela 3 e Tabela 4, respectivamente.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros fixos na lixiviação de urânio das escórias

Parâmetros	Valores
Massa de escória do urânio metálico	300 g
Teor de urânio [30]	8,7%
Rotação do agitador	300 rpm
Quantidade de água destilada no frasco lavador	250 mL
Granulometria do sólido	Tabela 6

Tabela 4 - Valores dos parâmetros fixos na filtração da suspensão líquida resultante da lixiviação do urânio da escória

Parâmetros	Valores
Vácuo:	400 mm Hg
Lona do filtro	2075 TNT de poliéster

3.5.2 Parâmetros variáveis

Os parâmetros variáveis a serem estudados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros variáveis na lixiviação de urânio das escórias

Variáveis	Unidade	Níveis (*)		
		-1	0	1
$x_1 =$ Tempo	Horas	3	6	9
$x_2 =$ Temperatura	(°C)	30	40	50
$x_3 =$ Concentração de HNO_3	Molar	1	2	3
$x_4 =$ Número de moles de HNO_3 / / g de Urânio	moles/g U	0,040	0,060	0,080

* variáveis codificadas

3.6 Técnicas de caracterização utilizadas

Apresentam-se aqui, resumidamente, os princípios fundamentais das técnicas empregadas com objetivo de determinar os teores dos principais constituintes da amostra em estudo e da torta, como também as concentrações dos principais constituintes do filtrado, água de lavagem e água de absorção.

3.6.1 Determinação do Teor de Urânio

A determinação do teor total de urânio na amostra de partida (escória de urânio metálico) e na torta, seguiu os procedimentos: “Determinação por Fluorescência de Raios – X” [36] e “Determinação do teor de urânio total em composto de urânio por gravimetria”, da norma IPEN – QI – 041 [15]. As

análises feitas pela primeira técnica foram executadas no Departamento de Caracterização de Materiais no IPEN.

3.6.1.1 Determinação do teor de urânio total em composto de urânio por gravimetria

A técnica “Determinação do teor de urânio total em composto de urânio por gravimetria”, norma IPEN – QI – 041 [15], foi usada para se ter um acompanhamento mais rápido do processo utilizado.

Nesta técnica determina-se o teor de urânio pela calcinação (a temperatura de 900 °C) de uma massa conhecida do composto de urânio e a pesagem do U_3O_8 obtido.

3.6.1.2 Determinação por Fluorescência de Raios - X

A técnica de fluorescência de Raios X consiste em incidir um feixe de Raios - X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes que são características para cada elemento químico. Essas radiações são defratadas por um cristal analisador e captadas por um detector.

Relacionando-se as intensidade fluorescentes de cada um desses elementos presentes em amostras padrão, com o seu respectivo teor, obtêm-se as curvas de calibração que serão utilizadas nas análises das amostras.

Utilizou-se a técnica analítica de fluorescência de raios X [36], em um equipamento RIX3000 Rigaku, Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda.

3.6.2 Determinação da concentração de urânio em solução

Na determinação da concentração do urânio no filtrado e na água de lavagem utilizaram-se os procedimentos: “Determinação da Concentração de Urânio por Volumetria”, da norma IPEN – QI – 042 [13] e “Determinação por Fluorescência de Raios – X” [36]. As análises técnicas foram feitas no Departamento de Caracterização de Materiais no IPEN.

3.6.2.1 Determinação da Concentração de Urânio por fluorescência de raios - X

Utilizou-se a técnica analítica de fluorescência de raios X [36], seguindo os princípios básicos descrito no item 3.6.1.2. Na determinação da concentração de urânio nas amostras do filtrado e da água de lavagem, uma alíquota do material a ser analisado foi gotejado em um disco de papel de filtro. Após a secagem, este foi colocado no porta amostra do equipamento RIX3000 Rigaku, Espectrômetro de Fluorescência de Raios X para que fosse efetuada a análise por dispersão de comprimento de onda.

3.6.2.2 Determinação da Concentração de Urânio por Volumetria

O princípio desta técnica é transformar o urânio presente na solução em sulfato de urânio. Reduz-se o urânio VI a urânio IV com cloreto estânico em meio fosfórico, na presença de solução de ferro (catalisador). Oxida-se o excesso de cloreto estânico com cloreto de mercúrio II. Adiciona-se uma solução de cloreto férrico que reagirá com o U IV e titula-se o Fe II formado com dicromato de potássio.

Desde a redução do urânio até a titulação, borbulha-se CO_2 na solução para evitar a sua oxidação pelo oxigênio do ar.

A confiabilidade deste procedimento é considerada para análise quando a variação entre duas determinações paralelas for menor ou igual a 0,3 %.

3.6.3 Determinação da concentração do fluoreto nas soluções resultantes das lixívias

Para a determinação das concentrações de fluoreto no filtrado e na água de lavagem foi utilizado a técnica “Determinação de ânions cloreto e fluoreto em compostos de urânio por eletrodos seletivos de íons”, norma IPEN – QI – 049 [16], análises feitas no Departamento de Caracterização de Materiais no IPEN.

Tem-se como princípio a medida da concentração de microquantidades de fluoreto, em solução, por meio de eletrodos seletivos conectados a um analisador de íons, após a separação de cátions por troca iônica.

O eletrodo seletivo, com dispositivo sensível a determinado íon, quando submerso na solução, desenvolve um potencial elétrico que é provocado pela atividade do íon sendo este proporcional à concentração do íon livre na solução diluída. O aparelho analisador de íons mede esse potencial contra um potencial constante de referência e, uma vez calibrado, fornece o resultado já com concentração do íon na solução.

3.6.4 Determinação das impurezas

Os teores de impurezas contidas no material de partida (escória do urânio metálico) e na amostra do material após a lixiviação podem ser vistos no

apêndice VIII. Para a realização dessas análises adotou-se o procedimento analítico "Determinação espectrográfica de impurezas em urânio e seus compostos", norma IPEN QI 001 [14], análises feitas no Departamento de Caracterização de Materiais no IPEN.

Utiliza-se 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.

3.6.5 Determinação da concentração de magnésio nas soluções resultantes das lixívia

Para a determinação das concentrações de magnésio no filtrado e na água de lavagem utiliza-se a técnica "Determinação pela espectroscopia de absorção atômica²" [1, 4], análises feitas no Departamento de Caracterização de Materiais no IPEN e os resultados podem ser vistos no apêndice X.

A técnica baseia-se no fato de que átomos metálicos no estado fundamental, absorvem energia fortemente em comprimentos de onda definidos e característicos, que coincidem com as linhas do espectro de emissão do metal considerado.

Uma vez que essa situação é instável, o átomo retornará imediatamente ao estado fundamental liberando energia. A absorção atômica baseia-se na primeira fase do processo em que cada elemento absorve energia de comprimento de onda característico sendo a quantidade de energia absorvida proporcional à concentração de átomos existentes.

² DANTAS, ELIZABETH S. K., "Introdução à Absorção Atômica"

Em suma, para obterem-se resultados quantitativos utilizando a absorção atômica, basta medir-se a absorbância de soluções padrão com concentração conhecida e então comparar esses resultados com a absorbância obtida para a amostra desconhecida.

3.6.6 Determinação de NO_2^- e NO_3^- na água de retenção do sistema de coleta de gases da lixiviação

A determinação da quantidade de NO_2^- e NO_3^- presentes nas águas de retenção do sistema de coleta, seguiu os procedimentos: “Determinação de ânions inorgânicos em águas pelas técnicas de cromatografia de íons”, da norma IPEN – QI – 118 [17], análises feitas no Departamento de Caracterização de Materiais no IPEN.

