

**PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR SORPÇÃO SELETIVA DO CLORETO  
DE URANILO EM RESINA ANIÔNICA**

*ISRAEL GOCHNARG e ALCÍDIO ABRÃO*

**PUBLICAÇÃO IEA N.º 287**

Fevereiro — 1973

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SAO PAULO — BRASIL

**PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR SORPÇÃO SELETIVA DO CLORETO  
DE URANILO EM RESINA ANIÔNICA**

**Israel Gochnarg e Alcídio Abrão**

**Departamento de Engenharia Química  
Instituto de Energia Atômica  
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 287  
Fevereiro - 1973**

**Instituto de Energia Atômica**

**Conselho Superior**

Eng<sup>o</sup> Roberto N. Jafet – Presidente  
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente  
Prof.Dr.José Augusto Martins  
Dr Affonso Celso Pastore  
Prof.Dr.Milton Campos  
Eng<sup>o</sup> Helcio Modesto da Costa

**Superintendente**

Rômulo Ribeiro Pieroni

# PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR SORPÇÃO SELETIVA DO CLORETO DE URANILO EM RESINA ANIÔNICA

Israel Gochnarg e Alcídio Abrão

## RESUMO

Este trabalho apresenta um processo para a transformação de diuranato de sódio bruto (DUS) em diuranato de amônio (DUA) nuclearmente puro. A dissolução do DUS é feita com HCl, com a finalidade de se explorar a fixação seletiva dos cloro-complexos aniônicos do íon  $UO_2^{+2}$  numa resina aniônica forte.

O cloreto de uranilo obtido é deficiente em ácido e recebe adição do ligante  $Cl^-$  na forma de NaCl. O urânio de soluções de 80 g U/l e 5M em NaCl, pH 1,0–1,5, é fixado numa coluna de resina aniônica, a qual é depois lavada com álcool.

A descontaminação do íon fosfato é conseguida pela adição de  $Al^{3+}$  no influente e na solução de lavagem. A descontaminação de Fe-III e Cd-II não apresentaram problemas. Mo-VI é, praticamente, todo retido na resina e não eluído com o urânio.

O cloreto de uranilo é eluído com água. O eluído, contendo em média 100 g U/l, é precipitado com  $NH_3$  na presença de EDTA. Molibdênio é eluído depois do urânio, com ácido clorídrico diluído.

O método permite eficiente descontaminação de muitos elementos, entre eles tório, terras raras, cádmio, ferro, boro, fósforo, silício, molibdênio, alcalinos, alcalino-terrosos e outros que acompanham o urânio no concentrado proveniente da industrialização da monazita.

## I. INTRODUÇÃO

A observação e a experiência acumuladas durante o funcionamento das plantas pilotos de purificação de urânio instaladas no Departamento de Engenharia Química (DEQ) /1,2/, bem como o conhecimento dos característicos do único concentrado de urânio disponível atualmente no Brasil, sugeriram o estudo experimental de outro método para a obtenção de urânio de elevada pureza química. Este concentrado, um diuranato de sódio bruto (DUS), apresenta um característico incomum: a presença de quantidades consideráveis de tório e, em menor escala, de terras raras (TR) e de fosfato. A dificuldade de separação desses elementos na purificação do urânio, principalmente pelo processo de troca iônica em uso no DEQ /1/, exigindo uma fase de precipitação prévia dos oxalatos de tório e de terras raras, bem como volumes exageradamente grandes de soluções de lavagem da coluna de resina para a remoção do íon fosfato /1,3/ conduziram ao desenvolvimento de um processo relativamente mais simples para o tratamento desse concentrado de urânio até a preparação de um diuranato de amônio de pureza elevada.

Este trabalho apresenta um processo para a dissolução do DUS, a eliminação das impurezas por meio de uma coluna de resina aniônica, terminando com a precipitação do diuranato de amônio (DUA). A dissolução do DUS é feita com ácido clorídrico, quente, controladamente, de modo a obter uma descontaminação parcial de fósforo, silício, tório, ferro e lantanídeos, resultando em soluções límpidas de cloreto de uranilo /4/. Utilizou-se o ácido clorídrico para a dissolução do DUS com a finalidade de formar um complexo aniônico, facilmente retido em resina aniônica forte e permitindo eficiente descontaminação de muitos

elementos, entre eles o sódio, os metais alcalino-terrosos, o torio, as terras raras, o fósforo, o cádmio, o ferro e o molibdênio.

O uso de resinas aniônicas e de resinas catiônicas /1/ ou de ambas simultaneamente /5/ na purificação do urânio já é conhecido há tempo. O urânio é fixado na resina, esta é eluída com soluções apropriadas, de acordo com o sistema escolhido. Utilizando estas propriedades, foram desenvolvidos vários processos para a purificação de urânio, aplicados em escalas de laboratório, piloto, semi-industrial e industrial. Um processo contínuo deste último tipo é o Excer /6,7,8/ que possibilita a preparação do tetrafluoreto de urânio puro, por via aquosa, a partir de urânio bruto. O processo Excer tem o grande mérito de poder ser empregado para lixívias minerais, concentrados de urânio e soluções de nitrato de urânio já parcialmente purificadas e transformá-las em  $UF_4$ . Mas no processo Excer é a fase de troca iônica que possibilita, realmente, a adaptação e a flexibilidade de aplicação do método a uma grande variedade de soluções impuras de urânio. O processo Excer mostra ainda que a troca iônica é uma excelente fase de purificação. Os metais alcalinos e os lantanídeos, por exemplo, são facilmente separáveis do urânio, com fatores de descontaminação de  $10^3$  a  $10^5$ , possibilitando também que espécies aniônicas como boratos, sulfato, arsenato, fosfato e silicato sejam seletivamente separados do urânio.

O íon urânio ( $UO_2^{++}$ ) forma, com vários ligantes, complexos aniônicos que possuem uma alta e quase seletiva afinidade pelas resinas aniônicas /6/. Geralmente, os sistemas sulfato e cloreto são os mais usados para a sorção do urânio em resinas aniônicas.

Na unidade piloto de purificação de urânio por troca iônica em uso no IEA /1/ foram observados duas dificuldades de ordem técnica: a) a existência de quantidades apreciáveis de tório e de terras raras no concentrado de urânio, obrigando à introdução de uma fase de precipitação daqueles elementos na solução de urânio, antes da sorção do íon  $UO_2^{++}$ ; b) a descontaminação de fosfato nas colunas de resina catiônica saturada com urânio, o que obrigou a utilização de grandes volumes de solução de lavagem.

O presente trabalho relata as experiências feitas para a tentativa de encontrar um método para a descontaminação seletiva de tório, de terras raras, de silício, de fósforo, de sódio e de outros contaminantes freqüentemente encontrados junto ao urânio em seus produtos brutos (concentrados de urânio). A técnica aplicada envolve o princípio básico da fixação seletiva dos cloretos aniônicos de urânio em resina aniônica forte, para a qual os elementos tório e lantanídeos não têm nenhuma afinidade nestas condições. Este trabalho mostra ainda os bons resultados encontrados na descontaminação de tório, terras raras, cádmio, ferro, boro, fósforo, silício, molibdênio, metais alcalinos, alcalino-terrosos e outros elementos que acompanham o urânio no concentrado proveniente da industrialização da monazita.

## II. DISSOLUÇÃO DE DIURANATO DE SÓDIO E OBTENÇÃO DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO

A dissolução do concentrado de urânio (DUS) é feita com ácido clorídrico. As soluções de cloreto de urânio obtidas são límpidas e deficientes em ácido (dissolução fracionada) /1,9/. A acidez da solução é ajustada depois para a utilização como influente da coluna de troca iônica. A dissolução é feita de modo a conseguir uma vantagem adicional na remoção parcial de algumas impurezas, como fosfato, silicato, tório, terras raras e ferro, tendo as soluções obtidas uma concentração de urânio conveniente para a alimentação das colunas de resina.

## II.a. DIURANATO DE SÓDIO COMO MATÉRIA-PRIMA E SEUS CARACTERÍSTICOS

O sal bruto de urânio (DUS) utilizado como matéria-prima é obtido da industrialização da monazita /10/. Uma análise característica do DUS é indicada na Tabela 1. Como se pode ver, uma comparação deste diuranato com as especificações para os concentrados de urânio segundo a USAEC /11/ e as análises de concentrados típicos /11/ dos Estados Unidos, do Canadá, da África e da Austrália mostra que o concentrado brasileiro enquadra-se perfeitamente dentro das exigências, com exceção do tório e, em menor escala, das terras raras. Uma situação como esta influirá, como veremos adiante, na escolha do processo de purificação, pois este deve ser função da matéria-prima disponível.

Tabela 1

Composição média do diuranato de sódio produzido a partir do processamento industrial da monazita /12/.

Componente	%
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	79,5
B	0,0002
Cu	0,001
V	0,004
Mo	0,0005
As	0,01
PO <sub>4</sub>	0,3
SO <sub>4</sub>	1,5
F	0,02
Halogênios	0,015
ThO <sub>2</sub>	3,0 (variável de 0,3 a 8)
Terras Raras	0,2
Sm + Eu + Gd + Dy	0,02
Fe	0,1
Cd	0,007
Pb	0,015
Ti	0,015
SiO <sub>2</sub>	1,4
Na <sub>2</sub> O	9,2

## I.b. PROCEDIMENTO PARA A DISSOLUÇÃO DO DUS

O DUS seco é colocado no reator que contém água suficiente para preparar uma massa pastosa. Em seguida adiciona-se uma quantidade aproximadamente estequiométrica de HCl ~5,8M, suficiente para dissolver cerca de 99% do urânio, bem como adiciona-se solução de cola (32 ml solução aquosa de 90 g cola/litro para um quilo de DUS) necessária à coagulação da sílica /13/ e de outras impurezas. O ácido é adicionado lentamente (30 minutos), sob

agitação. Terminada a introdução do ácido, a temperatura é elevada a 80°C. Após dez minutos de aquecimento a 80°C, adiciona-se água oxigenada à mistura (8 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 volumes/kg DUS) para favorecer a oxidação de pequenas quantidades de urânio reduzido (observa-se um escurecimento da solução quando não se adiciona água oxigenada). Cinco minutos após a adição da água oxigenada adiciona-se celite (terra infusória, auxiliar de filtração) na proporção de 3% celite/U. Deixa-se a mistura por mais 10 minutos sob agitação à temperatura de 80°C, quando então adiciona-se água suficiente para a diluição da solução de urânio na concentração desejada. A mistura quente é filtrada a vácuo, em tela de lona. O resíduo contendo tório, terras raras, fósforo, ferro, silício e pouco urânio é lavado com água.

