

**ESTUDO DE PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DE DUA PARA A  
IMPLANTAÇÃO NA INSTALAÇÃO PILOTO CEQ-IFA**

*JOSÉ ADROALDO DE ARAUJO*

**PUBLICAÇÃO IEA N.º 339**  
Maio — 1974

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

**ESTUDO DE PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DE DUA PARA A  
IMPLANTAÇÃO NA INSTALAÇÃO PILOTO CEQ-IEA**

**José Adroaldo de Araujo**

**Coordenadoria de Engenharia Química  
Instituto de Energia Atômica  
São Paulo – Brasil**

**Publicação IEA Nº 339  
Maio – 1974**

**Instituto de Energia Atômica**

**Conselho Superior**

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

**Superintendente**

Rômulo Ribeiro Pieroni

# ESTUDO DE PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DE DUA PARA A IMPLANTAÇÃO NA INSTALAÇÃO PILOTO CEQ-IEA

José Adroaldo de Araujo

## RESUMO

Foi efetuado um estudo da precipitação contínua de diuranato de amônio (DUA) a partir de soluções puras de nitrato de urânio, utilizando-se como agente precipitante soluções de hidróxido de amônio 1,2 e 2,4 M e  $\text{NH}_3$  gasoso.

Na parte experimental foram preparadas cerca de 50 partidas de diuranato de amônio, cada uma com aproximadamente 150 g, por processo contínuo com 1 e 2 estádios. Os parâmetros estudados foram a concentração das soluções de hidróxido de amônio, curva de precipitação do DUA com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , vazões das soluções de alimentação, temperatura de precipitação, pH de saída da suspensão de DUA e filtrabilidade do DUA formado.

Os resultados obtidos permitiram o projeto, instalação e funcionamento de uma unidade piloto de precipitação contínua de DUA em um estádio na instalação piloto de purificação de urânio da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

## 1. INTRODUÇÃO

Na Coordenadoria Geral de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Energia Atômica de São Paulo (IEA), desenvolvem-se pesquisas tecnológicas para a obtenção de alguns produtos de urânio que são posteriormente utilizados na preparação de dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ) e na fabricação de elementos combustíveis para reatores de pesquisa, tais como o conjunto RE-SUCO<sup>(1)</sup>.

Existem nesta Coordenadoria duas instalações piloto para purificação de urânio, que operam utilizando as técnicas de extração por solventes<sup>(2)</sup> e por troca iônica<sup>(2,3)</sup>, a partir de um concentrado de urânio, um produto impuro na forma de diuranato de sódio (DUS), fornecido pela Usina Santo Amaro (USAM). Os dois processos de purificação têm como produto final o diuranato de amônio (DUA). O DUA obtido nas instalações piloto é produzido de duas maneiras diferentes, dependendo da procedência das soluções de urânio a serem precipitadas:

- a) A partir da solução final de nitrato de urânio (NU) nuclearmente puro, obtida na instalação de extração por solventes, por coluna pulsada, utilizando o processo batelada e tendo  $\text{NH}_3$  gasoso como agente precipitante.
- b) A partir da solução final do sulfato de urânio (SU) obtida na instalação piloto de troca iônica, utilizando a técnica de precipitação simultânea<sup>(4)</sup>, onde o  $\text{NH}_3$  é injetado continuamente no fundo do reator químico contendo, inicialmente, uma certa quantidade de água desionizada. A alimentação do SU é feita ininterruptamente pela parte inferior do reator e após certo tempo de residência dos reagentes, o DUA precipitado sai numa determinada altura do mesmo, caindo diretamente em um filtro a vácuo.

Neste trabalho, procurou-se substituir o atual processo de precipitação do diuranato de amônio da instalação piloto de extração por solventes, do tipo batelada, por um processo contínuo de precipitação de forma a fornecer os dados necessários para o projeto de um reator químico, com o estabelecimento das funções a serem executadas, resolver os problemas de processo, do rendimento e da pureza requeridos e a obtenção de um óxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ) com as condições desejadas de sinterização. Para conseguir tal objetivo, visou-se com esse processo à obtenção de um diuranato de amônio com as especificações que acompanhassem às dos produtos obtidos nas principais usinas internacionais, que apresentasse um rendimento de produção mais elevado do que o atualmente conseguido na CEQ e que fornecesse um  $\text{UO}_2$  cerâmico com características satisfatórias.

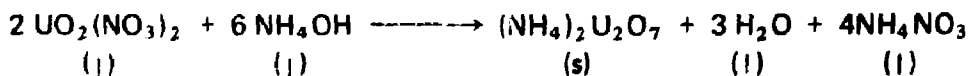
As soluções de nitrato de urânio usadas para a obtenção de diuranato de amônio aqui estudado são provenientes da unidade piloto de purificação por extração por solventes<sup>(2)</sup>.

A Figura 1 mostra, esquematicamente, as fases essenciais do processo utilizado na instalação piloto da CEQ do Instituto de Energia Atômica.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

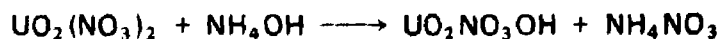
Vários mecanismos tentam explicar a formação do DUA a partir das soluções de nitrato de urânio. Vuilemey<sup>(5)</sup> apresenta a seguinte reação esquemática para explicar as fases de precipitação:

Reação global

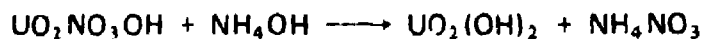


Etapas

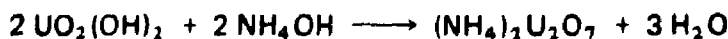
a) Formação de um nitrato básico de urânio



b) Precipitação do hidróxido de urânio



c) Formação do DUA



De acordo com Deptula<sup>(6)</sup>, a química do diuranato de amônio não tem sido suficientemente esclarecida como a dos uranatos de sódio e de potássio. A fórmula aproximada do DUA,  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  foi inicialmente comunicada por Arfversson<sup>(7)</sup>.

O DUA pode precipitar na forma de um sal hidratado, difícil de filtrar apresentando-se sob a forma de massa pastosa. Para conseguí-lo, de modo a sobrepujar esta dificuldade, torna-se necessário definir as condições de precipitação que assegurem uma característica de