Nesta técnica um pequeno volume de amostra, previamente filtrado é introduzido no cromatógrafo de íons. A amostra é bombeada através de três diferentes colunas de troca iônica até atingir o detetor de condutividade. Os ânions separados e convertidos na sua forma ácida são medidos em uma célula de condutividade. Os ânions são identificados por comparação dos seus tempo de retenção com os de padrões conhecidos. A quantificação é feita por medida da altura ou área do pico comparando a uma curva de calibração ou com a altura de um padrão conhecido.

3.6.7 Determinação da acidez livre no filtrado e nas águas de lavagem

O acompanhamento do consumo de ácido nítrico nas lixívia foi feito pela acidez livre, no filtrado e nas águas de lavagem, que foi obtida utilizando-se o procedimento “Determinação da concentração da acidez livre em solução de nitrato de urânio” [18], norma IPEN – QI – 048.

Nesta técnica complexa-se o íon urânio com oxalato de potássio a fim de se evitar a precipitação do urânio na titulação do ácido livre em solução padronizada de hidróxido de sódio.

3.6.8 Determinação granulométrica da escória do urânio metálico

Foi utilizada a metodologia de peso constante. Pesando-se uma massa moída de cerca de 1000 g de escória.

Prepara-se o agitador de peneiras, pesa-se cada uma das 4 bandejas com as peneiras com malhas de 60 μ , 100 μ , 200 μ e de menor que 200 μ . Todo o material é alimentado na primeira bandeja e, a cada 30 minutos, a bandeja com o material é pesada até peso constante. Calcula-se o valor da percentagem, conforme a expressão:

$$\% = \frac{(\text{Peso da bandeja} + \text{peso do material}) - \text{Peso da bandeja}}{\text{Peso do material adicionado no início}} \cdot 100$$

Realizaram-se dois experimentos cujos resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Granulometria da escória do urânio metálico moído em britador de mandíbulas e moinho de bolas

Tamanho das partículas (μ)	%
<60	29,1
60 - 100	30,0
100 - 200	14,7
>200	26,2

3.7 Procedimento para a lixiviação

Com a preocupação de obterem-se dados consistentes para serem utilizados na metodologia definida no item 2.3.1, há a necessidade de seguirem-se os mesmos procedimentos apresentados em todos os experimentos de lixiviação.

Inicialmente, prepararam-se as soluções de ácido nítrico a serem utilizadas para todos os experimentos.

Com a preocupação de não haver perda de material, pesou-se a massa da escória a ser lixiviada diretamente no reator (Béquer de polipropileno).

No sistema de aquecimento sem água monta-se o reator, fixando-o em um tripé onde também se fixará o agitador. Em seguida coloca-se a haste do agitador por um dos bocais da tampa do reator e nos outros bocais o termômetro, o funil de entrada da solução de ácido nítrico e o tubo de saída dos gases. Este último se encontra conectado com a mangueira que está acoplada aos frascos lavadores ligados em série à bomba de vácuo.

Fixa-se a haste do agitador de modo que fique quase tocando o fundo do reator.

Após a montagem do reator, adiciona-se água ao banho de aquecimento até o nível da massa da escória no reator. A água deverá ser completada à medida em que se adiciona a solução de ácido nítrico no reator, até 2 cm acima da marca do nível final da solução de ácido mais escória.

Adiciona-se, aos poucos, durante 10 minutos a solução de ácido nítrico com a molaridade desejada, pelo funil que está acoplado ao bocal do reator. Quando a proporção de volume da solução de ácido nítrico e a massa de escória atingir a relação de 1:1 liga-se o agitador e mantém-se a rotação constante.

Verifica-se a temperatura e, se houver necessidade, liga-se o banho de aquecimento, o qual tem um sistema de micro - controle de temperatura que serve para manter constante a temperatura do banho durante a lixiviação.

Mantém-se o sistema em operação até o término da lixiviação. Após este, desliga-se o agitador e o sistema de aquecimento do banho, mantendo-se a bomba de vácuo ligada, para que esta continue a coleta dos gases até a retirada do reator, com o material lixiviado para a descarga no filtro.

3.8 Procedimento para a Filtração

Conforme descrito na metodologia para a filtração há a necessidade de se determinar alguns parâmetros. Dentre eles, o meio filtrante. Partindo-se da experiência obtida na operação das unidades do Projeto Conversão, realizaram-se experimentos com vários tipos de lonas filtrantes adequadas para uso em meio ácido. Suas especificações técnicas encontram-se na Tabela 7. Os ensaios foram realizados mantendo-se fixos, os seguintes parâmetros:

- volume de 100 mL de material lixiviado;
- vácuo constante de 400 mm Hg; .
- filtro igual para todas as lonas.
- temperatura ambiente

Estando definidos, o tipo de filtro, o suporte do meio e a torta apresentados no item 2.3.2.1, foi possível fazer os experimentos para definir o meio filtrante e os procedimentos para a filtração e para a lavagem da torta, que serão apresentados a seguir.

Tabela 7 - Dados técnicos das lonas utilizadas em solução ácida

Artigo	Fibra	Tipo Fio	Contextura	Peso/m2	Permeabilidade ao ar c/1/2" CA (m ³ /min/m ²)	Espessura mm
2007-S	PE	M	Sarja	200 g	7,5 – 9,2	0,30
2075-TNT	PE	M	Tela	380 g	0,6 – 1,5	0,50
2078-A	PE	M	Tela	130 g	30 – 33	0,22
2082-TJ	PE	M	Tela	210 g	1,5 – 2,5	0,34
2212	PE	FC	Sarja	375 g	7,5 – 9,5	0,80
4010-T	PP	M	Tela	300 g	0,6 – 1,2	0,70
4021-T	PP	FC	Sarja	450 g	3,0 – 6,0	1,10
4030-T	PP	FC	Tela	430 g	2 - 3	0,95

M = Multifilamento FC = Fibra cortada PP = Polipropileno PE = Poliéster

Monta-se o filtro acoplado-se as duas partes, a cilíndrica e a cônica, pelas flanges de suas extremidades e ao meio coloca-se o suporte e a lona.

Acopla-se o filtro ao kitassato que está sobre um suporte e este é conectado ao sistema de vácuo, que é composto de um manôvacuometro, bomba de vácuo, frasco lavador e duas válvulas.

Após a montagem, liga-se a bomba de vácuo e (não deve haver perda de vácuo e o manôvacuometro deve indicar o valor da pressão de trabalho (400 mmHg)) descarrega-se todo o material lixiviado no filtro. Abre-se a válvula do kitassato para o sistema de vácuo, iniciando-se a filtração, a vácuo constante.

Quando a torta puder ser visualizada faz-se uma pré - secagem, mantendo-se o vácuo por mais 15 minutos. Depois fecha-se a válvula do sistema de vácuo. Abre-se a válvula lateral do kitassato para igualar a pressão interna com a externa.

Abre-se a válvula que se encontra na parte inferior do kitassato e retira-se o filtrado para um béquer. Leva-se para uma proveta graduada medindo-se o volume filtrado.

Após a retirada do filtrado, inicia-se a lavagem. Adotou-se o volume de 400 mL de água destilada, dividido em 4 frações de 100 mL para a lavagem do resíduo originado durante a lixiviação, colocando-se água destilada no frasco pulverizador. Pulveriza-se a torta com a água e abre-se a válvula do kitassato para o sistema de vácuo.

O frasco pulverizador serve para simular bicos dispersores num sistema de lavagem de torta, evitando a formação de canais preferenciais da água na torta.

Quando a torta puder ser visualizada, repete-se o mesmo procedimento utilizado para a retirada do filtrado e retira-se a água de lavagem.