Obtém-se assim soluções de cloreto de urânio de concentração de 80 g U/l e com condições satisfatórias de filtrabilidade. Estas soluções possuem também boa estabilidade (não ocorre precipitação ou coagulação de sílica), podendo ser estocadas por muito tempo.

### III. PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO POR RESINA ANIÔNICA: DESCONTAMINAÇÃO DE IMPUREZAS

Kraus e Nelson /14/ mostraram que a utilização da resina aniônica, especialmente em meio clorídrico, abriu notável campo de trabalho em química analítica, possibilitando numerosas separações envolvendo praticamente toda a tabela periódica dos elementos, com boas perspectivas de aplicação em escala industrial. Atualmente existem condições para a sorção de praticamente todos os metais em resinas aniônicas, exceto os alcalinos. Como os não-metais são comumente encontrados na forma de íons negativos, para eles a troca aniônica pode ter maiores aplicações do que a catiônica.

Na purificação do urânio pode-se empregar procedimentos distintos, dependendo do sistema a ser purificado. Assim, p.ex., íons UO<sub>2</sub><sup>++</sup> são fixados em resina catiônica a partir de suas soluções nítricas /1/, íons UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>=</sup> e UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>=</sup> em resina aniônica. A possibilidade de fixação do urânio na forma de seu clorocomplexo em soluções clorídricas em resina aniônica foi explorada no presente trabalho.

A pesquisa de um processo de purificação de urânio, por troca iônica, derivou do estudo teórico dos processos de purificação de urânio já existentes, bem como da observação prática do funcionamento da planta piloto de purificação de urânio por troca iônica /1/ instalada no DEQ. Nesta foram observadas algumas dificuldades decorrentes do fato de o único concentrado brasileiro de urânio (DUS) conter quantidades substanciais de tório e de terras raras, bem como de matéria orgânica. A presença de Th e de TR acarretou a necessidade de precipitação com ácido oxálico /1/, antes da sorção do urânio na resina catiônica. Outra dificuldade encontrada foi a descontaminação de fosfato no urânio, nas colunas de resina catiônica, o que obrigou a utilização de grandes volumes de solução de lavagem /1,3/. A tentativa de contornar estes problemas conduziu ao estudo de um processo de purificação utilizando resina aniônica forte em meio clorídrico.

A utilização de resina aniônica forte no presente estudo prende-se, por um lado, aos característicos especiais do concentrado de urânio que constitui a matéria-prima usada, já que ele contém, entre outras impurezas, tório e terras raras, requerendo atenção especial para sua separação do urânio; por outro lado, à facilidade de formação de uma espécie clorocomplexa aniônica do urânio e a possibilidade de reterção seletiva deste complexo numa resina aniônica forte.

Estas considerações levaram à dissolução do DUS com HCl. Ainda, por conveniência, a dissolução foi feita de modo a se obter uma solução deficiente em ácido. Denominamos este tipo de dissolução de "fracionada", tendo ela sido justificada pela adição controlada do ácido clorídrico de modo a dissolver 99,9% do urânio. Com esta técnica de dissolução separaram-se do urânio frações significativas de certas impurezas presentes no urânio, ficando no resíduo elementos como silício, fósforo, tório, terras raras e ferro.

### III.a. SORPÇÃO DO ÍON $UO_2Cl_3^-$ EM RESINA ANIÔNICA FORTE

A solução de cloreto de uranilo (filtrado) seria então destinada à sorpção do urânio na resina aniônica, separando-o das impurezas que ainda o acompanham. Esta sorpção deveria ser feita de tal modo que a fixação do urânio pela resina fosse seletiva, deixando os elementos não retidos serem eliminados no efluente, sendo esta descontaminação completada pela lavagem adequada da resina. Para isso foi feita uma programação experimental envolvendo os principais parâmetros operacionais:

- 1) concentração do íon cloreto para a formação do clorocomplexo de uranilo
- 2) concentração de urânio nas soluções de cloreto de uranilo
- 3) pH da solução influente

Sabia-se, previamente, que o íon  $UO_2^{++}$  requer concentrações consideráveis de  $Cl^-$  para a formação das espécies cloroaniônicas. A concentração de  $Cl^-$  no cloreto de uranilo filtrado não atinge o nível requerido; assim foi feito o estudo dedicado a conhecer e estabelecer as concentrações mínimas ideais de cloreto capazes de permitir a fixação do urânio na resina aniônica. Era desejável uma concentração mínima e suficiente de cloreto para formar o clorocomplexo do íon uranilo, sem contudo usar um excesso desnecessário, embora se tenha escolhido uma fonte de cloreto a mais barata, ou seja, um cloreto de sódio comercial. As experiências exploratórias foram feitas em copo e depois em coluna, para a verificação das condições ideais do influente, para a melhor fixação do urânio na resina.

Para o estudo da concentração ideal do íon  $Cl^-$  para a formação do clorocomplexo aniônico de uranilo utilizou-se uma solução de cloreto de uranilo de 80 g U/l, i.e., com a concentração original dos filtrados da dissolução do DUS com HCl. Em cada copo de uma série de seis, colocaram-se 20 ml de resina aniônica forte (Nalcite SAR, 30 malhas = 0,53 mm) e 20 ml de cloreto de uranilo de 80 g U/l, pH 1,0–1,5, variando-se a concentração de NaCl em 1, 2, 3, 4, 5 e 6M, respectivamente, agitando-se durante 45 minutos à temperatura ambiente (25°C), tempo suficiente para atingir o equilíbrio. (Experiências programadas para determinar o tempo de equilíbrio neste sistema revelaram que o mesmo era atingido em 35 minutos). A resina foi separada e o urânio determinado nas soluções, obtendo-se os resultados da Tabela 2.

Verifica-se que as soluções que melhores condições de fixação apresentaram foram as de 5,0 e 6,0 M em NaCl. Acima desse valor as soluções de cloreto de uranilo apresentaram cristalização de NaCl, por saturação.

Conhecida a concentração ótima de NaCl (5 a 6M) na solução de cloreto de uranilo inicialmente usada, tendo sido arbitrária e previamente escolhido o nível de 80 g U/l, realizou-se uma série de experiências para determinar a concentração ótima de urânio. Tinha-se em vista dispor de soluções de cloreto de uranilo de concentração a mais elevada possível em urânio, permitindo um máximo de fixação do urânio na resina.



Tabela 2

Determinação da concentração ideal de  $\text{Cl}^-$  para a formação do tricloreto de urânio na solução de carga (influyente).

Exp.	Concentração em NaCl (M)	Concentração de urânio após equilíbrio, U g/l	% de U retido na resina
1	1,0	32,4	59
2	2,0	17,3	78
3	3,0	16,2	80
4	4,0	13,7	83
5	5,0	9,3	88
6	6,0	9,3	88

Para isso, em cada copo de uma série de 11 foram adicionados 20 ml de resina (Nalcite SAR, 30 malhas = 0,53 mm), 20 ml de cloreto de urânio 5M em NaCl e pH 1,0–1,5, cujas concentrações em urânio foram ajustadas para 20 a 120 g U/l. As misturas foram agitadas durante 45 minutos à temperatura ambiente (25°C), tempo suficiente para atingir o equilíbrio. A resina foi separada e o urânio foi determinado nas soluções, obtendo-se os resultados da Tabela 3.

Tabela 3

Determinação da concentração ótima de urânio nas soluções de cloreto de urânio para fixação na resina aniônica forte.

exp. n <sup>o</sup>	Urânio (como U)		
	na solução original (g/l)	na solução após equilíbrio com a resina (g/l)	retido na resina (%)
1	20	1,7	91
2	30	2,9	90
3	40	3,8	90
4	50	5,9	88
5	60	7,1	88
6	70	8,4	88
7	80	9,6	88
8	90	22,1	75
9	100	36,1	64
10	110	40,8	63
11	120	53,8	55

Examinando estes resultados observa-se que a fixação do urânio na resina é máxima no intervalo de 20 a 80 g U/l. Acima de 80 g U/l a sorção do urânio vai decrescendo. Estes dados permitiram escolher, como nível de concentração para a sorção do urânio, soluções ao redor de 80 g U/l. Claro está que, embora a retenção do urânio seja boa em soluções abaixo de 80 g U/l, por considerações de ordem prática não é conveniente, pois envolve maiores volumes a serem percolados através da coluna.

Uma série de experiências foi feita para se estabelecer o pH ótimo para a fixação do urânio na resina, tendo sido usadas soluções nas condições ótimas de sorção do urânio, isto é, 80 g U/l e 5M em NaCl; nestas experiências o pH foi variado na faixa de 0,5 a 3,0. Em cada copo de uma série de 6 foram colocados 20 ml de resina, 20 ml de solução  $UO_2Cl_2$  de 80 g U/l e 5M em NaCl, os pH ajustados para os valores desejados com ácido clorídrico, agitação 45 minutos à temperatura ambiente (25°C). Os resultados estão na Tabela 4.

Tabela 4

Determinação do pH ótimo da solução de cloreto de uranilo para sorção do urânio em resina aniônica forte.

Exp. n <sup>o</sup>	pH da solução original	Urânio na solução após o equilíbrio U (g/l)	Urânio retido na resina U (%)
1	0,5	9,6	88
2	1,0	7,3	91
3	1,5	7,9	90
4	2,0	10,9	86
5	2,5	16,2	80
6	3,0	19,4	76

Verifica-se que as soluções que melhores condições apresentaram foram as de pH 1,0 e 1,5, podendo-se escolher este intervalo como o melhor para o trabalho. Não foram feitas experiências abaixo de pH 0,5, por serem desinteressantes, consumindo, desnecessariamente, maior quantidade de ácido e, por outro lado, acima de pH 3,0 ocorre precipitação do urânio.

Conhecidas as condições ideais da solução influente, em copo, passou-se à execução das experiências em coluna. Com base em experiências anteriores escolheu-se como velocidade o valor  $1,8 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Usou-se uma coluna (570 mm x 18 mm) contendo 90 ml de resina aniônica forte, capaz de reter praticamente todo o urânio de 140 ml de solução  $UO_2Cl_2$  de 80 g U/l, 5M em NaCl e pH 1,0–1,5. Em outras palavras, nestas condições a capacidade da resina foi de 125 g U/l de resina. O ponto de quebra (break-through) foi detectado com ferrocianeto e quando positivado foi dada por terminada a carga da resina. Portanto, nestas condições, a resina não foi totalmente saturada em urânio. Experiências nas quais a resina foi totalmente saturada mostraram uma capacidade de 150 g de U por litro de resina.