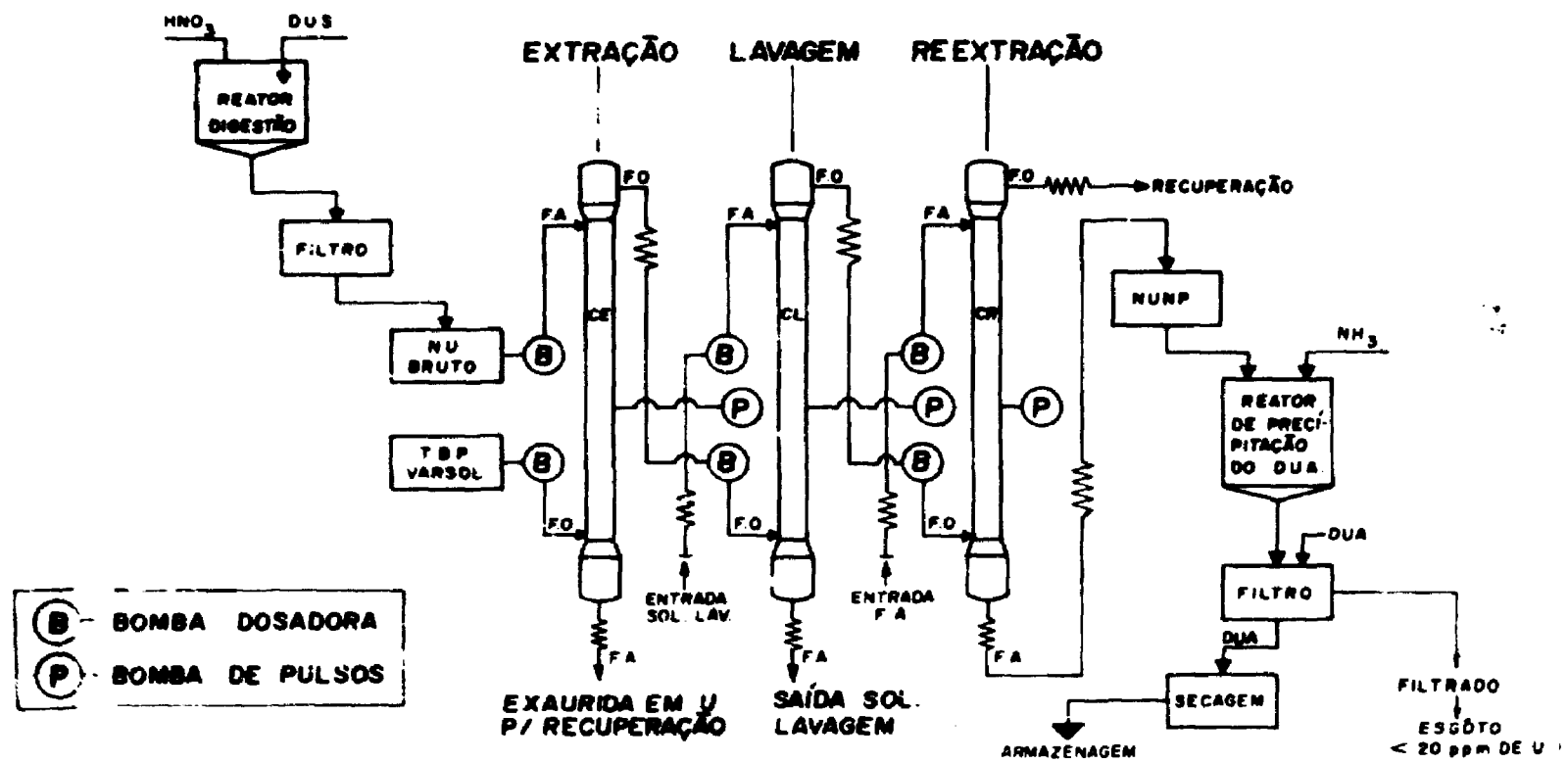


Figura I – Representação esquemática da instalação piloto de extração por solvente na CEQ

filtrabilidade satisfatória. A condição para se obter um DUA de boa filtrabilidade depende dos parâmetros envolvidos durante a precipitação, quer se trate de precipitação descontínua ou contínua (v.g. concentração dos reagentes, temperatura da precipitação, pH da precipitação e velocidade de adição dos reagentes).

Prepara-se o diuranato de amônio, geralmente, pela adição de hidróxido de amônio, amoníaco gasoso ou uréia à solução quente de nitrato de urânio. O urânio precipita por elevação do pH da solução, o precipitado mostrando uma coloração que vai do amarelo ao alaranjado e com uma composição estequiométrica mal definida<sup>(8,9)</sup>. O agente precipitante utilizado pode ser o hidróxido de amônio diluído<sup>(8,10,11,12,13)</sup>, ou concentrado<sup>(5,10,14,15,16)</sup>, amoníaco gasoso diluído com ar<sup>(17,18,19,20)</sup> ou não<sup>(19)</sup>; uma outra técnica usa a hidrólise da uréia.

A precipitação do DUA pode ser realizada de 2 maneiras: **Precipitação Descontínua**, em equipamento convencional (reator químico), do tipo batelada, onde são alimentadas as duas soluções (de nitrato de urânio e de hidróxido de amônio) ou a solução (nitrato de urânio) e o gás ( $\text{NH}_3$ ), com temperatura controlada, até a formação do diuranato de amônio após certo período de tempo.

**Precipitação Contínua**, feita por intermédio do bombeamento ininterrupto das soluções de nitrato de urânio (pré-aquecidas) e hidróxido de amônio diretamente dentro do tanque de precipitação, com agitação vigorosa para manter em suspensão o precipitado em formação. Recolhe-se o material transbordante em um segundo tanque de condicionamento onde o pH da suspensão é ajustado pela adição de um excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sob agitação, de onde, finalmente, é drenada para um filtro. O pH no recipiente de precipitação é medido continuamente e mantido no valor desejado, por intermédio do ajuste da vazão de alimentação da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Mantém-se constante<sup>(10,11,14)</sup> a concentração do nitrato de urânio na solução de alimentação. Normalmente, a precipitação contínua do DUA pode ser feita em um reator químico (1 estágio) ou em dois reatores (2 estágios) em série. A maneira de precipitação, às vezes descrita na literatura<sup>(10,11,14)</sup>, na realidade não corresponde a dois estágios verdadeiros.

Verifica-se, dos vários trabalhos consultados, que a influência do pH de precipitação do DUA pelo processo contínuo sobre a densidade final do dióxido de urânio (densidade teórica =  $10,96 \text{ g/cm}^3$ ) é decisiva. Quando se faz a precipitação do diuranato de amônio na faixa de pH 2,5-4,0, dele se produz um  $\text{UO}_2$  com densidade final que diminui com o aumento do pH; com pH entre 4 e 5, a densidade do  $\text{UO}_2$  passa por um valor mínimo de  $8 \text{ g/cm}^3$ ; entre 5 e 6,5, verifica-se um aumento brusco na densidade que se mantém, entretanto, independente do pH, quando este último ultrapassa o valor 7<sup>(8)</sup>. Da revisão bibliográfica citada foi possível concluir que atualmente, o método de precipitação contínua do DUA é o mais utilizado, o processo descontínuo tendo apenas um valor histórico<sup>(21)</sup>. Além disso, a precipitação contínua prescinde da adição de um excesso de hidróxido de amônio, o qual é necessário e imprescindível na obtenção do diuranato de amônio para a preparação de  $\text{UO}_2$  de grau cerâmico<sup>(22)</sup> elevado por processo descontínuo<sup>(8)</sup>.

Não foram feitos maiores comentários sobre a precipitação contínua do DUA com  $\text{NH}_3$ ,

(22) \* Apesar de a palavra "cerâmica" ter associação com o ramo da indústria que tem este nome, seu significado estendeu-se e agora inclui todos os corpos não metálicos, policristalinos ou amorfos, fabricados por compactação e aquecimento a uma temperatura suficientemente elevada para convertê-los em corpos densos sem que ocorra fusão

porque na consulta à literatura, encontrou-se apenas uma única citação de processo contínuo usando gás. Este é o processo utilizado em Malvesi na França<sup>(21)</sup>, onde o nitrato de urânio com 100 gU/l, pré-aquecido a 60°C é precipitado com grande excesso de amoníaco gasoso (sem diluição com ar), num estágio apenas, em contínuo. A suspensão de DUA contendo 0,4-0,5M de álcali livre, alimenta diretamente filtros contínuos rotativos. O precipitado não é lavado.

### 3. TRABALHO EXPERIMENTAL

Na parte experimental deste trabalho, foram preparadas cerca de 50 partidas de DUA, cada uma com aproximadamente 150 g. por processo contínuo com 1 e 2 estádios, usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{NH}_3$  para precipitar o urânio de uma solução de nitrato de urânio nuclearmente puro obtida na instalação piloto de purificação de urânio por extração por solventes com TBP-varsol em colunas pulsadas<sup>(2)</sup>. As variáveis estudadas neste trabalho foram a concentração das soluções de hidróxido de amônio; curva de precipitação de DUA com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sistema nitrato de urânio vazões das soluções de alimentação; temperatura de precipitação; pH de saída da suspensão de DUA e filtrabilidade do DUA formado.

#### 3.1 Concentração das Soluções de $\text{NH}_4\text{OH}$

Considerando-se os resultados obtidos por Curtis<sup>(11)</sup> que obteve DUA por processo contínuo utilizando solução de hidróxido de amônio diluído (2M) e aplicando-se os conhecimentos práticos adquiridos na CEQ, resolveu-se utilizar soluções diluídas de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Com este procedimento foram evitados, principalmente,

- entupimentos no ponto de alimentação (fundo do reator químico) da solução de hidróxido de amônio concentrado, provocados pela precipitação localizada de DUA.
- dificuldade no controle das vazões (vazão baixa devido ao pequeno volume útil dos reatores).
- filtrabilidade desfavorável do produto formado<sup>(14,16,23)</sup>.

Foram usadas duas soluções de hidróxido de amônio de concentrações diferentes para as precipitações em dois estádios, evitando-se, assim, que a capacidade do segundo reator fosse 3 a 4 vezes superior a do primeiro.

#### 3.2 Curvas de Precipitação do DUA com $\text{NH}_4\text{OH}$ : Sistema Nitrato de Urânio

Para se ter uma idéia do consumo de hidróxido de amônio durante as precipitações contínuas de DUA, decidiu-se fazer esta verificação por meio da titulação do nitrato de urânio em copo e de modo descontínuo, estabelecendo-se, assim, dados práticos para o cálculo de consumo, vazões de alimentação e dos tempos de residência nos reatores químicos.