Procede-se à lavagem do material e, em cada lavagem, colhe-se a água de lavagem para análise. No material recolhido foram analisadas as concentrações obtidas para os íons F^- , Mg^{++} e urânio.

Depois da lavagem da torta, para se ter certeza que toda solução foi retirada no processo de filtração, faz-se a secagem, mantendo-se o vácuo de 400 mm Hg por 30 minutos, adiciona-se a solução resultante ao último frasco de água de lavagem.

Tara-se um béquer e retira-se a torta do recipiente superior do filtro para determinar a sua massa e, em seguida, faz-se a análise de umidade e o teor de urânio.

A temperatura de trabalho na filtração também é um fator determinante para o tempo de filtração, este deve ser determinado experimentalmente. Usou-se, para estudo a temperatura da solução lixiviada logo após a lixiviação, observando-se as variações do tempo de filtração com as temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

O fator tempo de filtração é a consequência do conjunto dos fatores acima relacionados e é resultado dos dados experimentais.

3.9 Procedimento para a Decantação

A suspensão líquida, após a lixiviação nítrica, é homogeneizada e despejada em um tubo de vidro graduado, por exemplo uma proveta graduada de 2000 mL, para medir e visualizar as fases.

Deixando-se em repouso, verifica-se que, decorrido um certo tempo, as partículas mais grossas começam a dirigir-se para o fundo da proveta, as mais finas continuam em suspensão e há uma distribuição das partículas intermediárias, de acordo com a granulometria, em diversas alturas da proveta (Figura 12).

Anota-se a altura inicial da suspensão na proveta graduada, e espera-se por algum tempo até que se tenha uma altura constante dos sólidos depositados.

No processo de decantação tem-se zonas distintas, que foram observadas no andamento do experimento:

- A** - o nitrato de urânio clarificado, límpido;
- B** – a suspensão com a mesma concentração inicial;
- C** – zona de transição;
- D** – a suspensão espessada na zona de compressão.

Formou-se uma zona **E** de gás, que provoca o deslocamento de todo o sistema para cima, aumentando o volume.

Introduziu-se um tubo de vidro até atingir a zona E recolhendo-se os gases. Houve o deslocamento das zonas finais para baixo e com isso uma diminuição do volume na proveta:

$$\text{Tem-se: } Z_o' < Z_o < Z_o'' \qquad Z_f' > Z_f$$

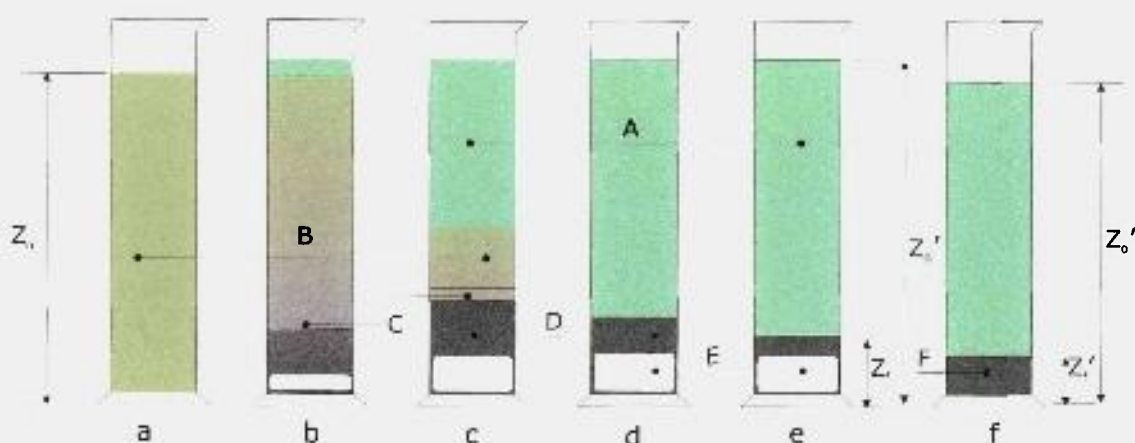


Figura 12 - Teste de decantação após a lixiviação

3.10 Ensaio para a purificação da solução de urânio

As soluções resultantes das lixíviais nítricas das escórias da produção do urânio metálico, contém vários íons contaminantes como o fluoreto, o cálcio, o magnésio, o ferro e o bário (apêndice VIII) provenientes dos materiais que compõem os insumos para a produção do urânio metálico, o UF_4 e o magnésio metálico.

Dentre os contaminantes, o mais prejudicial é o íon fluoreto pela sua capacidade de corrosão e formação de íons complexos com o urânio, dificultando a sua total recuperação. Portanto, é necessário estudar, também, a eliminação desse íon na solução após a filtração.

Apresenta-se a seguir alguns testes usados para definir o método mais adequado para a eliminação do fluoreto e do magnésio. Partiu-se de uma amostra de material lixiviado contendo $[U] = 35,8 \text{ g/L}$, $[Mg] = 10,54 \text{ g/L}$ e $[F] = 1,85 \text{ g/L}$ onde a relação de $(F/U) \cdot 100 = 5,2$ (retirado dos dados do apêndice X).

A purificação da solução de urânio poderá ser feita por várias técnicas que estão descritas a seguir.

3.10.1 Eliminação de fluoreto por evaporação

3.10.1.1 Evaporação direta

A evaporação direta seria um método simples para a eliminação dos fluoretos mas os resultados não foram satisfatórios pois não houve decréscimo na relação F/U.

3.10.1.2 Evaporação com adição de Na_2SO_4 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

O princípio deste método [31] é a separação do cálcio com Na_2SO_4 e complexação do fluoreto com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, seguida de aquecimento para a eliminação de fluoreto. Observou-se na análise que a relação F/U de 5,2 passou para 1,8.

3.10.2 Separação de urânio por troca iônica

Os métodos de troca iônica tem uma aplicação extensa nas operações do ciclo do combustível e em outras atividades industriais.

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

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

- 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 4 mg/L para não entupir o leito;
- a resina deve ser compatível com a temperatura da solução.

A alta concentração de outros cátions além do íon $(\text{UO}_2)^{2+}$, como o Ca, o Mg, o Fe e a presença de grande quantidade de fluoreto torna o processo inviável.

3.10.3 Separação de urânio por extração com solvente

Os trabalhos para a utilização desta técnica envolvem a interpolação de duas técnicas, primeiro a evaporação e depois a extração com solventes, propriamente dita.

Para a realização desses ensaios, elimina-se, inicialmente parte do fluoreto por evaporação em presença de Na_2SO_4 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, conforme o item 3.10.1.2, onde a relação F/U passou para 1,8. O volume da solução foi concentrado para chegar a $\frac{1}{4}$ do volume inicial. Após a filtração da solução resultante, faz-se a extração do urânio com uma solução orgânica composta de fosfato de tri-n-butila (TBP) / varsol a 35%. V/V [20].

O rendimento da extração do urânio em relação aos contaminantes foi acima de 95%, indicando a possibilidade de utilização desta metodologia. Mesmo assim, observa-se que após este processo a relação F/U se mantém em 1,8.

3.10.4 Separação de urânio por precipitação

A precipitação química baseia-se nos princípios de coagulação – floculação - separação. O precipitado, para ser separado requer partículas suficientemente grandes que possam ser obtidas através da floculação. Para aglomerar os precipitados, deve-se neutralizar as cargas dessas partículas, impedindo a repulsão mútua.

O alto teor de fluoreto e de magnésio existente na lixívia nítrica, restringe a utilização de diversos métodos de separação de urânio por precipitação, o que será observado nos diferentes métodos aplicados.