### III.b. LAVAGEM DA RESINA ANIÔNICA CARREGADA EM URÂNIO

A lavagem da resina é efetuada com a finalidade de melhorar a descontaminação de vários elementos, como fósforo, cádmio, alcalino-terrosos e alcalinos (sódio), ferro, tório e terras raras e remover o urânio intersticial não fixado pela resina. A lavagem deve ser feita de modo que o urânio seja mantido na resina, isto é, a solução de lavagem não deve provocar eluição do urânio. Estudaram-se diversas soluções, entre elas: ácido clorídrico e sulfato de amônio em diferentes concentrações, bem como misturas destas duas soluções em proporções diversas. Todas estas soluções apresentavam resultados insatisfatórios por provocarem a eluição de grandes quantidades de urânio. Experimentou-se, então, com êxito, o uso de álcool como solução de lavagem. Trabalhou-se com soluções de álcool em água desionizada nas proporções de 50, 60, 70, 80 e 90%. Porém, os melhores resultados foram conseguidos com álcool comercial não diluído. Velocidades de lavagem de aproximadamente  $3,6 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  foram eficientes para a remoção de impurezas; acima deste valor a remoção das impurezas torna-se deficiente. Aproximadamente um volume e meio do volume de resina foi suficiente para a remoção conveniente das impurezas (140 ml). Nos 30 ml iniciais a lavagem sai sem urânio, os 80 ml seguintes (2a. fração) saem com baixa concentração de urânio intersticial (1 a 2 g U/l). As frações seguintes apresentavam-se isentas de urânio e de NaCl, podendo-se, eventualmente, ser feita a recuperação do álcool (destilação ou troca iônica). O álcool era acidificado até pH 1,5 com  $\text{HNO}_3$  (coluna de vidro; observou-se escurecimento na camada periférica da resina em virtude de redução fotoquímica de pequenas quantidades de urânio). A lavagem com álcool mostrou ser de grande eficiência na remoção de impurezas como ferro, fósforo, cádmio, tório, terras raras, boro, sódio, não havendo perda de urânio por eluição provocada pela solução de lavagem.

### III.c. ELUIÇÃO DO URÂNIO FIXADO NA RESINA ANIÔNICA FORTE

O urânio fixado na resina deve ser eluído por meio de soluções adequadas. Estas são, em geral, soluções salinas acidificadas, p.ex.,  $\text{NaNO}_3$  1M- $\text{HNO}_3$  0,1M /15/,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,5M a pH 1,8 acidificada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /5,1/ ou soluções NaCl 1M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M /15/,  $\text{HNO}_3$  /15/ ou HCl.

No sistema apresentado neste trabalho era de se prever, teoricamente, que pelo abaixamento da concentração do íon cloreto, o urânio seria desorvido da resina. Previa-se, assim, que o uso de água desionizada como eluente seria muito conveniente. Efetuou-se uma série de experiências que forneceram resultados excelentes. A coluna (90 ml de resina) teve o urânio totalmente eluído com 140 ml de água, com velocidade de  $3,6 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ . Os primeiros 40 ml eluídos apresentaram-se isentos de urânio. Os 100 ml restantes continham todo o urânio numa concentração média de 100 g U/l. A figura 1 apresenta a curva de eluição nestas condições, para a qual foram recolhidas frações de 3 ml. A composição média da solução de carga (influyente) e do eluído é vista a seguir.

Tabela 5

Evolução da descontaminação das impurezas do cloreto de urânio em resina aniônica forte.

componente	influyente	eluído
urânio (g U/l)	80 a 82	100 a 105
Fosfato (mg P/l)	12 a 14	0,7 a 1,9
Ferro (mg Fe/l)	90 a 110	3 a 5
Silício (mg Si/l)	130 a 140	2 a 5
Relação Th/U	2,35 a 2,50	0,08

A relação radiométrica Th/U /16/ do eluído foi igual a 0,08, comparada com a do influente, de 2,55, observando-se, portanto, ótima descontaminação de tório (acima de 99,9%). Esta relação é feita pelas alturas dos fotopicos do tório-234 (0,092 Mev) e do urânio-235 (0,184 Mev) e indica a remoção percentual do tório comum (tório-232) contaminante do urânio. Uma solução de urânio recentemente descontaminada de todo o tório apresenta, nas mesmas condições da medida radiométrica, uma relação 0,06.

Terminada a eluição, a coluna deve ser condicionada para o próximo ciclo. Para isso é lavada com HCl 0,1M (2 a 3 volumes) para remover pequenas quantidades de impurezas fixadas e não eluídas com água, como molibdato e fosfato. Depois disso ela sofre uma retrolavagem com água, para promover a descompactação da resina, estando pronta para receber nova carga de urânio.

#### II.d. ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DE FOSFATO

Efetuuou-se o estudo da descontaminação do íon fosfato utilizando-se  $^{32}\text{P}$  como traçador. As experiências foram feitas numa coluna menor, de 20 ml de resina, na qual eram percolados 12 ml de cloreto de urânio de 80 g U/l, 5M em NaCl e pH 1,0–1,5, contendo  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ , com velocidade de carga de  $1,6 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ , seguida de lavagem com álcool cujo pH foi certado a 1,5 com  $\text{HNO}_3$ . Efluentes e lavagem foram recolhidos em frações de 3 ml em recipientes de poliestireno e contados diretamente em detetor Geiger com escalímetro. A eluição foi feita como já descrito, usando água desionizada, recolhendo-se o eluído em frações de 3 ml. A figura 2 informa sobre a evolução desta experiência, observando-se que pequena porcentagem do fosfato sai no efluente e na lavagem, mas a maior parte está no eluído. Para contornar esta dificuldade estudou-se a adição de  $\text{AlCl}_3$  à solução de carga, procedendo-se da mesma maneira acima descrita. Pela Figura 3 verifica-se que os resultados já eram satisfatórios, sendo o fosfato em sua maior parte no efluente e na lavagem, mas ainda presente, em quantidades bem menores, no eluído. Tentou-se então a adição de  $\text{AlCl}_3$  também à 1a. fração da solução de lavagem, cujos resultados podem ser vistos na Figura 4. Estas curvas foram construídas tendo-se feito a devida correção para a radiação do urânio e seus descendentes. Para todo foi feita em cada caso uma experiência com a mesma coluna e soluções de urânio, mas sem traçador. Assim, com o uso de  $\text{AlCl}_3$  na carga e na 1a. fração da solução de lavagem,

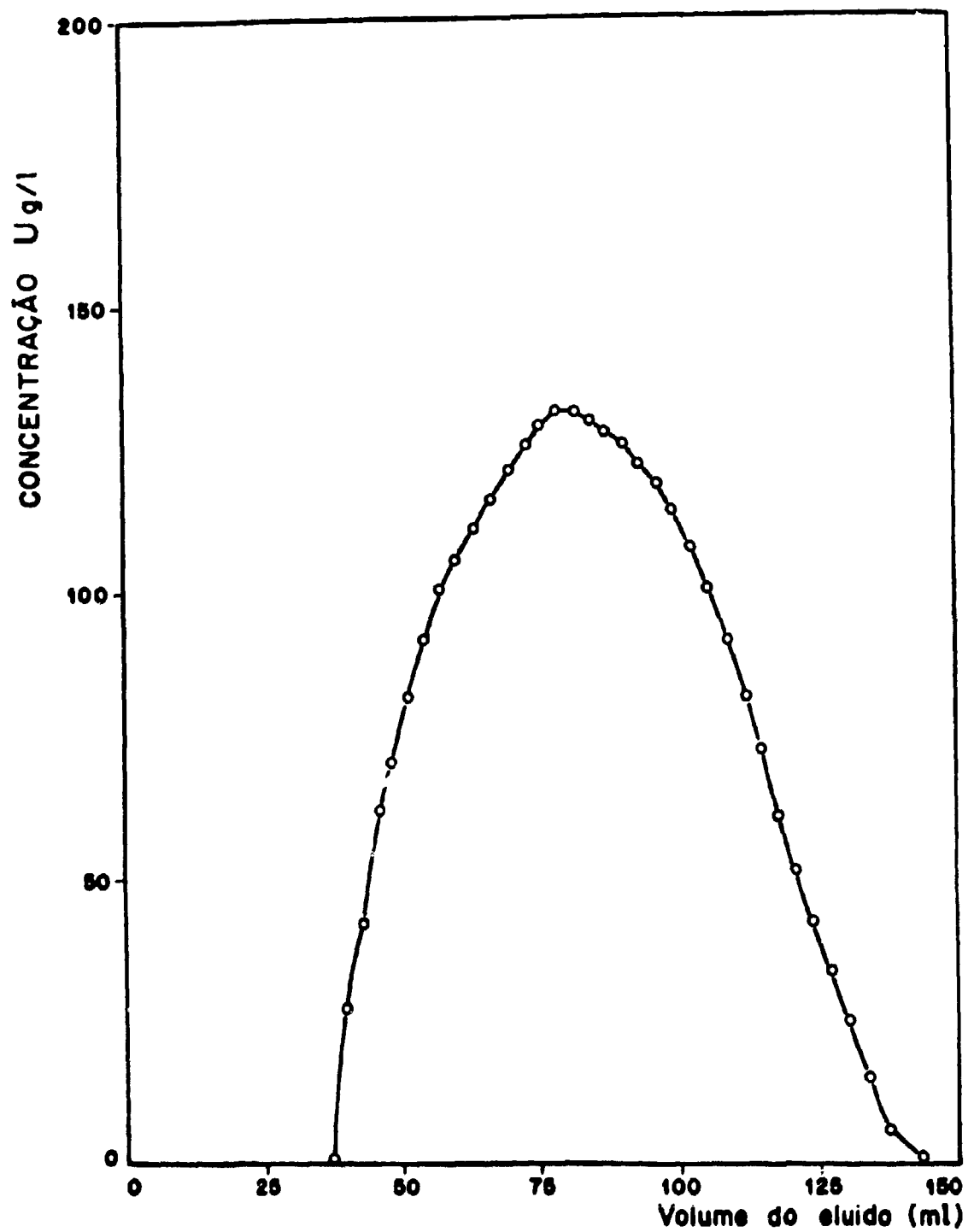


Figura 1. Curva de eluição do cloreto de urânio da resina aniônica forte.  
Eluente: água.