Nesta operação, simulou-se uma precipitação em 2 estádios, porém de maneira descontínua. Em primeiro lugar adicionou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,26M sobre a solução de nitrato de urânio contida no copo, até que o pH da solução de nitrato atingiu o valor 2,8. Neste ponto, interrompeu-se a adição da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,26M e passou-se a adicionar solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2,46M até pH = 6. Os resultados desta titulação encontram-se na Figura 2; na Figura 3 a curva representa o mesmo tipo de titulação para um único estágio, usando-se uma solução de



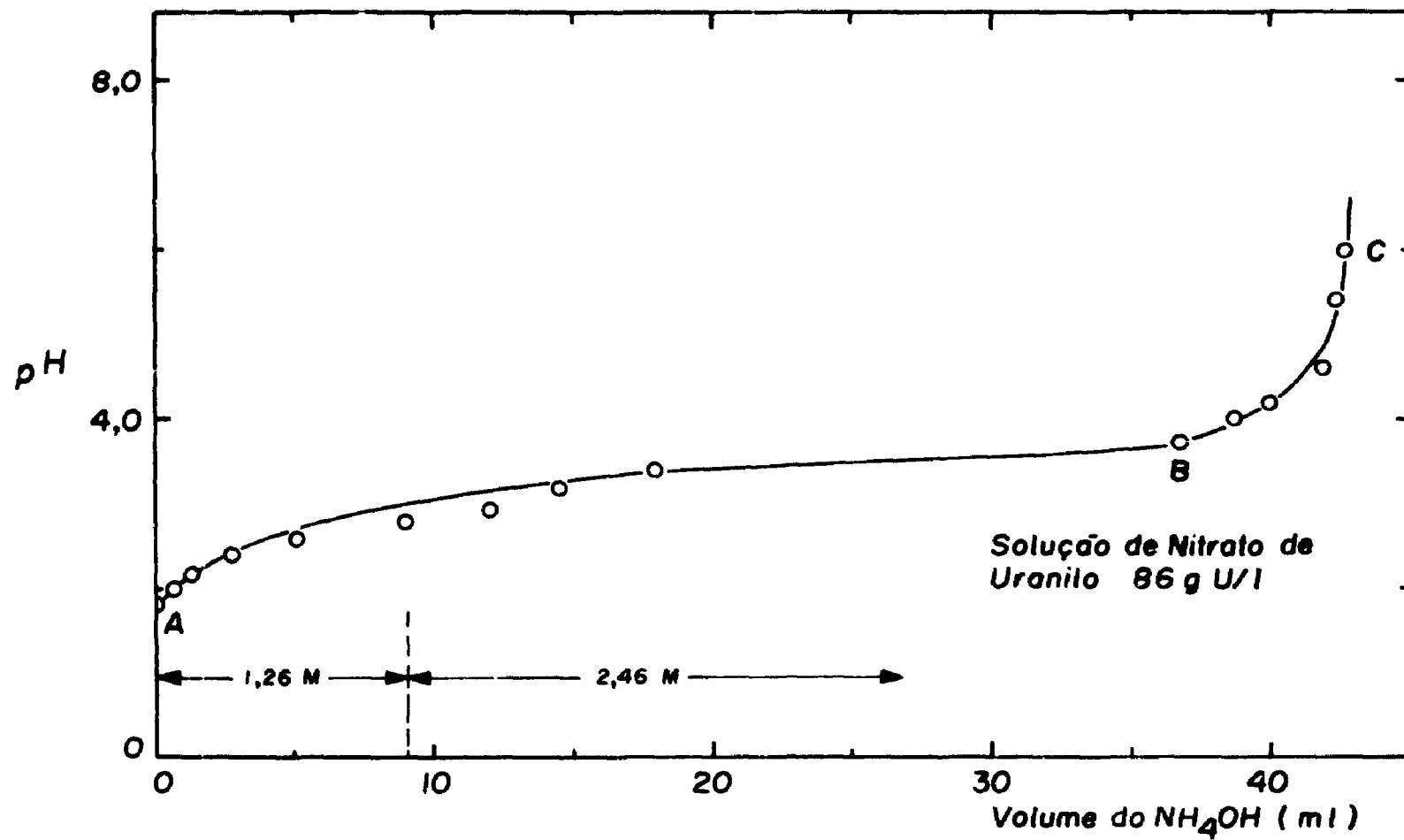


Figura 2 – Curva de titulação para o sistema nitrato de urânio –  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( 2 estádios)

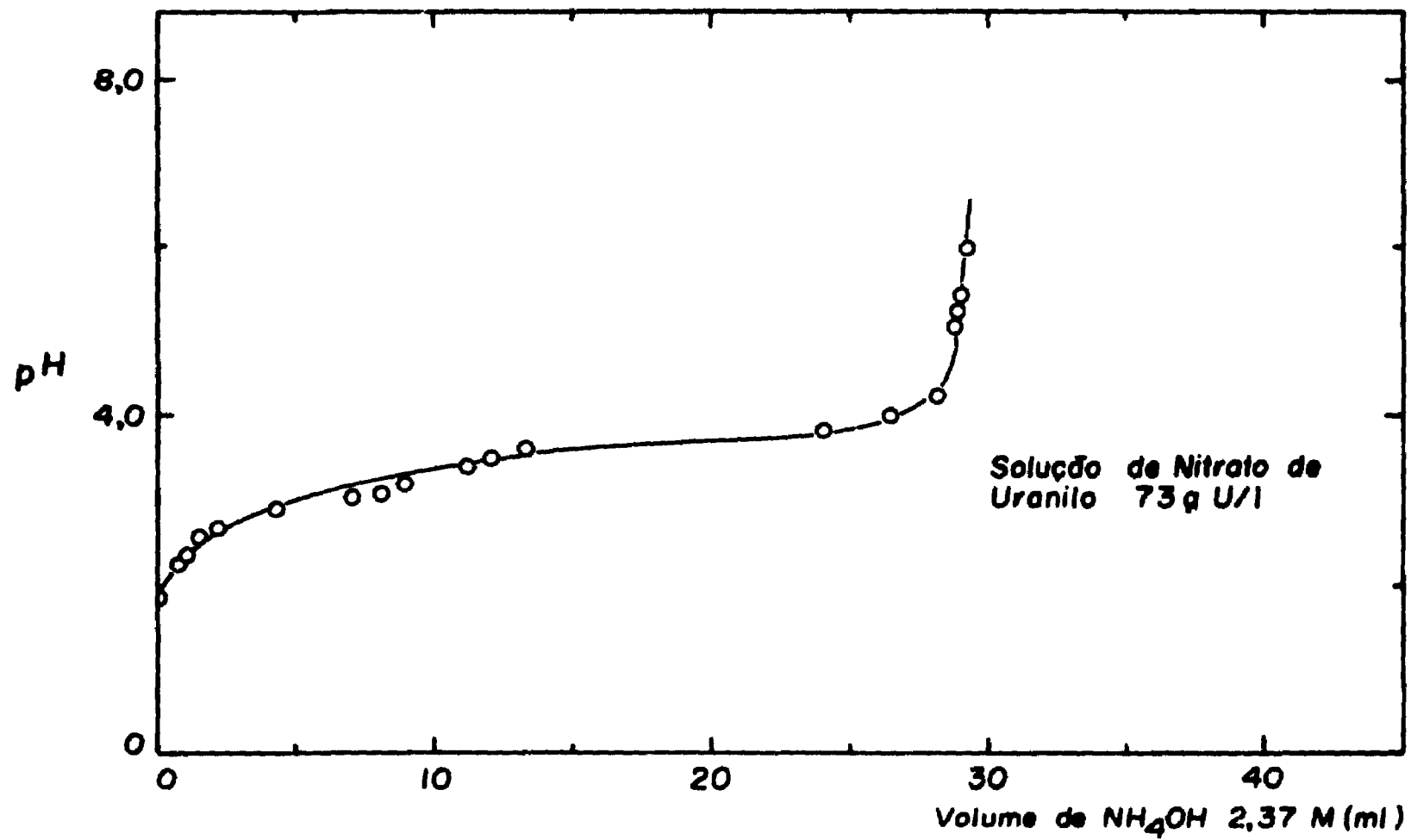


Figura 3 – Curva de titulação para o sistema nitrato de uranilo- $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 estágio)

$\text{NH}_4\text{OH}$  2,37M e elevando o pH da solução original de nitrato de urânio de 1,8 até 6. As titulações foram feitas em copo, com agitação constante, em temperatura ambiente e adição lenta de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

As curvas mostram a variação do pH com o volume de solução de hidróxido de amônio. Até  $\text{pH} = 2,5$ , o hidróxido de amônio adicionado é consumido na neutralização do ácido livre; em um pH aproximadamente de 4 verifica-se o início da precipitação do urânio e somente acima deste pH a precipitação é completa. Note-se que qualquer excesso de hidróxido de amônio a partir deste ponto unicamente eleva o pH para um valor superior a 6, resultando em dificuldades durante a filtração do DUA precipitado. Estas curvas estão de acordo com aquelas apresentadas por Curtis<sup>(11)</sup>.