Quando se deseja usar o processo de precipitação química visando a eliminação do fluoreto e do magnésio para a recuperação de urânio, deve-se controlar:

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

3.10.4.1 Precipitação com NH_4OH e lavagem do resíduo com NH_4Cl para a eliminação de cálcio e de magnésio

A relação F/U do produto final manteve-se igual a inicial, em 5,2, e mesmo sendo boa a recuperação do urânio, observou-se a presença de magnésio no precipitado.

3.10.4.2 Precipitação com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ em presença de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e lavagem com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Nas condições utilizadas, neste experimento, não ocorreu a precipitação total do urânio, e a relação F/U no produto final manteve-se a mesma, a 5,2, além da presença de magnésio no precipitado.

3.10.4.3 Precipitação com NH_4OH em presença de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e lavagem com NH_4Cl com tratamento prévio com Na_2SO_4

Neste procedimento o rendimento de recuperação do urânio foi de 90 %, mas a relação F/U permaneceu alta, e foi observado a presença de magnésio no precipitado.

3.10.4.4 Precipitação com H_2O_2

As condições experimentais utilizadas [11,41] foram: frações de 100 mL de material após a lixiviação, o pH foi ajustado com NH_4OH para 2,0 a 2,5, a temperatura da reação foi de 40 °C e a proporção de H_2O_2 120 volumes em relação a lixívia 20 a 30 :100 (V:V).

Na separação do precipitado utilizou-se o mesmo sistema empregado na filtração do material lixiviado apresentado na Figura 8.

Obteve-se uma boa recuperação de urânio, ficando em torno de 95 % e o produto final teve o valor de F/U abaixo de 0,58, e apresentando pequenas quantidades de cálcio e magnésio no precipitado (menor que 100 ppm).

Dissolvendo o material e fazendo uma segunda precipitação conseguiu-se uma diminuição acentuada da relação F/U de 0,58 para 0,13.

Capítulo IV

4 Resultados e Discussão

Para a implantação do processo proposto foi necessário estabelecer uma série de parâmetros experimentais que serão apresentados e discutidos, dando-se ênfase às melhores condições para obter o maior valor para o rendimento na recuperação do urânio.

Tendo-se como finalidade obter uma avaliação dos parâmetros envolvidos no processo, o estudo foi dividido em duas etapas:

- os resultados dos parâmetros para executar os experimentos;
- o modelo matemático para a recuperação do urânio.

4.1 Resultados dos experimentos para a determinação da relação entre massa de escória e o volume de solução de ácido nítrico.

Seguindo os procedimentos apresentados no item 3.3, foi possível determinar a relação entre a massa de escória e o volume da solução de ácido nítrico, de modo que a quantidade de moles necessário seja compatível com o volume necessário para movimentar a mistura.

Observa-se que a relação mínima entre massa da escória e a solução de ácido nítrico, para movimentar adequadamente a mistura é a partir da proporção de 1 : 1, conforme os resultados indicados na Tabela 8.

Tabela 8 – Comportamento do agitador na variação da relação entre a massa de escória e o volume da solução de ácido nítrico (2 Molar)

Relação massa de escória/ solução de ácido nítrico	Ocorrência
1 : 0,25	O sólido fica parcialmente umedecido, com dificuldade de agitação
1 : 0,50	O sólido fica todo umedecido, com dificuldade de agitação
1 : 0,75	O sólido fica todo umedecido. Foi possível fazer a agitação mas o sistema trava
1 : 1,0	O sólido fica totalmente umedecido, sendo fácil a agitação
1 : 1,5	Situação idêntica a relação 1 : 1,0

4.2 Resultados dos experimentos para a determinação da velocidade do agitador utilizado durante a lixiviação

Devido ao método de produção do urânio metálico empregado no IPEN, e a constituição diferente das escórias geradas, a rotação adequada foi superior a indicada na literatura [29].

Observou-se que a velocidade adequada para movimentar a mistura da escória e a solução de ácido nítrico é de 300 rpm (Tabela 9).

Tabela 9 – Determinação da velocidade de agitação na lixiviação nítrica de urânio nas escórias. Massa de escória 300 g, relação massa de escória / volume de HNO₃ – 1:1 e HNO₃ 2 M

ROTAÇÃO DO AGITADOR (RPM)	OCORRÊNCIA
100	Não há movimento do sólido
200	O sólido começou a se movimentar, mas a haste do agitador trava, e para
250	O sólido movimenta-se mas a haste do agitador trava algumas vezes
300	O sólido movimenta facilmente e continuamente o material
400	O movimento do sólido é vigoroso, havendo o transbordamento da suspensão

4.3 Resultado do consumo de HNO₃ na lixiviação de urânio das escórias do processo de obtenção de urânio metálico

De acordo com as equações (2) e (3), observa-se que estequiometricamente são necessários, 0,0168 e 0,036 moles de HNO₃ / g U. Entretanto, faz-se necessário um consumo maior de HNO₃, em função de outros materiais e de impurezas presentes na escória. Na Tabela 10, tem-se o resultado do consumo de HNO₃ nos diferentes experimentos realizados, onde se variou a molaridade de 1 Molar a 3 Molar.

Observou-se em todos os experimentos que o consumo de HNO₃ foi sempre superior. O valor do consumo médio foi de 0,041 moles de HNO₃ / g U, que equivale a um excesso de 14%, acima do maior valor estequiométrico, necessário para obter uma recuperação de urânio adequada.

Tabela 10 – Consumo de ácido nítrico na lixiviação de urânio das escórias nos experimentos realizados com os parâmetros indicados no apêndice II

Experimento	Moles de HNO₃ por g de urânio dissolvido
1	0,037
2	0,036
3	0,046
4	0,036
5	0,043
6	0,042
7	0,043
8	0,043
9	0,038
10	0,039
11	0,039
12	0,036
13	0,039

4.4 Resultados dos experimentos para determinação do tipo de lona a ser usada na filtração da suspensão líquida após lixiviação.

A base de comparação é a obtenção de um filtrado límpido. Os resultados obtidos para a filtração de 100 mL de solução após a lixiviação encontram-se na Tabela 11.

Observa-se, nos resultados indicados na Tabela 11 que dois tipos de meio filtrante são adequados para trabalhar com esta suspensão líquida, os tipos 2075-TNT e 2078A. A escolha foi para o tipo 2075-TNT por não ter a necessidade de reciclo do material. Este resultado comprova a eficiência da lona utilizada nas unidades do Projeto Conversão.

Tabela 11 - Tabela dos resultados da filtração de uma suspensão líquida de 100 mL de volume

Artigo	Tempo de filtração	Reciclo do material	Resultados
2007-S	2 min 22 s	8 min 10 s	Algumas partículas no filtrado
2075-TNT	10 min 32 s	-	Límpido
2078-A	7 min 49 s	10 min 41 s	Límpido após reciclo
2082-TJ	-	-	Passagem total dos sólidos
2212	-	-	Passagem quase total dos sólidos
4010-T	7 min 46 s	8 min 68 s	Quase límpido
4021-T	2 min 54 s	-	Muitas partículas no filtrado
4030-T	3 min 38 s	-	Muitas partículas no filtrado

4.5 Resultados dos experimentos para a determinação da utilização da decantação como um processo para a separação sólido / líquido da suspensão líquida após a lixiviação

Os resultados dos experimentos de decantação em função do tempo estão apresentados na Figura 13.

Observa-se no gráfico, um comportamento semelhante ao teórico citado no item 2.3.2.2, mas devido a formação da fase gasosa na parte inferior da proveta, as fases sólida e líquida são arrastadas para cima, provocando uma elevação da curva.