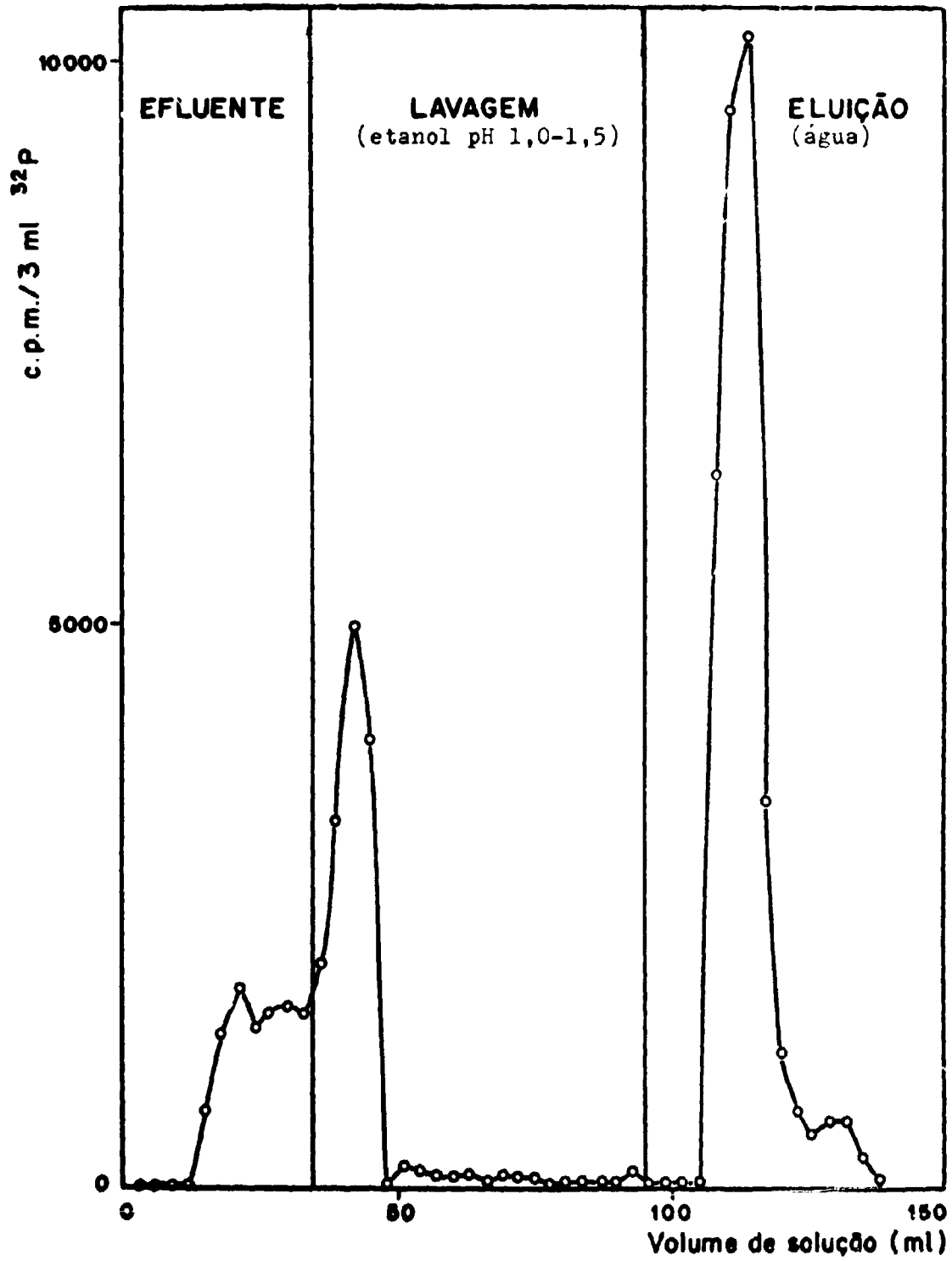


Figura 2. Comportamento do fósforo em resina aniônica forte, meio clorídrico.

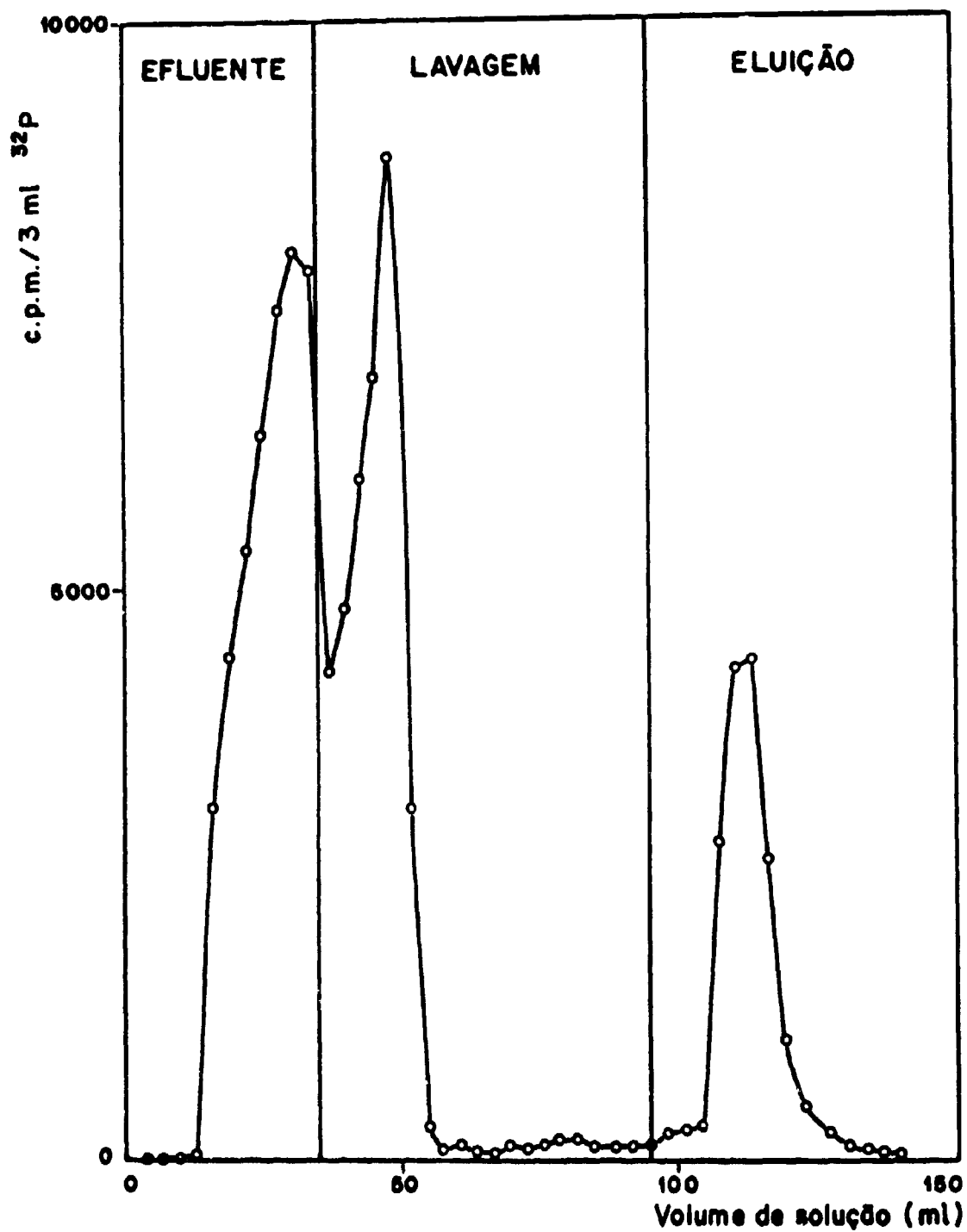


Figura 3. Descontaminação de fósforo: efeito do  $\text{AlCl}_3$  na solução de carga.  
Solução de carga: 80g U/l; 5M em NaCl; pH = 1,0 – 1,5  
Solução de lavagem: álcool etílico com pH = 1,5 ajustado com  $\text{HNO}_3$ .  
Eluente: água desionizada.

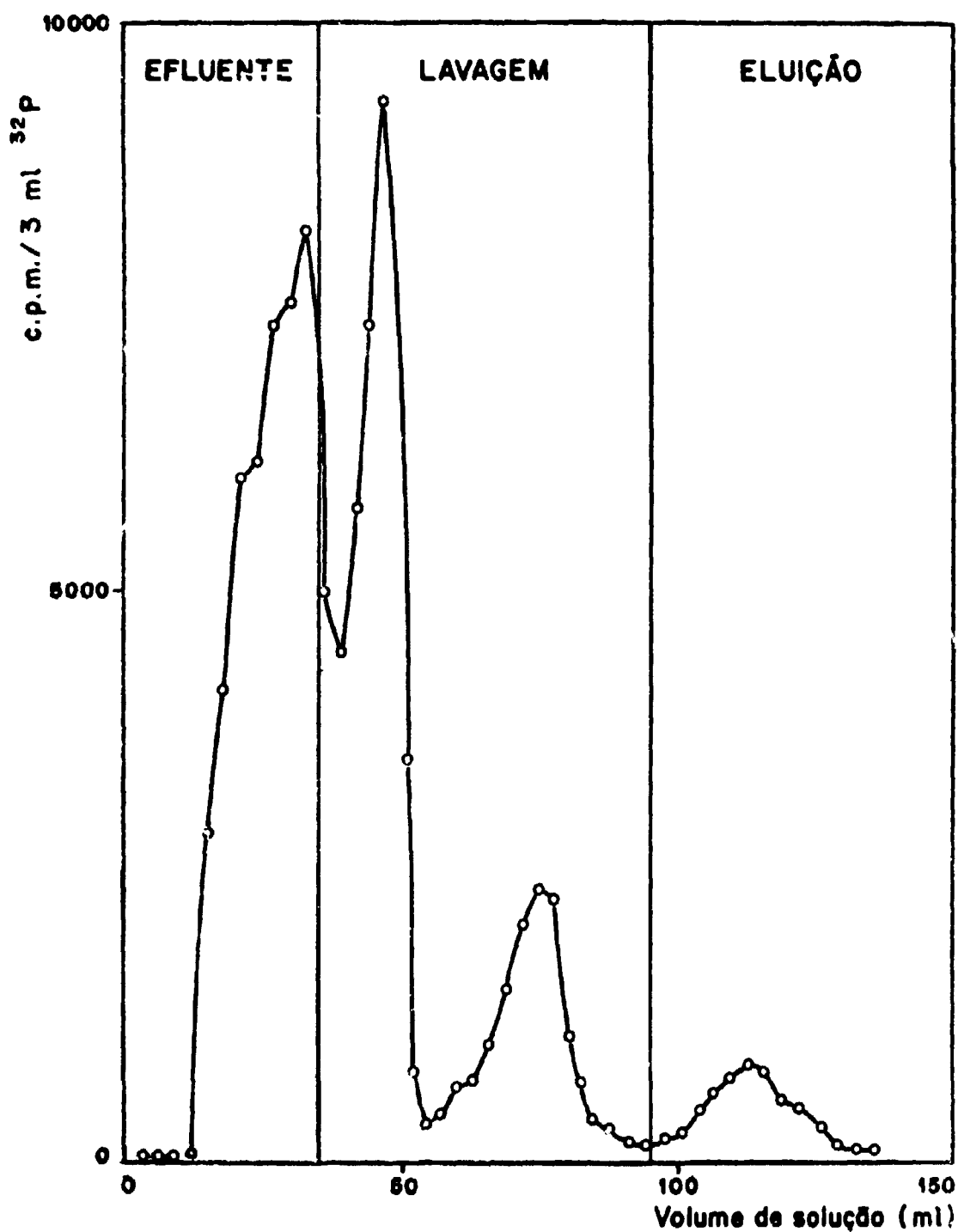


Figura 4. Descontaminação de fósforo: efeito do  $\text{AlCl}_3$  na solução de carga e de lavagem.  
Solução de carga: 80g U/l; 5M em NaCl; pH = 1,0 – 1,5  
Solução de lavagem: álcool etílico, pH = 1,5 ajustado com ácido nítrico  
Eluente: água desionizada.