### 3.3 Vazões de Alimentação dos Reatores Químicos

Obteve-se as vazões de alimentação do processo de precipitação aqui descrito, utilizando-se as curvas de titulação (Figuras 2 e 3), conseguindo-se os consumos de hidróxido de amônio em função do aumento de pH para um e dois estádios. Observe-se na Figura 4 uma representação esquemática para precipitação contínua em dois estádios no nível de laboratório, conforme o estudo efetuado até este ponto.

Mostra-se na Tabela I o resumo dos valores encontrados no cálculo das vazões de alimentação dos reatores, para um e dois estádios.

### 3.4 Temperatura de Precipitação do Diuranato de Amônio

Para a precipitação contínua do diuranato de amônio escolheu-se uma temperatura de  $60 \pm 5^\circ\text{C}$ . A escolha deste importante parâmetro experimental decorreu da consideração de vários fatores, começando pelo conhecimento prático do processo de precipitação, com o qual se está operando, nas unidades piloto de purificação de urânio em funcionamento na CEQ. Levou-se em consideração também a faixa de temperatura conveniente para a precipitação a ser colocada em prática nestas instalações piloto, bem como a filtração do DUA precipitado<sup>(14,23)</sup>. Finalmente, segundo o levantamento bibliográfico realizado na literatura especializada, as precipitações de DUA geralmente são feitas ao redor do ponto de  $60^\circ\text{C}$ <sup>(21)</sup>.

### 3.5 pH de Saída da Suspensão de DUA

Viu-se, anteriormente, que a influência do pH da suspensão de DUA sobre a densidade final do  $\text{UO}_2$  é decisiva. Procurou-se então estabelecer o pH mais conveniente para a precipitação contínua do DUA, realizando-se uma série de experiências com esse objetivo. Variou-se o pH de saída da suspensão, concluindo-se desta etapa que um pH superior a 6 acarretava sérios problemas de filtração. Tratou-se também de resolver as dificuldades encontradas para a medição contínua do pH. De acordo com Brill<sup>(21)</sup>, verifica-se a formação progressiva de uma camada superficial de uranato sobre os eletrodos indicadores. Numa instalação piloto este problema é contornado com relativa facilidade utilizando-se um eletrodo especial com limpeza automática por meio de ultrassom. Durante as precipitações realizadas, após ajustar devidamente as vazões, os eletrodos dos pHmetros eram retirados cada 5 minutos, alternadamente, e calibrados. Os melhores resultados, tanto para a precipitação em um estádio como para dois estádios, foram fornecidas com pH aproximadamente 6.

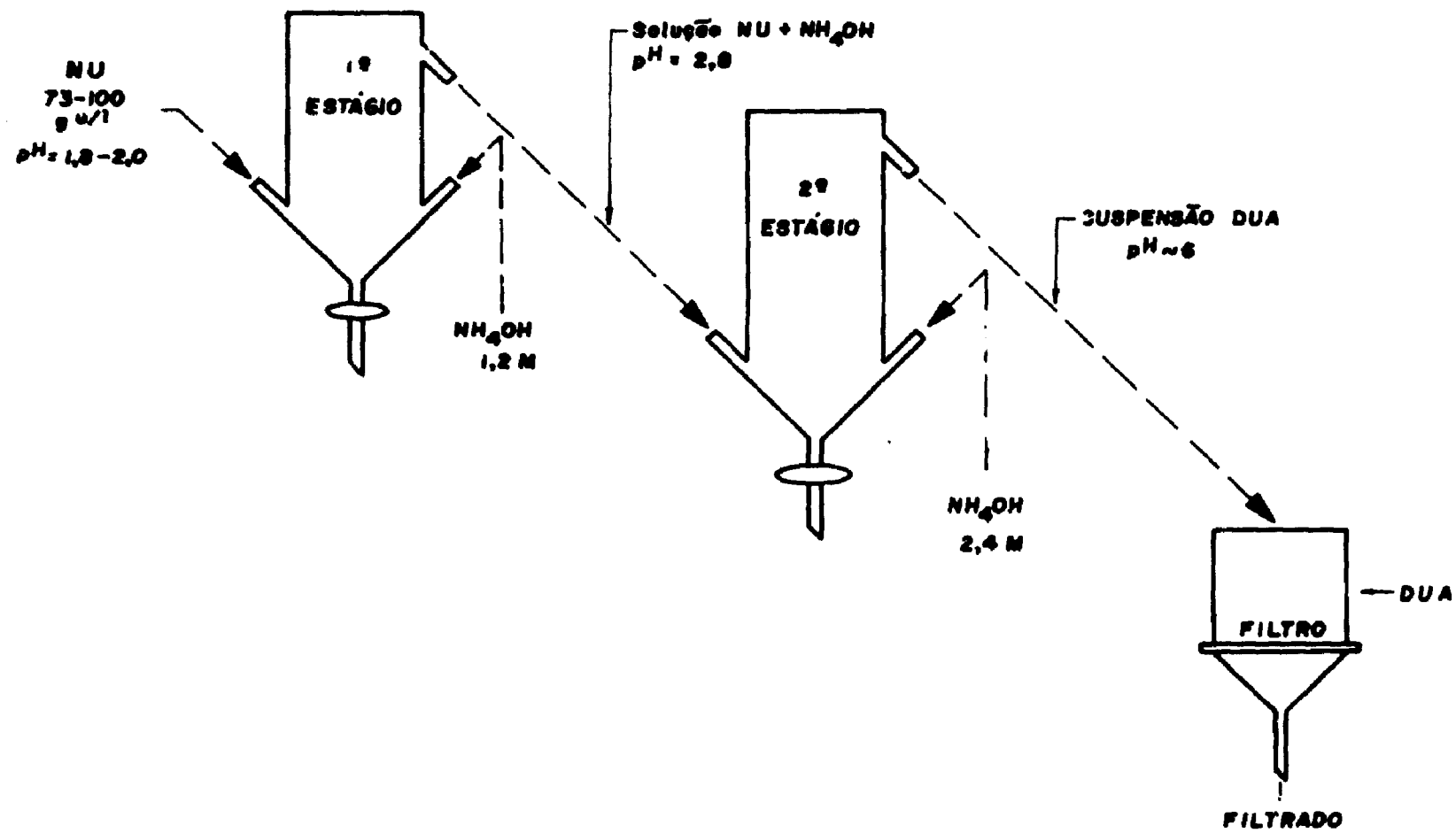


Figura 4 – Representação esquemática da precipitação cont inua de DUA em 2 estádios

TABELA I

Resumo dos valores calculados para a determinação das vazões de alimentação de soluções  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  nos reatores de precipitação de DUA

PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DE DIURANATO DE AMÔNIO			
DESIGNAÇÃO	DOIS ESTÁDIOS		UM ESTÁDIO
	1º estágio pH 1,8 - 2,8	2º estágio pH 2,8 0	pH 1,8 - 6,0
Volume útil do reator (ml)	450	680	680
Tempo de residência (min)	15	17,7	15
Vazão de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (ml/min)	27,5	—	35
Vazão de $\text{NH}_4\text{OH}$ (ml/min)	2,5	8,5	10,3
Vazão total no estágio (ml/min)	30	38,5	45,3
Vazão $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH}$ (ml/min)	—	30	—

### 3.6 Filtrabilidade do DUA Formado

Nas observações feitas anteriormente com relação à filtrabilidade do DUA precipitado de modo contínuo, verificou-se que o único fator que influiu de forma apreciável sobre este parâmetro era o pH da precipitação e este fato foi confirmado experimentalmente como decorrência óbvia das experiências concluídas. No capítulo referente aos Resultados e Discussão deste trabalho, poderá ser observado alguns resultados comparativos das Taxas de Filtração (F) (peso relativo do produto filtrado por unidade de tempo kg U/h) obtidos durante as experiências mais significativas.