Na Figura 13, tem-se representado:

- i) o gráfico da decantação propriamente dita;
- ii) o gráfico do início da decantação: vê-se o aumento do volume depois de uma hora de repouso;
- iii) detalhes do final da decantação: nota-se a redução do volume final em função da retirada dos gases formada na parte mais baixa da proveta.

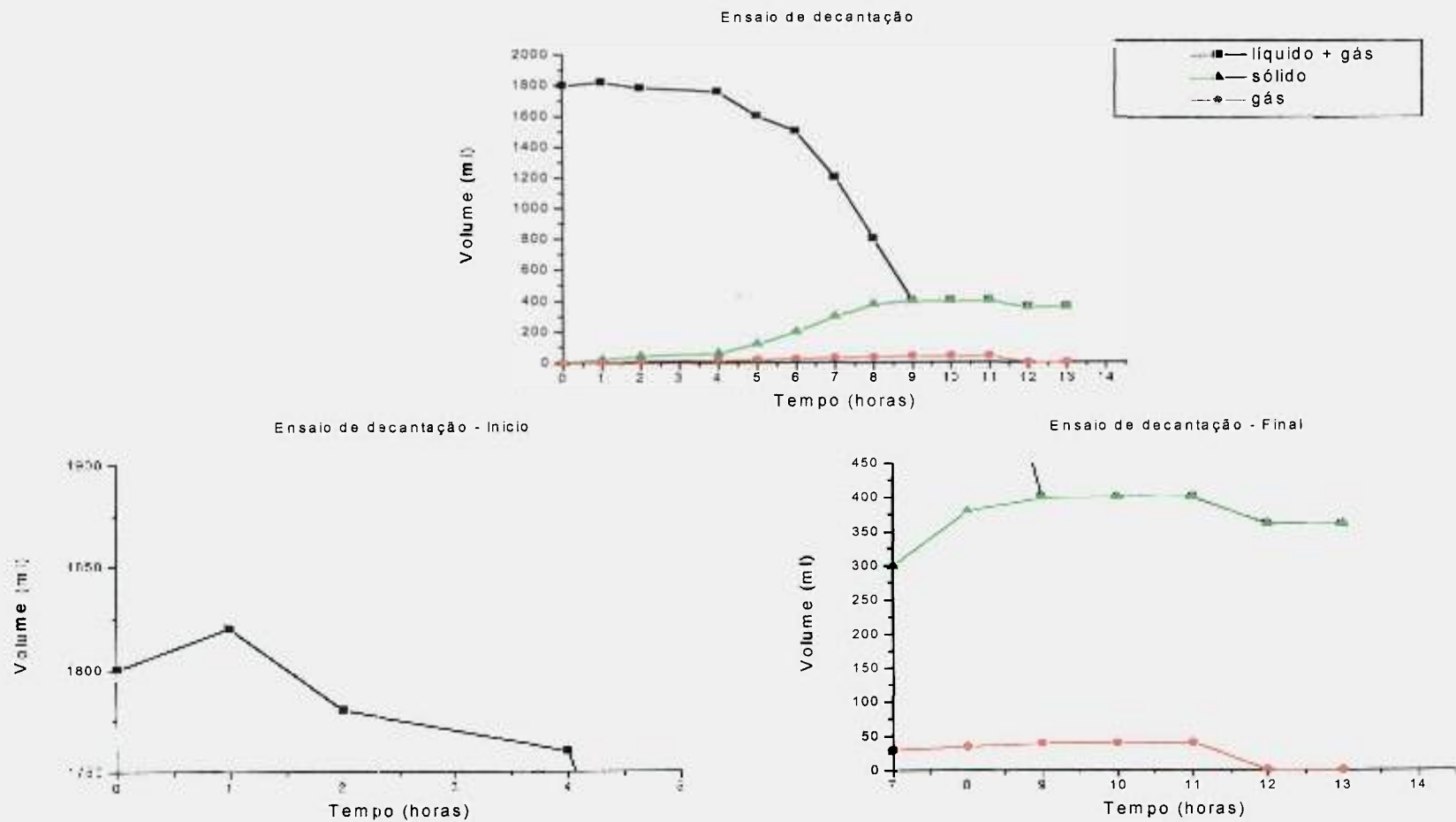


Figura 13 - Comportamento das fases no ensaio de decantação. Suspensão líquida: nitrato de urânio, fluoreto de magnésio e urânio .

4.6 Determinação do modelo matemático para a recuperação do urânio proveniente das escórias da produção do urânio metálico

Nos capítulos anteriores apresentou-se toda uma metodologia e os procedimentos utilizados para a coleta dos dados que deverão ser aplicados para definir o modelo matemático.

Os resultados experimentais serão comparações entre as principais variáveis estudadas, conforme os níveis.

Efetou-se a lixiviação da escória do urânio metálico seguindo essencialmente o procedimento citado no item 3.1, e fez-se uma escolha aleatória da ordem dos experimentos a serem executados seguindo os parâmetros que estão estabelecido no apêndice II.

Os resultados dos ensaios experimentais relativos a recuperação do urânio estão no apêndice III.

Com estes dados montou-se uma tabela ANOVA completa, conforme as equações da Tabela 1, que está representada no apêndice IV, onde se observa a variância, a razão de variâncias e a probabilidade de uma distribuição F [5].

Observa-se, nos dados da Tabela 12, que a primeira vista os itens: tempo, concentração de HNO_3 , número de moles de HNO_3 / g U e a interação AB + CD, tem influência na variação da média.

Faz-se uma nova análise de variância (ANOVA) levando-se em conta as variáveis principais com maior influência, que foram descritas acima. Os cálculos estão no apêndice V.

Com os valores da nova análise de variância, houve a separação dos componentes ACD e temperatura, e o valor apresentado na Tabela 12, refere-

se somente a ACD, o que justifica ainda mais que a temperatura não tem significância no aumento do rendimento.

Tabela 12 - Grau de significância das quatro variáveis e suas interações em relação a uma Distribuição F

Variáveis	% *
A = Tempo + BCD	2,6
B = Temperatura + ACD	17,6
C = Concentração de HNO₃ + ABD	10,1
D = Número de moles de HNO₃ / g U + ABC	6,1
Interações	
AB + CD	10,4
AC + BD	15,0
AD + BC	25,1

* nível de confiança de 90 %

Tabela 13 - Grau de significância das três variáveis de maior significância e suas interações em relação a uma Distribuição F

Variáveis	% *
A = Tempo	2,6
C = Concentração de HNO₃	11,6
D = Número de moles de HNO₃ / g U	6,1
Interações	
AC	15,0
AD	25,0
CD	10,4
ACD	17,6

* nível de confiança de 90 %

Na Tabela 13, as variáveis principais; tempo, concentração de HNO_3 e número de moles de HNO_3 / g U e a interação CD (Concentração de HNO_3 x Número de moles de HNO_3 / g U), continuam tendo uma maior influência na variação das médias.

Fez-se o cálculo, pela equação 4, dos efeitos na contribuição do rendimento para cada variável e interações, que é representado no apêndice VI. Observa-se que à medida que se aumenta o tempo de lixiviação há um ganho de 7,65 % no rendimento da recuperação do urânio, mas em relação ao número de moles de HNO_3 / g U e a concentração do HNO_3 não se pode fazer uma interpretação separada por causa da interação CD (Concentração de HNO_3 x Número de moles de HNO_3 / g U).

A fim de obter-se a equação 5 representando os parâmetros para um maior rendimento, montou-se uma regressão múltipla, com as variáveis que mais influenciaram o rendimento, conforme representado na Tabela 14.