conseguiu-se boa descontaminação do fósforo, uma vez que o íon fosfato forma complexos positivos com o alumínio e não tende a ficar retido na coluna.

Concluiu-se que o uso de pequenas quantidades de  $\text{Al}^{3+}$  no influente (mantendo uma relação mínima de 2 Al : 1 P) e também na 1a. fração da solução de lavagem (12 mg  $\text{Al}^{3+}$  /litro) melhoraram consideravelmente a descontaminação de fosfato.

### III.e. DESCONTAMINAÇÃO DE FERRO

Foram feitas experiências para verificar a descontaminação do ferro, empregando-se  $^{59}\text{Fe}$  como traçador. Foi usada uma coluna contendo 20 ml de resina, carregando-se com 32 ml de cloreto de urânio de 80 g U/l, 5M em NaCl, pH 1,0–1,5 e contendo 110 mg  $\text{Fe}^{3+}$  /l. A carga foi feita com velocidade de  $1,6 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ , seguida de lavagem com álcool a pH 1,5, como descrito para as outras experiências. Os efluentes e as soluções de lavagem foram recolhidas em frações de 3 ml, em tubos plásticos, levados diretamente ao contador (analisador de raios gama, monocanal, detector cristal NaI(Tl) tipo poço). A eluição foi feita com água desionizada, como já descrito para as outras experiências. Os resultados podem ser vistos na Figura 5, observando-se uma boa descontaminação do ferro.

### III.f. DESCONTAMINAÇÃO DE CÁDMIO

A descontaminação de cádmio em urânio destinado ao uso como elemento combustível é de extrema importância por ser o cádmio um elemento de alta seção de choque para nêutrons térmicos, interferindo seriamente na economia dos reatores. Utilizou-se  $^{115}\text{Cd}$  como traçador para verificar o comportamento do cádmio no sistema  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  - NaCl 5M - resina aniônica forte. As experiências foram feitas numa coluna contendo 20 ml de resina e seguindo o procedimento já adotado para o ferro. Com os dados obtidos traçou-se a Figura 6, que indica ter havido excelente descontaminação de  $\text{Cd}^{++}$ . Observa-se que neste caso, a utilização de apenas um volume de solução de lavagem (álcool etílico acidificado com  $\text{HNO}_3$ ) foi suficiente para garantir a remoção completa do cádmio.

### III.g. DESCONTAMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO

A separação de molibdênio do urânio com o auxílio de resina aniônica forte apresenta certo problema dada a grande afinidade do íon molibdato pela resina. Uma vez fixado, ele apresenta muita dificuldade de ser eluído, contribuindo (quando em grande quantidade) para um envenenamento da resina.

Existem na literatura numerosos trabalhos que tratam da separação do molibdênio de vários elementos explorando a acentuada afinidade do molibdato pela resina aniônica. Huffman e colab. /17/ e Hall e Johns /18/ estudaram a separação Mo-Tc em resina aniônica forte. Fisher e Meloche /19/ separaram molibdênio de rênio com Amberlite IRA-400. Bunney e colab. /20/ determinaram os coeficientes de distribuição para vários elementos, entre os quais o Mo, o Nb, o Th e o U, em sistemas Dowex-2 - HCl, Dowex 2 -  $\text{HNO}_3$  e Dowex 2 -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Matsuda /21/ apresenta um esquema para o aproveitamento do urânio e do molibdênio das lixírias do mineral uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, com resina aniônica fraca Dowex-3.

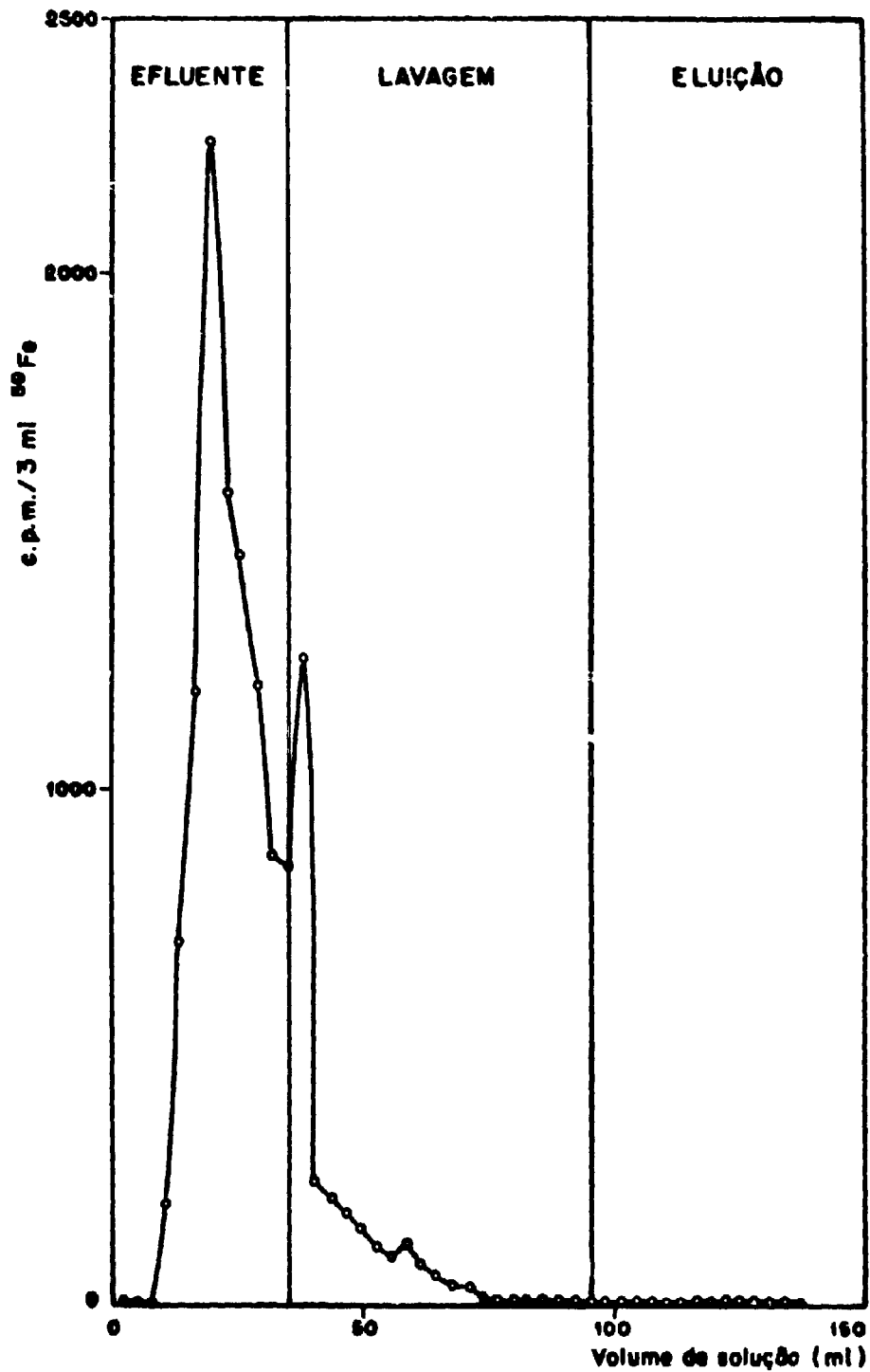


Figura 5. Estudo da descontaminação de ferro em resina aniônica forte, meio clorídrico.  
Solução de carga: 80g U/l; 5M em NaCl e pH = 1,0 – 1,5  
Solução de lavagem: álcool etílico, pH = 1,5 ajustado com  $\text{HNO}_3$   
Eluente: água desionizada  
Coluna:  $\phi = 14$  mm.