### 3.7 Procedimento e Equipamento

A precipitação do diuranato de amônio foi obtida de três formas diferentes, a saber:

- Operação em dois estádios. Agente precipitante: soluções de hidróxido de amônio.
- Operação em um estágio. Agente precipitante: solução de hidróxido de amônio.
- Operação em um estágio. Agente precipitante:  $\text{NH}_3$  gasoso.

#### 3.7.1 Precipitação em dois estádios. Agente precipitante: solução de $\text{NH}_4\text{OH}$ (experiência padrão)

Solução de NU puro: pH = 1,8-2,0, concentração 86 gU/l. Colocou-se a solução no

reservatório de nitrato de urânio (2 - Figura 5); a seguir foi aquecida por intermédio do thermomix 3 e a água de aquecimento 1 até aproximadamente 80°C. Adicionou-se água desionizada aquecida a 80°C nos reatores 11 e 15 numa quantidade suficiente para sensibilizar os pHmetros 20 e os termômetros 10 e 14. Ligaram-se os motores com agitadores 6 e 9, regulando-se as velocidades de agitação nos dois reatores por meio dos reguladores de velocidade 7 e 19. Neste ponto, os pHmetros foram calibrados, após o que se iniciou a operação, admitindo-se nitrato de urânio 2 e solução de hidróxido de amônio 1,2M 4 na parte inferior do primeiro reator. As vazões foram ajustadas com o auxílio dos medidores de vazão 8. Decorrido um tempo de residência de 15 minutos, a solução resultante  $UO_2(NO_3)_2-NH_4OH$  com  $pH = 2,8$  passou a fluir continuamente do primeiro para o segundo reator, caindo por gravidade diretamente no fundo do segundo reator. Neste instante foi aberta a alimentação do hidróxido de amônio 2,4M, 5 continuando-se a operação no segundo reator. A precipitação propriamente dita do DUA verifica-se neste segundo reator, onde após um certo tempo de residência de aproximadamente 18 minutos, a suspensão de DUA com  $pH$  ao redor de 6 saiu do reator, caindo diretamente em um filtro de aço inoxidável provido de lona, e adaptado sobre um kitasato ligado a vácuo 16 e 17, onde ele é filtrado. Em seguida efetuou-se a lavagem do precipitado com uma solução de  $NH_4OH$  0,05M para assegurar que a mistura de solução de lavagem e o filtrado tenha um  $pH$  maior do que 7<sup>(11)</sup>.

Conseguiu-se a manutenção das temperaturas de precipitação nos reatores por meio de lâmpadas infravermelhas 12 e 18 e refletores de alumínio 13 como pode ser observado na Figura 5, compensando-se assim, a perda de calor pelo meio ambiente. Os tempos de residência foram controlados, utilizando-se dois cronômetros. Evitaram-se também possíveis desconroles nos medidores de  $pH$ , efetuando-se calibrações sucessivas, realizadas alternadamente, cada 3-5 minutos, durante todo o decorrer da precipitação.

### **3.7.2 Precipitação em um Estádio. Agente Precipitante: Solução de $NH_4OH$**

Realizou-se de forma similar à descrita no item anterior para precipitação em dois estádios, com as alterações a saber; apenas um reator químico; usou-se solução de concentração única fixada em  $NH_4OH$  2,4M e o  $pH$  da solução de nitrato de urânio foi elevado durante a precipitação, de 1,8–2,0 até aproximadamente 6,0. O equipamento pode ser visto na Figura 6.

### **3.7.3 Precipitação em um Estádio. Agente Precipitante: $NH_3$ gasoso (Figura 7)**

Realizou-se de maneira análoga ao procedimento anterior, a única modificação sendo o agente precipitante, que no caso é o  $NH_3$  gasoso. O gás passa, com velocidade controlada, num frasco lavador 13 (glicerina) e seu fluxo é medido no tubo manométrico 15, sendo admitida em seguida na parte inferior do reator de precipitação 7.

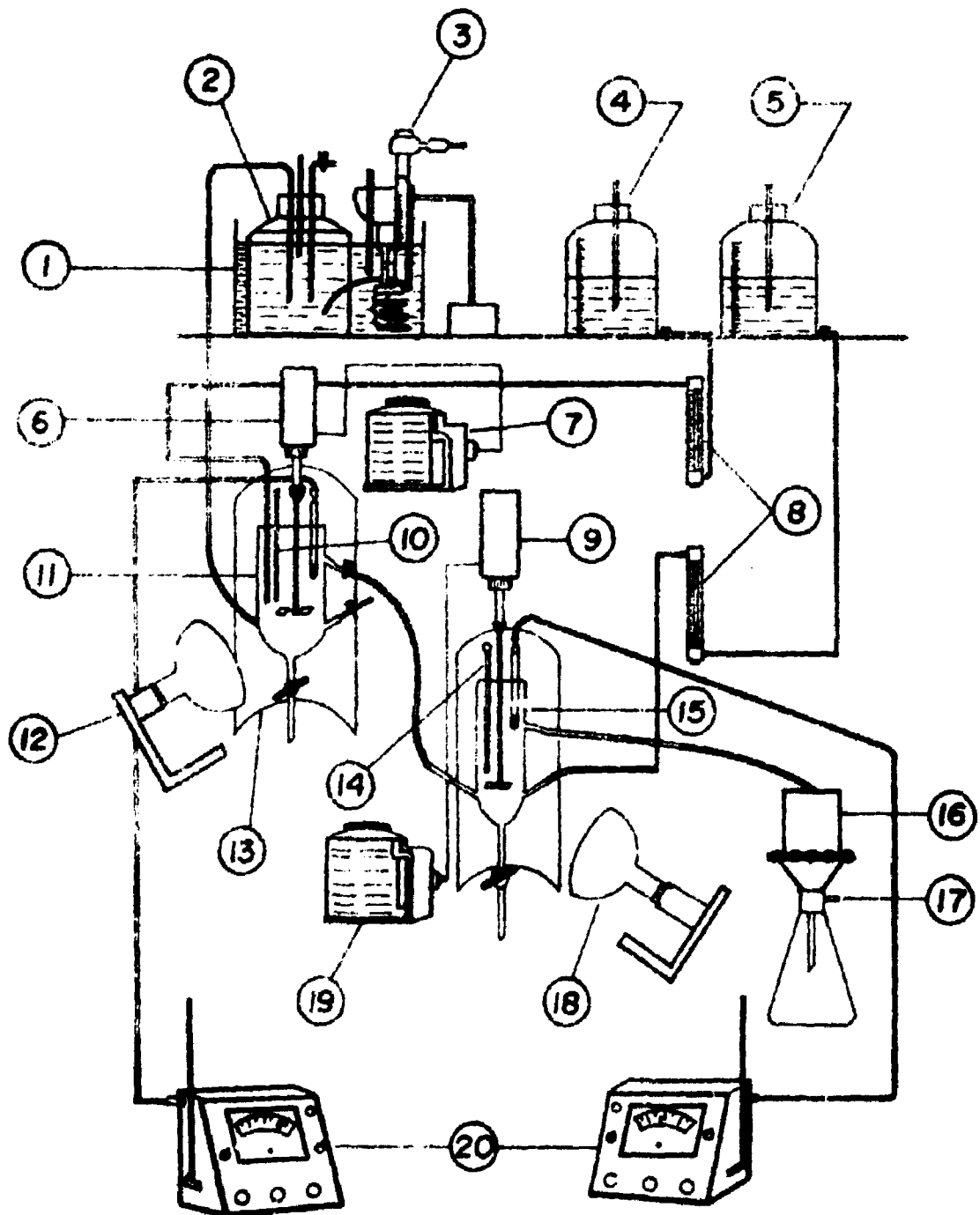


Figura 5 – Equipamento utilizado na precipitação contínua do DUA em 2 estádios com  $\text{NH}_4\text{OH}$