Tabela 14 - Variáveis para estimar uma regressão múltipla [5]

Variável Dependente:	Rendimento
Variáveis Independentes:	Tempo
	Concentração de HNO_3
	Número de moles de HNO_3 / g U
	Concentração de HNO_3 x Número de moles de HNO_3 / g U

Fez-se os cálculos para a determinação dos coeficientes da equação 5, utilizando-se o programa "Statgraphics Plus 6.0" [39], chegando-se aos valores relacionados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores dos Coeficientes para a equação 5, calculados com nove experimentos sendo um ponto meio

Variáveis independentes	Coeficiente	Erro Padrão	Valor de t	Nível Sig.
Constante	92,1778	0,4449	207,189	0,0000
Tempo	3,825	0,4719	8,1058	0,0013
Concentração de HNO ₃	-0,85	0,4719	-1,8013	0,1460
Número de moles de HNO ₃ / g U .	1,625	0,4719	3,4436	0,0262
Conc. de HNO ₃ X Número de moles de HNO ₃ / g U	-0,95	0,4719	-2,0132	0,1144
R - quadrado	0,9100			

O valor de R - quadrado³ (0,9100) (Tabela 15), demonstra a necessidade de um melhor ajuste no cálculo dos coeficientes que definem a equação 5. Para este ajuste foram feitos mais dois experimentos de meio, os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Rendimento dos experimentos de meio de recuperação do urânio na escória da produção de urânio metálico

Experimentos	Rendimento Experimental %
10	93,1
11	93,0

³ valor estatístico que mede a confiabilidade em um modelo para as variáveis dependentes

Faz-se uma nova análise de variância (ANOVA) levando-se em conta as variáveis principais com maior influência, que foram descritas acima. Os cálculos estão no apêndice VII.

Os parâmetros para um maior rendimento, foram obtidos através de uma nova regressão múltipla, com as variáveis que mais influenciaram o rendimento, conforme representado na Tabela 14.

Tabela 17 - Valores dos Coeficientes para a equação 5, calculados com onze experimentos sendo que três são experimentos de meio

Variáveis independentes	Coeficiente	Erro Padrão	Valor de t	Nível Sig.
Constante	92,4091	0,31529	293,087	0,0000
Tempo	3,875	0,36971	10,481	0,0005
Concentração de HNO ₃	-0,875	0,36971	-2,3666	0,0771
Número de moles de HNO ₃ / g U .	1,65	0,36971	4,4628	0,0111
Conc. de HNO ₃ X Número de moles de HNO ₃ / g U	-0,95	0,36971	-1,8257	0,0620
<hr/>				
R - quadrado	0,9736			

Observa-se um melhor ajuste no valor de R – quadrado, com o acréscimo dos resultados dos dois experimentos de meio, nos cálculos dos coeficientes para a equação 5.

Substituindo-se os valores dos coeficientes apresentados na Tabela 17 na equação 5, obteve-se a seguinte equação:

$$y = 92,41 + 3,875 x_1 - 0,875 x_3 + 1,65 x_4 - 0,95 x_3 x_4 \quad (10)$$

Erro padrão = 1,046

Esta equação representa a contribuição das variáveis e interações de maior significância no rendimento, para recuperação do urânio da escória provenientes da produção do urânio metálico.

Capítulo V

5 Conclusões

A aplicação da metodologia estatística na definição dos melhores parâmetros para a recuperação do urânio das escórias, mostrou-se satisfatória.

Com esta metodologia foi necessário um menor número de experimentos em relação ao modo experimental clássico e pode-se observar as interações entre as variáveis, o que não se observaria com o modo experimental clássico de obter os dados para definir os parâmetros.

Pelo modo experimental clássico, aparentemente deveria ocorrer um aumento de rendimento com o aumento da concentração do HNO_3 . Entretanto, desde que haja um número de moles de HNO_3 / g U suficiente para a reação, não há necessidade de um aumento em sua concentração para que o sistema se otimize. Este desempenho otimizado só é possível quando a metodologia permite avaliação das interações, pois a sensibilidade dos resultados torna-se mais refinada.

A equação 10 a seguir, representa o nível de grandeza de cada variável e da interação.

$$y = 92,41 + 3,875 x_1 - 0,875 x_3 + 1,65 x_4 - 0,95 x_3 x_4 \quad (10)$$

$$\text{Erro padrão} = 1,046$$

Definida a equação 10, que representa a recuperação do urânio da escória, fez-se mais dois experimentos para confirmar a validade desta equação. Os parâmetros x_1 (tempo), x_3 (concentração de HNO_3) e x_4 (número de moles de HNO_3 / g de U) foram igual a -0,5 e 0,5 dentro da faixa de estudo conforme indicado na Tabela 5.

Os resultados experimentais validaram a equação 10, proposta para otimizar o sistema, com o rendimento experimental dentro dos níveis teóricos. Na Tabela 18, encontram-se os resultados experimentais obtidos e os teóricos propostos.

Tabela 18 - Rendimento dos experimentos de recuperação do urânio na escória da produção de urânio metálico

Experimentos	Rendimento Teórico %	Rendimento Experimental %
12	89,68 ± 1,046	90,2
13	94,33 ± 1,046	95,0

Como conclusões operacionais deste trabalho, destacam-se a seguir o dados relevantes para projetar, instalar e operar uma unidade descontínua em escala piloto:

- 1 - O arranjo experimental em escala de bancada mostrou-se adequado e pode ser usado como referência, na montagem de uma unidade piloto para recuperação em batelada;
- 2 - O tipo de reator e a distribuição geométrica dos bocais, com revestimento de polipropileno, devem ser mantida no aumento de escala;

- 3 - Para a agitação da suspensão líquida definiu-se o tipo de hélice mais adequada e a melhor rotação de trabalho para o material. Assim, a hélice deve ser do tipo turbina de palhetas inclinadas confeccionado em aço inoxidável 304 e com agitação de 300 rpm;
- 4 - O material filtrante para a filtração das lixívias nítricas deve ser do tipo 2075–TNT em fibra de poliéster, multifilamento com espessura de tela de 0,5 mm, confirmando-se o tipo usado nas unidades piloto do Projeto Conversão;
- 5 - Para o dimensionamento do filtro deve-se observar o valor médio de 7 mm para a altura da torta, como base para o projeto, conforme os dados reportados no apêndice IX;
- 6 - O tempo de filtração deve ser de 60 minutos o que permite a dispensa da etapa de secagem do material;
- 7 - Caso se opte pela operação de decantação, deve-se observar, necessariamente, o tempo de 12 horas e evitar que aumente o volume de gases na parte inferior do decantador. Portanto, em operações piloto deve-se considerar a possibilidade de transbordamento do material na elaboração do projeto.

Finalizando, tem-se que o objetivo do trabalho foi completamente atingido, verificando-se que os dados otimizados por modelagem matemática refletiram-se plenamente no experimento final para teste do sistema. Por outro lado, a presente abordagem do problema demonstra a propriedade de sua utilização, para a otimização de todas as unidades do ciclo do combustível do IPEN.

Apêndice

Apêndice I – Codificação dos níveis das variáveis no Arranjo Factorial Fracionado de Resolução IV dos Experimentos do Processo de Lixiviação - Representado por 2_{IV}^{4-1} .