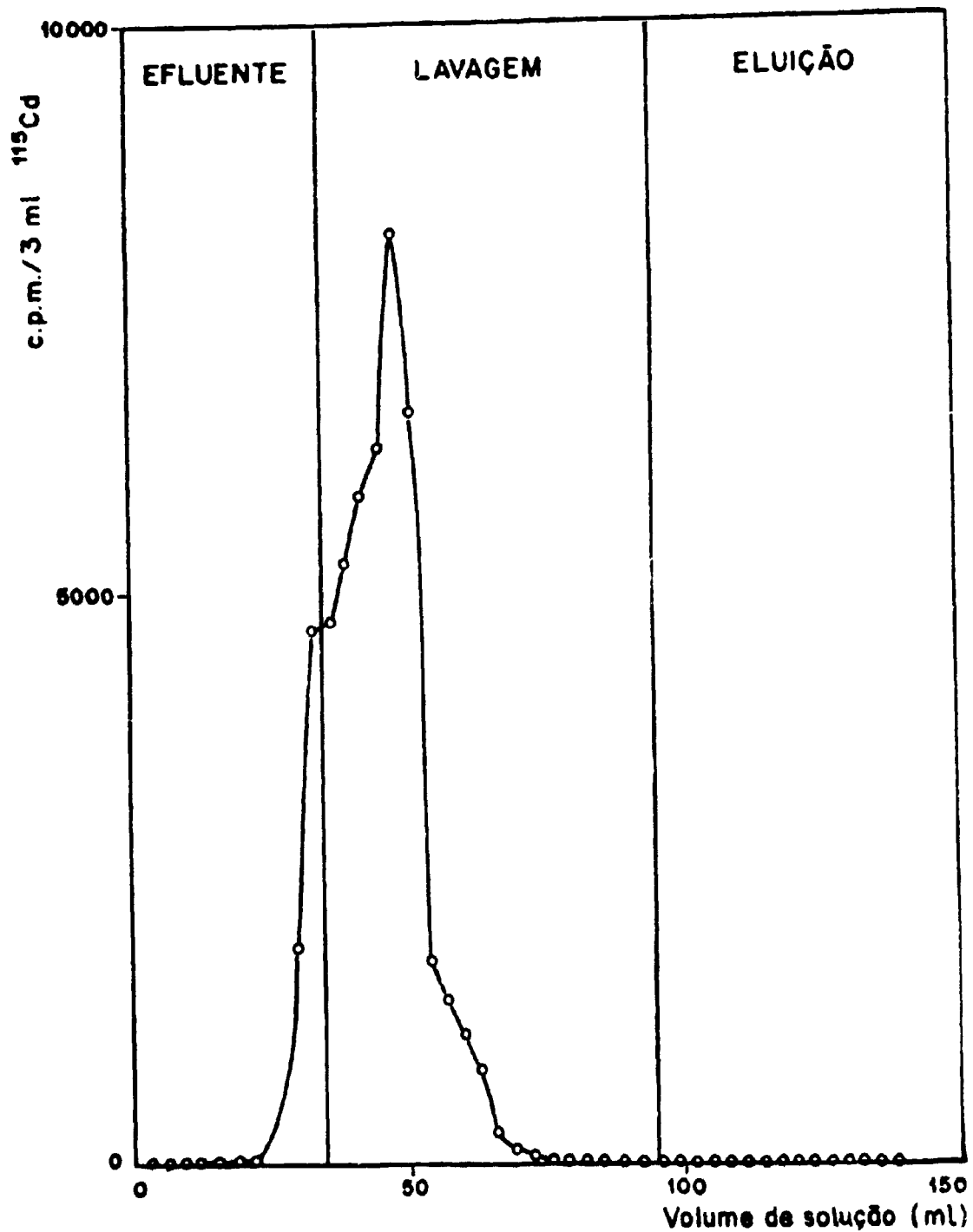


Figura 6. Estudo da descontaminação de cádmio em resina aniônica forte em meio clorídrico.  
Solução de carga: 80 g U/l; 5M em NaCl e pH = 1,0 – 1,5  
Solução de lavagem: álcool etílico, pH = 1,5 ajustado com ácido nítrico.  
Eluente: água desionizada  
Coluna:  $\phi = 14$  mm.

Baseando-se nestas informações procurou-se estudar o comportamento do molibdênio presente nas soluções de cloreto de urânio provenientes da dissolução do DUS com HCl, quanto a sua retenção numa resina aniônica forte. Foi usada uma coluna contendo 90 ml de resina na qual era percolada a solução contendo 80 g U/l, 5M em NaCl e pH 1,0–1,5, com velocidade  $1,6 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ . A eluição foi feita com água desionizada, com a mesma vazão da lavagem. O eluído praticamente estava isento de molibdênio (menor que 0,5 ppm Mo/U). Repetiu-se a experiência, mas agora adicionando-se molibdato à solução influente para se ter uma concentração de 11000 ppm Mo/U. Observou-se que uma parte do molibdênio sai no efluente e também na lavagem, mas a quase totalidade fica retida na coluna. A eluição do urânio com água foi feita como sempre, saindo o eluído praticamente isento de molibdênio ( $< 0,5 \text{ ppm Mo/U}$ ), comprovando-se assim que o molibdênio fica fortemente fixado na resina. Em seguida fez-se a eluição do molibdênio com HCl 0,1M, conseguindo-se eluí-lo praticamente todo, com 8 volumes de ácido.

#### IV. PRECIPITAÇÃO DE DUA A PARTIR DAS SOLUÇÕES PURAS DE CLORETO DE URÂNIO

Usando soluções de cloreto de urânio obtidas pelo processo de purificação em resina aniônica, aqui descrito, estudou-se a precipitação do urânio na forma de diuranato de amônio. A finalidade da precipitação do DUA é a de recuperar, praticamente sem perdas, o urânio na forma de um produto com propriedades satisfatórias para a posterior obtenção de  $\text{UO}_2$  e/ou  $\text{UF}_4$ , a partir do  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  eluído. Além desta finalidade principal o processo de precipitação tem como objetivo adicional a realização de uma descontaminação complementar de pequenas quantidades de impurezas que possam ainda estar presentes no cloreto de urânio.

A tecnologia de obtenção do DUA constitui um assunto muito diversificado quando à escolha do agente precipitante e várias publicações tratam do assunto /22-31/, como também o tipo de precipitação, se contínua /30/ ou descontínua /22,23,25,27,28,29/, em um estágio /28/ ou em dois estágios /32-35/. As condições de precipitação do DUA variam muito de uma refinaria para outra /11,36,24,26,27,37,38/.

O processo de precipitação de DUA a partir de soluções de cloreto de urânio, descrito a seguir, derivou do estudo teórico dos processos de precipitação e da observação prática da precipitação de DUA a partir de soluções de nitrato de urânio e sulfato de urânio nas usinas pilotos de purificação de urânio instaladas no DEQ /1,2/. Tinha-se como objetivo a obtenção de DUA facilmente filtrável e com boas qualidades para seu uso posterior na preparação de  $\text{UO}_2$  e/ou  $\text{UF}_4$  e também evitar a coprecipitação do íon cloreto, levando-se em consideração as operações metalúrgicas de redução a  $\text{UO}_2$ , com a possível corrosão dos fornos.

As experiências de precipitação do DUA foram feitas usando-se os eluídos (cloreto de urânio) cujos característicos estão na Tabela 5, após a adição de 3% EDTA/U /1/ para a descontaminação adicional de algumas impurezas tais como tório, terras raras, cádmio e ferro. A mistura foi aquecida a  $60^\circ\text{C}$  quando então se iniciou o borbulhamento de  $\text{NH}_3$  e prosseguiu-se até atingir pH 7,5. Interrompeu-se a adição de  $\text{NH}_3$  e agitou-se durante mais 10 minutos. O produto foi filtrado em lona (vácuo) e lavado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1M. Obteve-se DUA com característicos que estão de acordo com as especificações internacionais /36,39,38/. O DUA obtido, após secagem a  $110^\circ\text{C}$ , apresentou os seguintes característicos:

Tabela 6

Característicos do DUA obtido a partir de  $UO_2Cl_2$  por precipitação com  $NH_3$ .

$U_3O_8$	88,0
Densidade solta	0,79 g/ml
Densidade batida	1,08 g/ml
P	12 ppm/U
Fe	14 ppm/U
Si	18 ppm/U
Th	< 0,1 ppm/U
B	< 0,1 ppm/U
Cl	0,1 ppm/U
Cd	< 0,1 ppm/U
Mo	< 0,5 ppm/U
Al	< 10 ppm/U
Na	< 10 ppm/U
Terras Raras	0,1 ppm/U

## V. CONCLUSÕES

O método de purificação de urânio apresentado neste trabalho mostrou ser eficiente, obtendo-se, a partir do DUS proveniente da monazita, um produto final com pureza nuclear de acordo com as especificações internacionais.

O uso de ácido clorídrico na dissolução do DUS mostrou ser conveniente, facilitando a formação de espécies aniônicas do íon  $UO_2^{++}$ . Esta dissolução foi realizada de modo a se obter uma solução deficiente em ácido (dissolução fracionada), sendo este tipo de procedimento justificado para a separação de frações significativas de certas impurezas presentes no urânio, a saber, silício, fósforo, tório, terras raras e ferro. A dissolução com HCl permite a obtenção de soluções de cloreto de urânio de elevadas concentrações, sendo este um dos compostos mais solúveis do urânio (3200 g/l em água fria /40/). Uma outra vantagem na dissolução fracionada com HCl é o pH mais elevado das soluções, podendo-se trabalhar próximo de pH 3,2, sem ainda precipitar o urânio, permitindo uma remoção parcial de algumas impurezas. O efeito da temperatura de dissolução é de importância relevante. Abaixo de 50°C a filtração é demorada. De 50 a 90°C a filtração é boa, obtendo-se filtratos límpidos. Uma observação de carácter econômico: o ácido clorídrico é um reagente bem mais barato que o ácido nítrico, sendo este geralmente usado na dissolução dos concentrados de urânio. Uma desvantagem do uso de HCl e cloretos é a corrosão do aço inoxidável, sendo necessário o uso de recipientes revestidos de PVC ou recipientes de fibra de vidro.

O uso de cola como aditivo, na dissolução promove a remoção complementar, satisfatória, de silício e de fósforo das soluções de cloreto de urânio, melhorando também as condições de filtração da mistura, por atuar como agente aglomerante de partículas. Usa-se, há muitos anos, gelatina e cola para a coagulação de sílica /13,42,41/. Neste trabalho observamos que o íon fosfato também é satisfatoriamente removido pela adição de cola nas soluções de cloreto de

uranilo, fato este não descrito na literatura. Experiências sem o emprego de cola apresentaram aproximadamente 320 mg Si/l e 70 mg P/l, e com o emprego de cola foram obtidas soluções de cloreto de uranilo com 130 mg Si/l e 14 mg P/l. Concluiu-se, portanto, que o uso da cola favorece a remoção de silicatos e fosfatos nos filtrados da dissolução, além de atuar como auxiliar na filtração, como agente de aglomeração de pequenas partículas.

O sistema  $UO_2Cl_2$  - NaCl - HCl - resina aniônica forte permitiu a sorção seletiva do urânio, deixando os elementos não retidos serem eliminados no efluente e na lavagem. Um dos característicos notáveis do íon uranilo é a propriedade de formar numerosos complexos quando em solução. Em meio ácido clorídrico são conhecidas duas espécies complexas:  $UO_2Cl_3^-$  e  $UO_2Cl_4^{2-}$  /43/. As mais modernas operações industriais de tratamento de urânio usam reações de formação de complexos. Já nas reações de dissolução dos compostos de urânio em soluções aquosas de ácidos ou de seus sais é demonstrada essa propriedade característica do urânio que é a sua forte tendência de formar espécies complexas. O conhecimento dos mecanismos das reações de formação de complexos é útil aos métodos de purificação de urânio nos processos que envolvem extração, reextração, sorção e eluição do urânio. Papel especial da formação de complexos no beneficiamento de concentrado de urânio é visto neste trabalho para o sistema  $UO_2Cl_2$  - NaCl - HCl - resina aniônica forte.