**Figura 5 - Discriminação**

- 1** água de aquecimento
- 2** reservatório de nitrato de urânio
- 3** thermomix
- 4** reservatório de hidróxido de amônio ( $A_1$ )
- 5** reservatório de hidróxido de amônio ( $A_2$ )
- 6** motor com agitador
- 7** regulador de velocidade
- 8** medidores de vazão
- 9** motor com agitador
- 10** termômetro
- 11** reator químico ( $R_1$ )
- 12** lâmpada infravermelha
- 13** refletor de alumínio
- 14** termômetro
- 15** reator químico ( $R_2$ )
- 16** filtro
- 17** vácuo
- 18** lâmpada infravermelha
- 19** regulador de velocidade
- 20** pHmetros



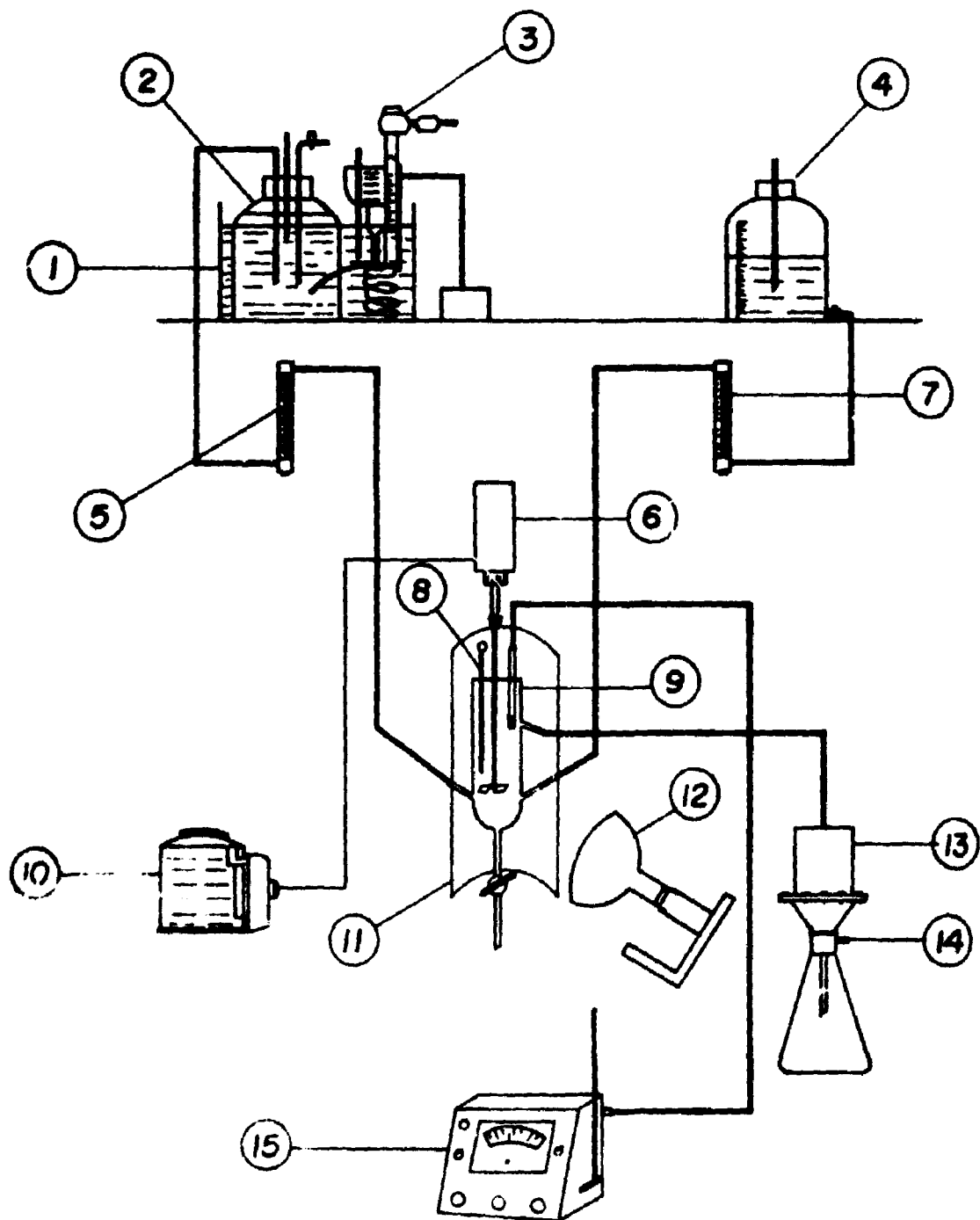


Figura 6 – Equipamento utilizado na precipitação contnua do DUA em um estágio com  $\text{NH}_4\text{OH}$

**Figura 6 - Discriminação**

- 1** água de aquecimento
- 2** reservatório de nitrato de urânio
- 3** thermomix
- 4** reservatório de hidróxido de amônio (A<sub>3</sub>)
- 5** medidor de vazão
- 6** motor com agitador
- 7** medidor de vazão
- 8** termômetro
- 9** reator químico (R<sub>3</sub>)
- 10** regulador de velocidade
- 11** refletor de alumínio
- 12** lâmpada infravermelha
- 13** filtro
- 14** vácuo
- 15** pHmetro

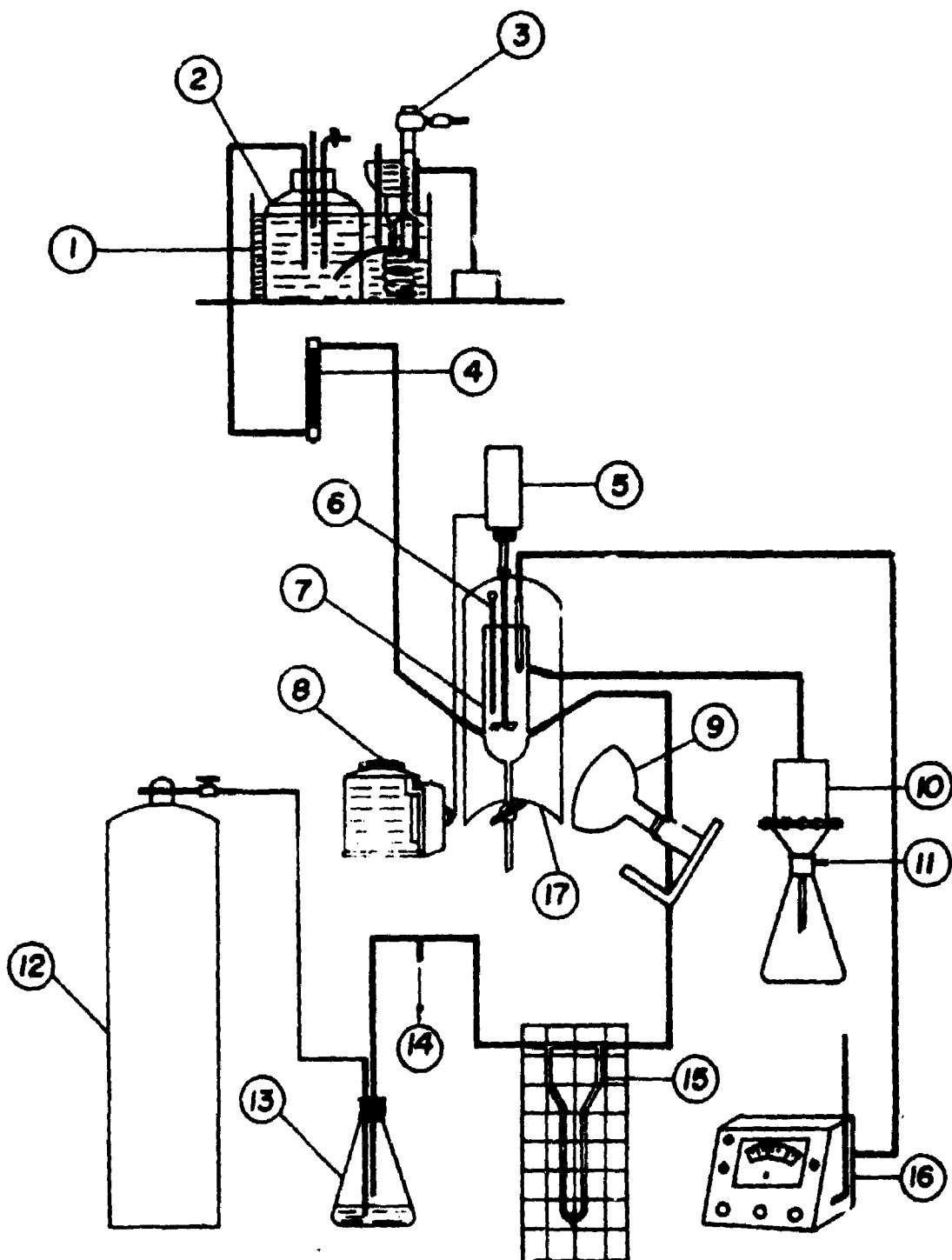


Figura 7 - Equipamento utilizado na precipitação contnua do DUA em um estádio com  $NH_3$