Experimentos	Tempo x_1	Temperatura x_2	Concentração do HNO ₃ x_3	Número da solução de HNO ₃ por massa de escória $^{**}x_4$
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1
9*	0	0	0	0

* Considerado o experimento de meio

** O gerador da quarta variável $x_4 = x_1x_2x_3$.

**Apêndice II - Distribuição dos Parâmetros
Experimentais do Processo de Lixiviação no
Arranjo Factorial Fracionado de Resolução IV.**

Experimentos	Tempo	Temperatura	Concentração do HNO ₃	Número de moles de HNO ₃ por grama de urânio
	(horas)	(°C)	(M)	(moles/g)
1	3	30	1	0,040
2	9	30	1	0,080
3	3	50	1	0,080
4	9	50	1	0,040
5	3	30	3	0,080
6	9	30	3	0,040
7	3	50	3	0,040
8	9	50	3	0,080
9*	6	40	2	0,060

* Considerado o experimento de meio

Apêndice III - Resultado dos rendimentos dos experimentos na recuperação do urânio na escória da produção metálico.

Experimentos	Rendimento %
1	86,1
2	100,2
3	90,9
4	94,7
5	89,7
6	94,7
7	86,5
8	94,2
9	92,6

Erro da técnica de análise empregada é 0,2% à 1,2 %

Apêndice IV - Cálculo^[39] da Análise da Variância (ANOVA) para o Rendimento, sendo estudada com quatro variáveis principais.

Efeitos	Soma dos	Grau	Média dos	F - Razão	P - valor
Variáveis principais	quadrados	Liberdade	Quadrados		
A = Tempo + BCD	117,045	1	117,045	583,60	0,0260
B = Temperatura + ACD	2,420	1	2,420	12,07	0,1760
C = Concentração do HNO ₃ + ABD	5,780	1	5,780	28,82	0,1157
D = Número de moles de HNO ₃ / g U + ABC	21,125	1	21,125	105,33	0,0610
Interações entre duas variáveis					
AB + CD	7,220	1	7,220	36,00	0,1037
AC + DB	3,308	1	3,308	16,85	0,1500
AD + BC	1,125	1	1,125	5,61	0,2507
Total de erros	0,200	1	0,200		
Total (corrigido)	158,295	8			

R - quadrado = 0,998733

Apêndice V - Cálculo^[39] da Análise da Variância (ANOVA) para o Rendimento, sendo estudada com três variáveis principais.

Efeitos	Soma dos	Grau	Média dos	F - Razão	P - valor
Variáveis principais	quadrados	Liberdade	Quadrados		
A = Tempo	117,045	1	117,045	583,60	0,0260
C = Concentração do HNO ₃	5,780	1	5,780	28,82	0,1157
D = Número de moles de HNO ₃ / g U	21,125	1	21,125	105,33	0,0610
Interações entre duas variáveis					
AC	3,380	1	3,380	16,85	0,1500
AD	1,125	1	1,125	5,61	0,2507
BCD	7,220	1	7,200	36,00	0,1037
ACD	2,420		2,420	12,07	0,1760
Total de erros	0,200	1	0,200		
Total (corrigido)	158,295	8			

R - quadrado = 0,998733

**Apêndice VI - Estimativa dos Efeitos^[39] para o
Rendimento considerando as 3 variáveis
estudadas e suas interações.**

Média	92,178	+/- 0,14928
A = Tempo	7,65	+/- 0,31667
C = Concentração de HNO ₃	-1,70	+/- 0,31667
D = Número de moles de HNO ₃ / g U	3,25	+/- 0,31667
AC	-1,30	+/- 0,31667
AD	-0,75	+/- 0,31667
CD	-1,90	+/- 0,31667
ACD	-1,10	+/- 0,31667

Apêndice VII - Cálculo^[39] da Análise da Variância (ANOVA) para o Rendimento, sendo estudada com quatro variáveis e utilizando onze experimentos sendo três pontos de meio.

Efeitos	Soma dos	Grau	Média dos	F - Razão	P - valor
Variáveis principais	quadrados	Liberdade	Quadrados		
A = Tempo + BCD	117,045	1	117,045	242,09	0,0006
B = Temperatura + ACD	2,420	1	2,420	6,01	0,1112
C = Concentração do HNO ₃ + ABD	5,780	1	5,780	11,95	0,0407
D = Número de moles de HNO ₃ / g U + ABC	21,125	1	21,125	43,69	0,0070
Interações entre duas variáveis					
AB + CD	7,220	1	7,220	14,93	0,0306
AC + DB	3,308	1	3,308	6,99	0,0774
AD + BC	1,125	1	1,125	2,33	0,2246
Total de erros	1,450	3	0,483		
Total (corrigido)	159,5454	10			

R - quadrado = 0,990909

Apêndice VIII – Medidas quantitativas efetuadas por espectrografia de emissão, para análise das impurezas na escória, no filtrado e na torta após a lixiviação.

Elementos	ESCÓRIA %	FILTRADO mg/g U	TORTA %
B	< 0,0030	>> 0,5	< 0,0030
P	< 0,1500	< 100	< 0,1500
Fe	0,0400	200	0,0075
Cr	0,0045	< 5	0,0045
Ni	< 0,0045	4	< 0,0045
Zn	< 0,1500	100	< 0,1500
Si	< 0,0060	< 35	< 0,0060
Al	0,1000	80	0,5000
Mn	< 0,0015	15	< 0,0040
Mg	>>> 3,0000	> 200	>>> 3,0000
Pb	< 0,0045	> 50	< 0,0045
Sn	< 0,0030	2	< 0,0030
Bi	< 0,0015	< 2	< 0,0015
V	< 0,0030	< 3	< 0,0030
Cu	< 0,0045	> 100	< 0,0045
Ba	< 0,0000	6	< 0,0150
Co	< 0,0045	< 10	< 0,0045
Ca	0,1000	0	0,5000
Sb	< 0,0045	0	< 0,0045
Cd	0	0,5	0
Mo	0	2	0

Apêndice IX - Comportamento do filtrado em relação aos dois filtros utilizados

FILTRO 1 A = 0,018 m²						
Experimento	Filtrado	Tempo	Filtrado/ tempo	Temperatura	Acidez	Espessura da torta
	L	min	L / min	°C	M	mm
2	1,900	200	0,0095	30	0,61	15,4
5	0,630	60	0,0105	30	1,82	15,4
3	1,720	196	0,0088	50	0,61	16,6
7	0,280	40	0,0070	50	0,67	14,7

FILTRO 2 A = 0,035 m²						
Experimento	Filtrado	Tempo	Filtrado/ tempo	Temperatura	Acidez	Espessura da torta
	L	min	L / min	°C	M	mm
1	0,955	68	0,0140	30	0,25	8,3
6	0,280	20	0,0140	30	0,65	6,0
4	0,935	30	0,0312	50	0,95	6,6
8	0,620	20	0,0310	50	1,75	6,5
9	0,710	48	0,0148	40	0,97	7,1
10	0,705	50	0,0141	40	0,95	6,2
11	0,710	50	0,0142	40	0,94	7,0
12	0,780	53	0,0147	40	0,68	6,8
13	0,650	47	0,0138	40	1,44	6,9

Apêndice X - Resultados de análises de urânio, fluoreto, magnésio e acidez do filtrado

EXPERIMENTOS	[U]	[Mg ⁺]	[F]	ACIDEZ
	g/L	g/L	g/L	M
1	22,6	5,80	1,00	0,25
2	13,1	8,47	0,65	0,61
3	13,1	4,40	0,80	0,62
4	24,0	11,38	1,35	0,95
5	34,7	0,75	1,40	1,82
6	67,9	21,70	3,05	0,65
7	69,8	25,40	2,90	0,67
8	36,9	11,60	2,00	1,75
9	32,2	4,30	1,55	0,97
10	32,6	8,31	1,50	0,95
11	32,3	8,23	1,50	0,94
12	30,4	6,61	1,35	0,68
13	37,1	8,76	1,65	1,44