Neste trabalho as experiências foram conduzidas de modo a obter a complexação do íon uranilo pelo emprego de um mínimo de ácido clorídrico e adicionando a quantidade de ligante necessária para esta complexação na forma de um cloreto alcalino. Como a concentração de  $Cl^-$  no  $UO_2Cl_2$  (filtrado) não atingia o nível requerido para a fixação do urânio na resina, estudou-se a concentração mínima e suficiente de cloreto para formar o cloro-complexo aniônico do íon  $UO_2^{++}$ . Com esta finalidade escolheu-se uma fonte de cloreto, a mais barata possível, ou seja, o cloreto de sódio. Com isso evitou-se o uso de soluções muito concentradas em ácido clorídrico, desagradáveis de serem usadas, tendo-se ainda a vantagem de usar um reagente mais barato que o próprio ácido clorídrico.

A troca iônica no sistema estudado permitiu ótima descontaminação dos elementos alcalinos, alcalino-terrosos, manganês, níquel, tório, terras raras, ferro, fósforo e molibdênio. O método é altamente específico no caso de tório e terras raras, elementos que têm preocupado os responsáveis pela purificação de urânio no IEA /1,2/. Tório e terras raras não são retidos pela resina aniônica em meio clorídrico /44/, dispensando a precipitação com ácido oxálico e a complexação com EDTA, como ocorre no processo em uso no DEQ /1/, antes de admitir a solução nas colunas de resina catiônica, ou a adição de sulfato para evitar a coextração de tório e de terras raras juntamente com o urânio, no processo de extração de nitrato de uranilo por TBP-varsol /2/.

Um outro elemento que acompanha o urânio no concentrado usado e, de uma maneira geral, em todos os sais brutos de urânio, é o ferro. Ele deveria também ser co-fixado na resina juntamente com o urânio. Para melhorar a seletividade da separação ferro-urânio, o Fe-III poderia ser reduzido a Fe-II, não sendo então retido pela resina aniônica. Tendo-se conseguido uma boa descontaminação deste elemento nas condições descritas aqui, não foram feitas experiências para sua redução.

Estudaram-se diversas soluções de lavagem da coluna, a totalidade apresentando dificuldades por desorverem considerável quantidade de urânio. Experimentou-se, então, com

êxito, a utilização de álcool como solução de lavagem. O uso de álcool comercial como solução de lavagem da resina carregada com urânio, com a finalidade de remoção de impurezas tais como cádmio, ferro, boro, tório, terras raras, silício, alumínio e sódio mostrou ser bem conveniente. A lavagem com apenas um volume e meio de álcool é, além de rápida e econômica, bastante eficiente na remoção das impurezas como tório, fósforo e boro, tendo ainda o mérito de remover somente o urânio intersticial, não eluindo o cloreto de urânio. Assim, usando-se álcool como lavagem, foi possível obter uma descontaminação melhor do que a esperada para os sistemas aquosos /1/. Este comportamento para o ferro, o cádmio e possivelmente vários outros elementos deve ser atribuído a um efeito combinado de troca iônica e solventes mistos.

Um outro elemento que poderia também ser fixado na resina aniônica é o fósforo, na forma de fosfato. Entretanto, conseguiu-se boa descontaminação deste elemento nas soluções de cloreto de urânio pelo uso de soluções concentradas de urânio como influente, trabalhando-se próximo à saturação da resina, e pela adição de  $\text{Al}^{3+}$  para complexar os íons  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ao que tudo indica, grande parte da descontaminação do íon fosfato pode ser atribuída à formação de espécies  $\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$ ,  $\text{ThH}_2\text{PO}_4^{3+}$  e  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$ . Foi pois com a intenção de favorecer a formação das espécies  $\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$ , não retidas pela resina, que se adicionou  $\text{Al}^{3+}$  à solução de carga e de lavagem. As experiências demonstraram que houve notável melhoria na descontaminação do íon fosfato pela adição de Al-III.

A eluição do urânio com água desionizada apresenta sobre outros processos as vantagens de economia de reagentes e do aumento de velocidade de operação, apresentando ainda a vantagem adicional da não introdução de contaminantes no urânio, como nos casos de eluição com sulfato de amônio /1/ ou nitrato de sódio /15/, onde há introdução de íons sulfato e nitrato, respectivamente. Além disso, deixa a resina na forma cloreto (R-Cl), portanto, condicionada para receber nova saturação de urânio no ciclo seguinte. A eluição com água permitiu a obtenção de eluídos com concentração média de 100 g U/l, a fração de maior concentração tendo cerca de 130 g U/l no pico de eluição, para uma interrupção da carga feita imediatamente após o aparecimento de urânio no efluente (identificado com ferrocianeto). Em condições de saturação total da resina com urânio foram obtidos eluídos com concentrações médias de 150 g U/l. Nas condições de trabalho obteve-se um rendimento químico de aproximadamente 125 gramas de urânio por litro de resina, maior do que a conseguida com resina catiônica (90 g U/litro resina) no processo em uso no DEQ /1/, cujo eluído não passa em média de 55 g U/litro. Perez Lopes e colab. /15/ trabalhando com o sistema aniônico em condições semelhantes, porém eluindo o urânio com  $\text{NaNO}_3$  0,9M -  $\text{HNO}_3$  0,2M, obtiveram um eluído de concentração média aproximada de 60 g U/l.

O diuranato de amônio obtido por precipitação com  $\text{NH}_3$ , na presença de EDTA, a partir das soluções de cloreto de urânio purificadas pelo método aqui proposto, apresenta os característicos estabelecidos pelos órgãos internacionais, isto é, está de acordo com o conceito de pureza nuclear. Os teores de B, P, Mo, Si, Th, Al e Na são inferiores aos obtidos pelo processo de troca iônica em resina catiônica /1/.

Finalmente, com os estudos aqui realizados, sugere-se o esquema da Figura 7 para a purificação do primeiro concentrado de urânio brasileiro (DUS proveniente do processamento industrial de monazita) e qualquer outro concentrado cuja presença de tório e de terras raras possa constituir preocupação.

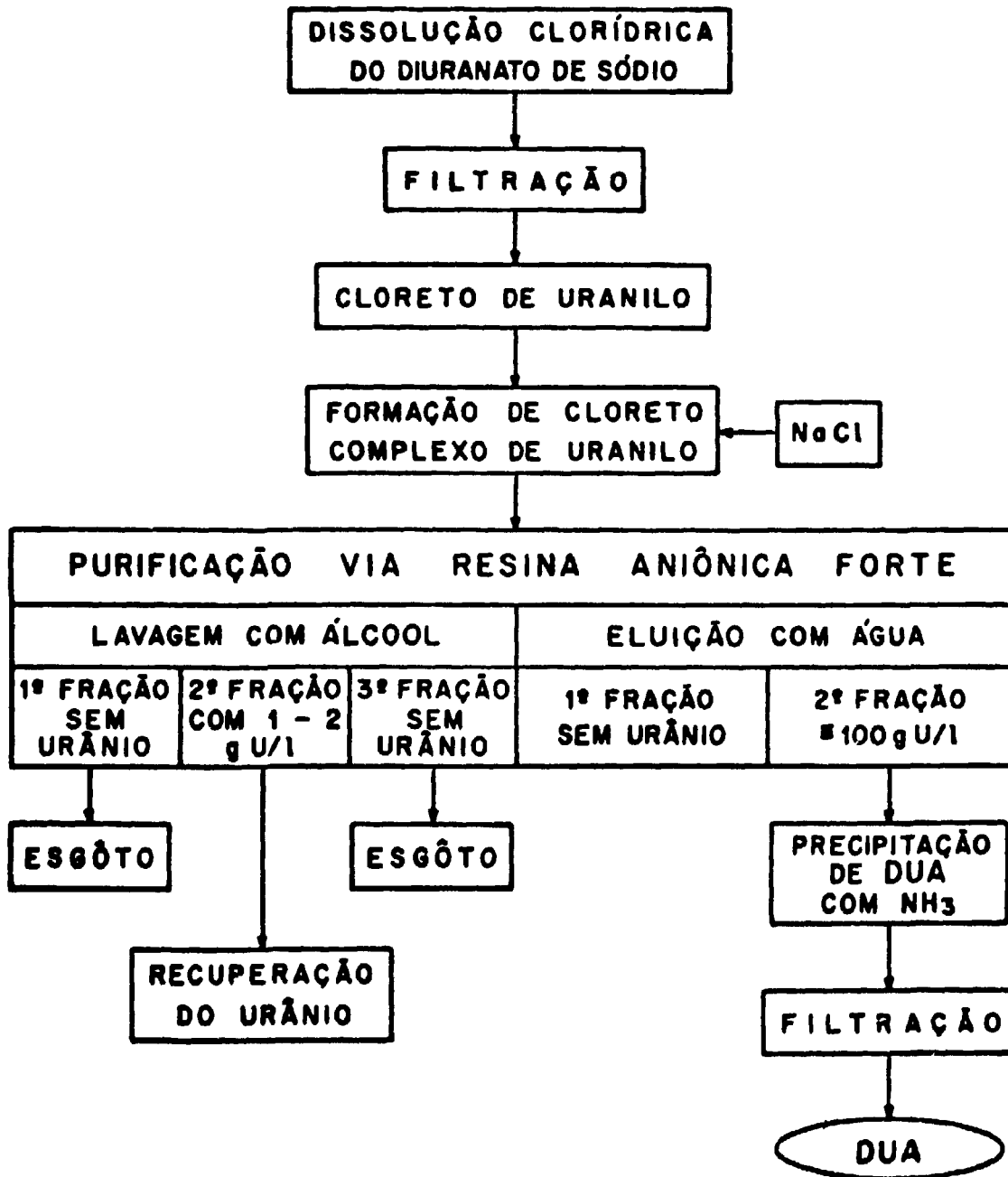


Figura 7. Esquema do processo clorídrico de purificação de urânio por troca iônica em resina aniônica forte (sistema  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 - \text{HCl} - \text{R} - \text{Cl}$ ) para o DUS proveniente do processamento industrial da monazita.



## ABSTRACT

This paper describes a technique for the transformation of crude sodium diuranate (SDU) into nuclear grade ammonium diuranate (ADU). HCl is used for the dissolution of SDU with the purpose of exploring the selective sorption of uranyl anionic chlorocomplexes on a strong anionic ion exchanger column.