**Figura 7 - Discriminação**

- 1** água de aquecimento
- 2** reservatório de nitrato de urânio
- 3** thermomix
- 4** medidor de vazão
- 5** motor com agitador
- 6** termômetro
- 7** reator químico ( $R_4$ )
- 8** regulador de velocidade
- 9** lâmpada infravermelha
- 10** filtro
- 11** vácuo
- 12** cilindro de  $NH_3$  (liquefeito)
- 13** frasco lavador com glicerina
- 14** aliviador de pressão do gás
- 15** tubo manométrico em "U"
- 16** pHmetro
- 17** refletor de alumínio

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como foi visto, a técnica de experimentação programada e utilizada neste estudo, consistiu em três etapas principais: precipitação em dois estádios com soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , precipitação em um estádio com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e precipitação em um estádio com solução de  $\text{NH}_3$ , efetuadas por meio de uma série de experiências para coleta de dados.

Na primeira fase das investigações, procurou-se observar a influência das variáveis do processo (concentração das soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , concentração de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , pH de saída da suspensão de DUA), sobre as variáveis de resposta (taxa de filtração, densidade batida, tamanho médio de partículas e superfície específica do DUA obtido). Nesta fase decidiu-se o emprego de soluções diluídas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para a precipitação contínua em dois estádios, pois a sua utilização favorece as condições de filtração da suspensão.

A segunda fase caracterizou-se pela realização da precipitação em um único estádio, utilizando-se solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Os resultados alcançados são suficientemente bons para se concluir que a eliminação de um reator químico veio facilitar a operação, principalmente na parte de controle do processo (temperatura e pH).

Finalmente, na última etapa, usando ainda um só reator químico, efetuou-se a precipitação com  $\text{NH}_3$  gasoso, em virtude dele ser de mais fácil controle e não exigir equipamento adicional para a preparação do agente precipitante, como é o caso da precipitação com solução de hidróxido de amônio. A única referência a processo contínuo usando gás é a de Malvesi na França<sup>(21)</sup>. Pelas facilidades acima, e pelos bons resultados conseguidos em escala de laboratório, decidiu-se também a sua utilização na unidade piloto de purificação de urânio e produção de DUA na CEQ.

Realizadas as diversas fases de experimentação, procedeu-se à separação de seis amostras significativas das experiências executadas, as quais foram enviadas aos laboratórios de Química Analítica e Espectrografia da CEQ e a Coordenadoria de Metalurgia Nuclear (CMN) do Instituto de Energia Atômica para as determinações químicas e ensaios de caracterização do DUA, a saber: o conteúdo de urânio, o teor de  $\text{NH}_3$ , a umidade e os elementos traços (Fe, P, Si, Mo, B); a densidade solta, a densidade batida e a limite; o diâmetro médio de partículas e a superfície específica.

##### 4.1 Condições de Precipitação do DUA

A Tabela II mostra as condições de precipitação contínua dos diuranatos obtidos neste trabalho. As experiências nela incluídas são consideradas como as mais significativas e adequadas para a apresentação das variáveis em consideração.

Um exame dos dados apresentados permite observar:

- a) A temperatura mais elevada para a precipitação verificou-se com o agente precipitante gasoso ( $\text{NH}_3$ ). Esta elevação de temperatura deve-se ao fato da reação de precipitação do diuranato de amônio ser exotérmica e como com o  $\text{NH}_3$ , o aumento de volume é diminuto, a elevação de temperatura é mais pronunciada. Este

fato é importante e deve ser considerado nos casos de precipitação de DUA com rigoroso controle de temperatura.

- b) As diferenças observadas nos tempos de residência foram provocadas pelos contínuos ajustes de vazão em função do pH durante a precipitação. Observou-se o máximo de cuidado na manutenção da faixa de pH escolhida, a qual foi controlada por intermédio de calibrações constantes dos dois pHmetros.
- c) A vazão indicada na Tabela é a soma das vazões das soluções de nitrato de urânio e de hidróxido de amônio. No caso da precipitação com  $\text{NH}_3$  (DUAA-20), considerou-se apenas o volume de nitrato de urânio. As vazões foram obtidas dividindo-se o volume útil dos reatores pelo seu tempo de residência. Com este procedimento, visou-se a eliminar as distorções pelos reajustes de vazão verificados durante o decorrer das experiências. Tal fato não ocorrerá em uma instalação piloto, onde as vazões serão controladas por meio de instrumentação apropriada.

#### 4.2 Densidade do DUA

A Tabela III apresenta alguns resultados significativos das diversas determinações das densidades do DUA preparadas durante a realização da parte experimental deste trabalho. Para comparação dos resultados foi incluída uma amostra de diuranato de amônio produzido pelo processo descontínuo na usina piloto (DUAN) em operação na CEQ.

Esta Tabela mostra que todas as densidades dos diuranatos obtidos estão dentro da faixa estabelecida pela literatura<sup>(8)</sup>, que é de  $<1,0-1,4 \text{ g/cm}^3$ , inclusive o DUAN-15. Este último apresenta-se com densidade inferior aos outros relacionados. Por outro lado, pelos resultados colhidos, verifica-se para todas as experiências uma densidade batida inferior a  $1,4 \text{ g/cm}^3$ , o que está de acordo com o trabalho de Bourns e Watson<sup>(2,3)</sup>. Observe-se também, considerando apenas o intervalo de densidades recomendado pela literatura, que a precipitação pode ser efetuada em um ou dois estádios, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NH}_3$ , pois os resultados são aproximadamente iguais. Entretanto, um DUA a ser usado para a preparação de  $\text{UO}_2$  de grau cerâmico tem outras exigências. Além dessas considerações, o fator economia (tempo, volume de soluções, capacidade do reator) conduziu à recomendação da técnica do DUA usando um só reator e  $\text{NH}_3$  como agente precipitante.

#### 4.3 Taxa de Filtração

A Tabela IV mostra os resultados da taxa de filtração para a precipitação em um estágio e dois estádios com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{NH}_3$ , foram satisfatórias. A experiência em um estágio efetuada com a adição de EDTA (DUAA-17) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  não apresentou resultado satisfatório com relação à taxa de filtração como pode ser visto na Tabela IV e não promoveu descontaminação adicional do produto final. Verificou-se também nesta última experiência que a suspensão final se apresentou com um aspecto gelatinoso o que tornou a filtração impraticável. A taxa de filtração para o DUA precipitado em um estágio com  $\text{NH}_3$  gasoso, ainda é satisfatória, apesar de ser mais baixa do que as apresentadas nas precipitações com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , pois o valor desta taxa é proporcional à área de filtração do filtro empregado.

A taxa de filtração está intimamente ligado ao pH utilizado durante a precipitação. Tal fato ficou demonstrado no decorrer de algumas experiências, onde se tentou elevar o pH da

TABELA II

Condições de Precipitação Contínua do Diuranato de Amônio em um e dois reatores, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{NH}_3$

EXPERIÊNCIA	NU Conc. de U (g U/l)	Temperatura Média (°C)		pH de saída		Tempo de Residência (min)		Vazão Total (ml/min)	
		1º reator	2º reator	1º reator	2º reator	1º reator	2º reator	1º reator	2º reator
	um estágio $\text{NH}_4\text{OH}$ 2,48 M								
DUAA-13	86	—	62	—	5,5-6,0	—	9,0	—	75,5
DUAA-15	86	—	59	—	5,5-6,5	—	9,5	—	71,5
DUAA-17	93	—	57	—	5,5-6,0	—	10,0	—	68,0
	dois estádios $\text{NH}_4\text{OH}$ 1,40 e 2,60 M								
DUAA-11	86	60	60	2,5	5,5-6,0	11,5	18,0	39,0	38,0
DUAA-12	86	60	60	2,5	5,5-6,5	9,0	10,5	50,0	65,0
	um estágio com $\text{NH}_3$								
DUAA-20	93	—	65	—	5,5-6,0	—	12,0	—	56,5*

\* Considerou-se apenas a vazão de nitrato de urânio.