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1 - ABE, C. Y. S.; ONOSAKI, L. S.; HASSUI, N., **“Curso Internacional de Treinamento em Grupo em Tecnologia Cerâmica”, capítulo 5ª Caracterização Química, Publicação interna IPT, 1991.**
- 2 - AQUINO, A R. de, **“Obtenção de Tetrafluoreto de urânio por via aquosa a partir do dióxido”, São Paulo: 1988. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.**
- 3 - BANDYOPADHYAY, P. K.; SINGH, H.; SHADAKSHARI, B. M.; MEGHAL, A. M., **“Recovery of uranium and lining material from magnesium fluoride slag at U. M. P.”, pag. 770-776, INIS MF-13387, ano 1991.**
- 4 - BEATY, R., **“Conceptos, Instrumentacion Y Tecnicas en Espectrofotometria por Absorcion Atômica”, Perkin Elmer Corporation, 1979.**
- 5 - BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S., **“Statistics for Experimenters”, 1978.**
- 6 - CAROPRESO, F. E. & BADGER, W. P., **“Hydrogen peroxide precipitation of uranium at the Atlas Minerals mill”. Trans. Soc. Mining Eng. AIME 254(4), pág. 281-284, 1973.**

- 7 - 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 pág. 147-149.
- 8 - ESTADOS UNIDOS. U. S. Patent 3.842.155, **“Tratament of waste materials generated in the conversion of UF₆ to UO₂ by the AUC route ”**, Muller, H., Pirk, H., Hackstein, N. K., October, 15, 1974.
- 9 - ESTADOS UNIDOS. U. S. Patent 3.880.980, **“Recovery of uranium from digest roch solution ”**, Wanser, C. A., April 29, 1975.
- 10 - ESTADOS UNIDOS. U. S. Patent 4,847,599, .., **“Magnesium fluoride recovery method”**, Gay R. L.; Mckenzie D. E., October, 1989.
- 11 - FRAJNDLICH, E. U. de C., **“Estudo do tratamento químico da solução de fluoreto de amônio proveniente da unidade de reconversão de urânio”**, São Paulo: 1992. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 12 - GOMIDE, R., **“Operações Unitárias”**, 3º volume: separações mecânicas. Ano 1980.
- 13 - IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **“Determinação da concentração de urânio total por volumetria”**, norma IPEN – QI - 042, [s.d.].
- 14 - IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **“Determinação Espectográfica de Impurezas em urânio e seus compostos”**, ls. d. I, norma IPEN – QI – 001, [s.d.].

- 15 - IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **“Determinação do teor em composto de urânio por gravimetria”**, norma IPEN – QI – 041, [s.d.].
- 16 - IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **“Determinação de ânions cloreto e fluoreto em compostos de urânio por eletrodos seletivos de íons”**, norma IPEN – QI – 049, [s.d.].
- 17 - IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **“Determinação de ânions inorgânicos em águas pelas técnicas de cromatografia de íons”**, da norma IPEN – QI – 118, [s.d.].
- 18 - IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **“Determinação da concentração da acidez livre em solução de nitrato de urânio”**, norma IPEN – QI – 048, [s.d.].
- 19 - J. MONTEIRO FRANÇA JR, **“Usina Piloto de Purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica”**, Publicação IEA n. 277, outubro 1972 .
- 20 - 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 São Paulo, 17 – 21 August 1970**. Vienna, 1971, pág. 363-376.
- 21 - LAINETTI, P. E. de O. ; SOUZA, J. A. ; de JÚLIO JR, O., **“Desenvolvimento do Processo de Fabricação de Miniplacas com alta concentração de Urânio contendo U_3Si_2 ”**, pg. 597 a 602 - CGEN IV, 1994.

- 22 - LIMA, R. M. de, "**Relatório MU-Nº 04/92**", CNEN-SP IPEN. Relatório interno do Projeto Urânio Metálico, IPEN, 1992.
- 23 - LIMA, R. M. de, **Relatório MU-Nº 01/92**, CNEN-SP IPEN. Relatório interno do Projeto Urânio Metálico, IPEN, 1992.
- 24 - LIMA, R. M. de, **Relatório MU-Nº 03/91**, CNEN-SP IPEN. Relatório interno do Projeto Urânio Metálico, IPEN, 1991.
- 25 - LIMA, R. M. de, **Relatório MU-Nº 03/92**, CNEN-SP IPEN. Relatório interno do Projeto Urânio Metálico, IPEN, 1992.
- 26 - LIMA, R. M. de, **Relatório MU-Nº 06/91**, CNEN-SP IPEN. Relatório interno do Projeto Urânio Metálico, IPEN, 1991.
- 27 - LIMA, RUI M. de; LIMA, ROBERTO M. de, **Relatório MU-Nº 08/89**, CNEN-SP IPEN. Relatório interno do Projeto Urânio Metálico, IPEN, 1989.
- 28 - MURTHY, T. K. S.; PAI, V. N. ; NAGLE, R. A., "**Study of some phenyl phosphoricacids 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, pág. 341-349.
- 29 - OTERO, A. R.; CALVO, G. M.; MENÉNDEZ, J. M., "**Recuperação de urânio em escórias de calciotermia y magnesiotermia**", Energia Nuclear, 21 (108) 268-274, 1977.

- 30 - OTERO, A. R.; VILASECA, F. R.; CALVO, G. M.; MENÉNDEZ, J. M., **"Disolución de uranio en escorias de calciotermia y magnesiotermia"**, Junta de Energia Nuclear, Madrid 1976, J.E.N. 348.
- 31 - OTERO, A. R.; VILASECA, R. F.; CALVO, G. M., **" Tratamento de soluciones que contienen nitrato de uranilo y fluoruros "**, JEN 365, Madri., 1977.
- 32 - PAGE H.; SHORTIS L. P.; J. A DUKES J. A., **"The Processing of Uranium Ore Concentrates and Recycle Residues at Springfields"**, Industrial Chemist, 36: pág. 80 – 82, fevereiro, 1960.
- 33 - PERRY, ROBERT H., ed. II CHILTON, CECIL H., **"Manual de Engenharia Química"**, seção 19, pág. 7 e seção 23 pág. 15 a 32.
- 34 - PINKKEY, E. T., **"Chemical processing of uranium ores"**. Vienna International Atomic Energy Agency. 1962 (Review series 23 / 24).
- 35 - **"Processing of Uranium-Magnesium Fluoride Slag"** – Technical Information Meeting, december 6, 1956, TID-7528(Pt. 1).
- 36 - SALVADOR, V. L. R.; IMAKUMA, K., **"Determination of trace metal in nuclear grade uranium dioxide by X-Ray fluorescence spectrometry. Analytica Chimica Acta"**, 180 (1986) 163-185.
- 37 - 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 the materials used for nuclear energy.* New York, 1956 pág. 64 - 70.

- 38 - SHEIDLER, T. P.; KISPERT, R. C.; SAMERLAND, S. A.; LEIST, N. R.,
"The recovery of uranium from magnesium fluoride slag via a low temperature nitric acid leaching process", NLCO, 920 - Summary Technical Report, April - 1, 1964 pag 63-70.
- 39 - STATISTICAL GRAPHICS CORPORATION, Portions Copyright 1992 Manugistics, INC , programa de demonstração: **Statgraphics Statistical Graphics System - Statgraphics Plus 6.0** .
- 40 - 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: pág. 79-86, 1969.
- 41 - ZIMMER, E. L., **" Preparation and separation of uranium peroxide, as a stage in the chemical purification of crude uraniumiferous products"**. Proceedings of the international conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, vol. 8. Production Technology of the Materials Used for Nuclear fuel in Geneva – 8 Aug 20 Aug. 1955.