The obtained uranyl chloride is acid deficient and receives the addition of NaCl as supplier of  $\text{Cl}^-$  ligand. The uranium from 80 g U/l solutions 5M in NaCl, pH 1,0 – 1,5, is sorbed onto an anionic ion exchanger column, the resin washed after with alcohol.

The decontamination of phosphate is achieved by addition of  $\text{Al}^{3+}$  to the influent and to the alcohol used for washing. The decontamination of Fe-III and Cd-II does not present any problem. The retention of Mo-VI by the resin is practically complete and it is not eluted together with uranium.

The uranyl chloride is eluted with water. The eluted solution containing in media 100 g U/l is precipitated with  $\text{NH}_3$  in the presence of EDTA. Molybdenum is eluted after uranium, with dilute HCl.

The procedure allows efficient decontamination of several impurities, as thorium, rare earths, cadmium, iron, boron, phosphate, silicate, molybdenum, alkali metals, alkaline-earth metals, and other that accompanying the uranium in its concentrate proceeding from the industrial processing of monazite.

## RÉSUMÉ

La communication expose une technique de purification par transformation du Diuranate de Sodium (DUS) en Diuranate d'Ammonium (DUA) de pureté nucléaire. On utilise l'acide chlorhydrique pour la mise en solution du produit brut le procédé étant basé sur l'absorption sélective du complexe chloré anionique dans une colonne d'échangeur d'ions.

On ajoute à la solution du NaCl pour apporter le complément d'ion  $\text{Cl}^-$  nécessaire. La solution ainsi obtenue contenant 80 gr U/l, 5M NaCl et ayant un pH 1,0 - 1,5 est passée la colonne d'échangeur d'ions. La résine est lavée ensuite par l'alcool.

L'élimination du phosphate est complétée en ajoutant des ions  $\text{Al}^{3+}$  à la solution initiale et par le lavage à l'alcool. L'élimination du  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Cd}^{2+}$  ne pose pas de problème. Le Mo VI est retenu par la résine et ne passe pas avec l'Uranium à l'éluion.

On utilise l'eau pure pour l'éluion du chlorure d'uranyl. La solution obtenue contenant, 100 gr U/l est précipitée par  $\text{NH}_3$  en présence de EDTA. Le molybdène est élue ensuite par le l'acide chlorhydrique dilué.

La procédure permet l'élimination efficace des impuretés comme Thorium, Terres Rares, Cd, Fe, B, Mo, phosphates et silicates ainsi que les métaux alcalins et Alcalin-Terreux qui accompagnent l'uranium dans le produit obtenu par traitement industriel du monazite.

## BIBLIOGRAFIA

- /1/ Alcídio Abrão e J. Monteiro França Jr., "Usina Piloto de Purificação de Urânio por Troca Iônica em Funcionamento no Instituto de Energia Atômica", Publicação IEA nº 219 (1970).
- /2/ José Monteiro França Jr., "Unidade Piloto de Purificação de Urânio em Grau Nuclear por Extração com Solventes em Colunas Pulsadas em Operação no IEA", Publicação IEA nº 277.
- /3/ Antonio G.S. Ribas e Alcídio Abrão, "Estudos de Sorção de Urânio Contido em Soluções de Nitrato de Urânio por Resina Catiônica Forte e Sua Eluição com Sulfato de Amônio", Publicação IEA nº 264.

- /4/ Alcídio Abrão and J.M. França Jr., "Preparation of Clear Uranyl Nitrate Solution by Fractional Dissolution of Sodium Diuranate", *Materials Technology - An Inter-American Approach*, San Antonio, Texas, May, 20-24 (1968).
- /5/ Fausto W. Lima e Alcídio Abrão, "Produção de Compostos de Urânio Atomicamente Puros no Instituto de Energia Atômica", *Publicação IEA n° 42*, abril, 1961.
- /6/ *Peaceful Uses of Atomic Energy*, vol. 4, pg. 506.
- /7/ I.R. Higgins, "Progress in Nuclear Series III", vol. 3, pg. 78.
- /8/ *Chemical Engineering*, vol. 66, July, 1959.
- /9/ Alcídio Abrão, J.M. França Jr., I. Gchnarg e outros, "An Ion Exchange Pilot Plant for the Preparation of Nuclear Pure Uranium Compounds", 2nd. Interamerican Conference on Materials Technology, Mexico, 1970.
- /10/ P. Krumholz and F. Gottdenker, "Proceeding of the Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy", Geneva, vol. 8, p. 126 (1955).
- /11/ C.D. Harrington e A.E. Ruehle, "Uranium Production Technology", D. Van Nostrand Co., In, Princeton, New Jersey (1969).
- /12/ K.J. Brill and P. Krumholz, 3rd. Inter-American Symposium on the Peaceful Application of Nuclear Energy, Rio de Janeiro, July, 1960, p. 38-59.
- /13/ I.M. Kolthoff e E.B. Sandell, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", p. 109, (1948).
- /14/ K.A. Kraus e F. Nelson, "Anion Exchange Studies of the Fission Products", *Peaceful Uses Atomic Energy*, p. 837 (1956).
- /15/ B.L. Perez, A. Uriate, M. Perarnau e J. Gutierrez, "Application of Ion Exchange to the Recovery of Uranium from Sulfuric Digestion of the Mineral of the Venta de Cardeña", *Proceedings of the 2nd. U.N. International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, vol. 3, pg. 427 (1958).
- /16/ Alcídio Abrão e H. Tamura, "Routine Radiometric Determination of Uranium by Gamma-Ray Spectrometry", *Publicação IEA n° 170*.
- /17/ E.H. Huffman, L.R. Oswald e L.A. William, "Anion Exchange Separation of Molybdenum and Technetium and of Tungsten and Rhenium", *J. Inorg. Nuclear Chemistry* **3**, 49 (1956).
- /18/ N. Hall and D. Johns, "The Separation of Rhenium from Molybdenum, Cobalt and Silver", *J. Am. Soc.* **75**, 5787 (1953).
- /19/ S.A. Fisher e V.N. Meloche, "Ion Exchange Separation of Rhenium from Molybdenum",

- Anal. Chem. 24, 1100 (1952).
- /20/ L. Bunney et al, "Quantitative Radiochemical Analysis by Ion Exchange. Anion Exchange Behavior of Several Metal Ion in Hydrochloric, Nitric and Sulfuric Acid Solutions", Anal. Chem. 31, 324 (1959).
- /21/ H.T. Matsuda, "Sobre o Minério do Morro do Agostinho, P. de Caldas, M.G., Brasil. Determinação não destrutiva do urânio e apresentação de um esquema para o aproveitamento do urânio e do molibdênio das suas lixívias, por troca iônica" - Dissertação para obtenção do título de Mestre em Ciências - Escola Politécnica de S. Paulo (1970).
- /22/ B.A. Lister e G.M. Gillies, "The Conversion of Uranyl Nitrate to Uranium Dioxide and to Uranium Tetrafluoride", Progress in Nuclear Energy Series III, Process Chemistry § 1-2, 19 (1956).
- /23/ C.D. Harrington e A.E. Ruehle, "Preparation and Properties of Uranium Dioxide Powder", Chem. Eng. Progress 54, 65 (1958).
- /24/ E. Yatabe e L.C. Watson, "Continuous Precipitation of Ammonium Diuranate", CRCE-716 (Part II) (1958).
- /25/ O.J.C. Runnals, "UO<sub>2</sub> Fabrication and Properties", Nucleonics, 17, 104 (1959).
- /26/ W.T. Bourns e L.C. Watson, "Batch Precipitation of Ammonium Diuranate", CRCE-716 (Part I) (1958).
- /27/ L.C. Watson, "Production of UO<sub>2</sub> for Ceramic Fuels", TID-7546, 384 (1957).
- /28/ P. Krumholz, K.J. Bril e S. Bril, "Estudo das Condições de Precipitação e Filtrabilidade do Diuranato de amônio", L.P.O.-6 (1959).
- /29/ G. Wirths e Ziehl, "Special Problems Connected with the Production of U Metal and U Compounds", 2nd. U.N. Intern. Conf. PUAE 4, (1958).
- /30/ R. Gelin, H. Morgard e B. Nelson, "Refining of Uranium Concentrate and Production of Uranium Oxide and Metal", 2nd. U.N. Intern. Conf. PUAE 4 (1958).
- /31/ P. Chembault e R. Delmas, "Preparation Continue au Laboratoire des Poudres de Dioxide d'Uranium", Report CEA-DM 1156 (1962).
- /32/ J. Decrop, J. Holder e J. Sauteron, "Étude de la Precipitation de Solutions Pures de Nitrate d'Uranyle", Rapport CEA-1974 (1961).
- /33/ R. Vuillemeys, "Contribution à l'Étude Chimique et Technologique de la Precipitation de Diuranate d'Ammonium", Rapport CEA-2204 (1962).
- /34/ R. Caillat, M. Delange, J. Sauteron e R. Hausier, "Création d'une Industrie de l'Oxyde d'Uranium du Laboratoire à l'Usine Pilote", Rapport CEA-1670 (1960).

- /35/ M. Delange, "Production Industrielle d'Uranium Apte au Frittage à l'Usine de Bouchet", Inst. At. Energy Agency Vienne, Vol. 1, p. 65-77 (1963).
- /36/ M. Delange e M. Gheniot, "Obtention et Maintien de La Pureté Nucléaire dans l'Industrie de l'Uranium", Atas do Congresso Journees de la Pureté Nucléaire", Paris 7-8 (março, 1963).
- /37/ Alcídio Abrão, J.M. França Jr. e J.A. Araújo, "Precipitação reversa de diuranato de amônio a partir de soluções de sulfato de uranilo. Descontaminação do íon sulfato" Publicação IEA-278. (1973).
- /38/ H.E. Thayer, Proc. 2nd. U.N. Intern. Conf. PUAE 4, 22 (1958).
- /39/ A. Pilgenrother, Die Atomwirtschaft, 6, 7/8, p. 375 (1961).
- /40/ C.D. Hodgam, "Handbook of Chemistry and Physics", 38th edit. pg. 622, published by Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1956.
- /41/ L. Weiss et al, Anal. Chem. 119, 245 (1940).
- /42/ S.J.H. Spronk, Chem. Weekblad, 43, 259 (1947).
- /43/ K.A. Kraus and F. Nelson, ASTM Spec. Technical Publ. 195, 27 (1958), e Proc. 2nd. Conf. Intern. Peac. Uses A. Energy, Geneva, 1955, vol. 7, 113 (1956).
- /44/ K.A. Kraus, G.E. Moore e F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 78,2692 (1956).