TABELA III

Densidades batidas de algumas amostras do DUA  
obtido por precipitação contínua.

AMOSTRAS	AGENTE PRECIPITANTE	DENSIDADE BATIDA g/cm <sup>3</sup> (*)
DUAA-13 DUAA-15 DUAA-17	um estádio, NH <sub>4</sub> OH (M) 2,48 2,48 2,48	0,80 0,86 1,03
DUAA-11 DUAA-12	dois estádios, NH <sub>4</sub> OH (M) 1,40 e 2,60 1,40 e 2,60	0,97 0,78
DUAA-20	um estádio, com NH <sub>3</sub> -	1,03
DUAN-15	um estádio, Piloto CEQ batelada NH <sub>3</sub> -	0,77

\* Resultados fornecidos pela CMN.



precipitação para 6,5 - 7,0 até 7,5. Neste caso, os resultados das taxas de filtração foram insatisfatórios. A precipitação contínua do DUA pode ser perfeitamente realizada com pH 5, conforme o trabalho de Curtis<sup>(11)</sup>, entretanto por motivos de segurança (urânio residual no filtrado acima de 20 mg/l), as precipitações foram realizadas no intervalo de pH 5,5-6,5, obtendo-se resultados satisfatórios na filtração (Tabela IV).

#### 4.4 Análise Química Característica do DUA obtido por Precipitação Contínua

A Tabela V mostra os resultados da análise química efetuada em algumas amostras significativas das experiências realizadas e ainda a análise do padrão comparativo (DUAN-15). Estes resultados foram fornecidos pelo Laboratório Analítico da Coordenadoria de Engenharia Química.

A precipitação contínua em todos os casos, com exceção da precipitação em que foi utilizado EDTA (DUAA-17), forneceu um diuranato com características aceitáveis. Nesta última experiência citada, verificou-se também a passagem de urânio para o filtrado.

TABELA IV

Taxas de Filtração para alguns DUA obtidos por precipitação contínua

EXPERIÊNCIA	pH DA PRECIPITAÇÃO	TAXA DE FILTRAÇÃO (F) (kg U/h)
	um estágio $\text{NH}_4\text{OH}$ <u>2,48 M</u>	
DUAA-13	5,5-6,0	3,40
DUAA-15	5,5-6,5	1,45
DUAA-17	5,5-6,0	0,17
	dois estágios $\text{NH}_4\text{OH}$ <u>1,40 e 2,60 M</u>	
DUAA-11	5,5-6,0	3,76
DUAA-12	5,5-6,5	1,94
	um estágio $\text{NH}_3$	
DUAA-20	5,5-6,0	0,97

TABELA V

Análise Química de algumas amostras de DUA

AMOSTRA	U (%)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (%)	P/U (ppm)	Mo/U (ppm)	Fe/U (ppm)	B/U (ppm)	Si/U (ppm)	U no filtrado (ppm)
	um estágio NH <sub>4</sub> OH 2,48 M							
DUAA-13	74,16	87,51	28,0	2,0	11,0	0,1	30,0	19,0
DUAA-15	73,94	87,25	33,0	2,0	26,0	0,4	33,0	12,0
DUAA-17	72,21	85,21	14,0	1,0	35,0	0,9	30,0	114,0
	dois estágios NH <sub>4</sub> OH 1,40 e 2,60 M							
DUAA-11	74,66	88,10	19,0	0,3	14,0	1,7	23,0	9,0
DUAA-12	73,11	86,27	30,0	1,0	16,0	0,9	27,0	0,5
	um estágio NH <sub>3</sub>							
DUAA-20	72,95	86,09	30,0	aus.	7,0	0,6	35,0	9,0
	descontínuo NH <sub>3</sub> piloto CEQ							
DUAN-15	67,95	80,19	5,0	aus.	aus.	aus.	64,0	9,0

## 4.5 Diâmetro das Partículas e Superfície Específica do DUA

TABELA VI

Diâmetro médio de partículas e superfície específica de algumas amostras de DUA obtidas por precipitação contínua

EXPERIÊNCIA	DIÂMETRO MÉDIO ( $\mu$ ) (*)	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA ( $m^2/g$ ) (*)
	um estágio $NH_4 OH$ <u>2,48 M</u>	
DUAA-13	0,93	4,34
DUAA-15	1,10	3,54
	dois estágios $NH_4 OH$ <u>1,40 e 2,60 M</u>	
DUAA-11	1,20	4,46
DUAA-12	1,06	5,48
	um estágio $NH_3$	
DUAA-20	1,24	4,74
	um estágio, Piloto DEQ	
DUAN-15	0,72	6,04

(\*) Resultados fornecidos pela CMN

## 5. APLICAÇÃO EM ESCALA PILOTO

O objetivo principal deste trabalho foi procurar um método de precipitação contínua de diuranato de amônio, para substituir o processo em uso na unidade piloto de purificação de urânio na CEQ, onde o DUA é obtido de maneira descontínua (batelada) por precipitação direta do nitrato de urânio nuclearmente puro por injeção de  $\text{NH}_3$ . Embora o DUA obtido nesta piloto, por processo descontínuo, seja de boa qualidade, outros fatores devem ser considerados. Entre eles, o de maior importância é que o equipamento de precipitação, por ser descontínuo, não tem capacidade suficiente para acompanhar a produção de nitrato de urânio que sai na terceira coluna (reextração). A instalação de uma unidade de precipitação contínua viria solucionar este problema.

Os resultados obtidos neste estudo de precipitação contínua de DUA, como vimos, são suficientemente bons, e baseados neles, foi projetada e construída uma instalação contínua. Os dados coletados permitiram calcular, construir e colocar em operação um reator de precipitação contínua para a obtenção de DUA a partir de nitrato de urânio e gás  $\text{NH}_3$ .

Os cálculos efetuados no projeto foram baseados numa vazão horária de nitrato de urânio nuclearmente puro de 60 l/h proveniente da terceira coluna de reextração da unidade piloto de extração por solventes, dando uma produção horária de aproximadamente 5,4 kg de urânio precipitado na forma de diuranato de amônio. O reator em questão foi dimensionado e projetado de forma a ser utilizado para precipitação contínua de DUA com  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A alimentação do reator poderá ser feita diretamente da saída da coluna de reextração da unidade piloto de extração por solventes ou por intermédio de um tanque de espera.

A Fig 8 mostra os detalhes do reator projetado para a referida precipitação em escala piloto.

### 5.1 Processo de Precipitação Contínua do DUA - Agente Precipitante $\text{NH}_3$ - Escala Piloto

A técnica recomendada é a seguinte:

Como pode ser observado na Figura 9, parte-se de uma solução de nitrato de urânio nuclearmente puro (pH 1,8 - 2,0 e 73 - 100 g U/l), proveniente da saída da coluna de reextração (60 l/h) 1, a qual passa pelo decantador 2, caindo diretamente no tanque 3. O nitrato de urânio é então enviado ao tanque de espera 4, por intermédio da bomba B. Adiciona-se água desionizada em quantidade suficiente para sensibilizar o pHmetro 6 e a extremidade perfurada do tubo de gás 7 no reator 5. Inicia-se a operação aquecendo-se o reator até 55-60°C, pela admissão de vapor 8. A seguir, procede-se a alimentação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  no reator. As vazões são controladas por medidores de vazão M. Decorrido um tempo de residência de 15 minutos, a suspensão de DUA com pH 6,0 passa a fluir pela saída do reator, caindo por gravidade, diretamente no filtro de aço inoxidável 10, onde é submetida a filtração contínua. Esgotada a capacidade do filtro ou o estoque do tanque de espera, a operação é interrompida. Se a interrupção for breve, o material poderá ficar no reator, caso contrário deverá ser descarregado no filtro. O filtrado (solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) é lançado no esgoto. Lava-se o precipitado existente no filtro com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,05M, proveniente do depósito 11. Retira-se o DUA do filtro, enviando-se para outro local da instalação piloto, onde proceder-se-á a secagem.

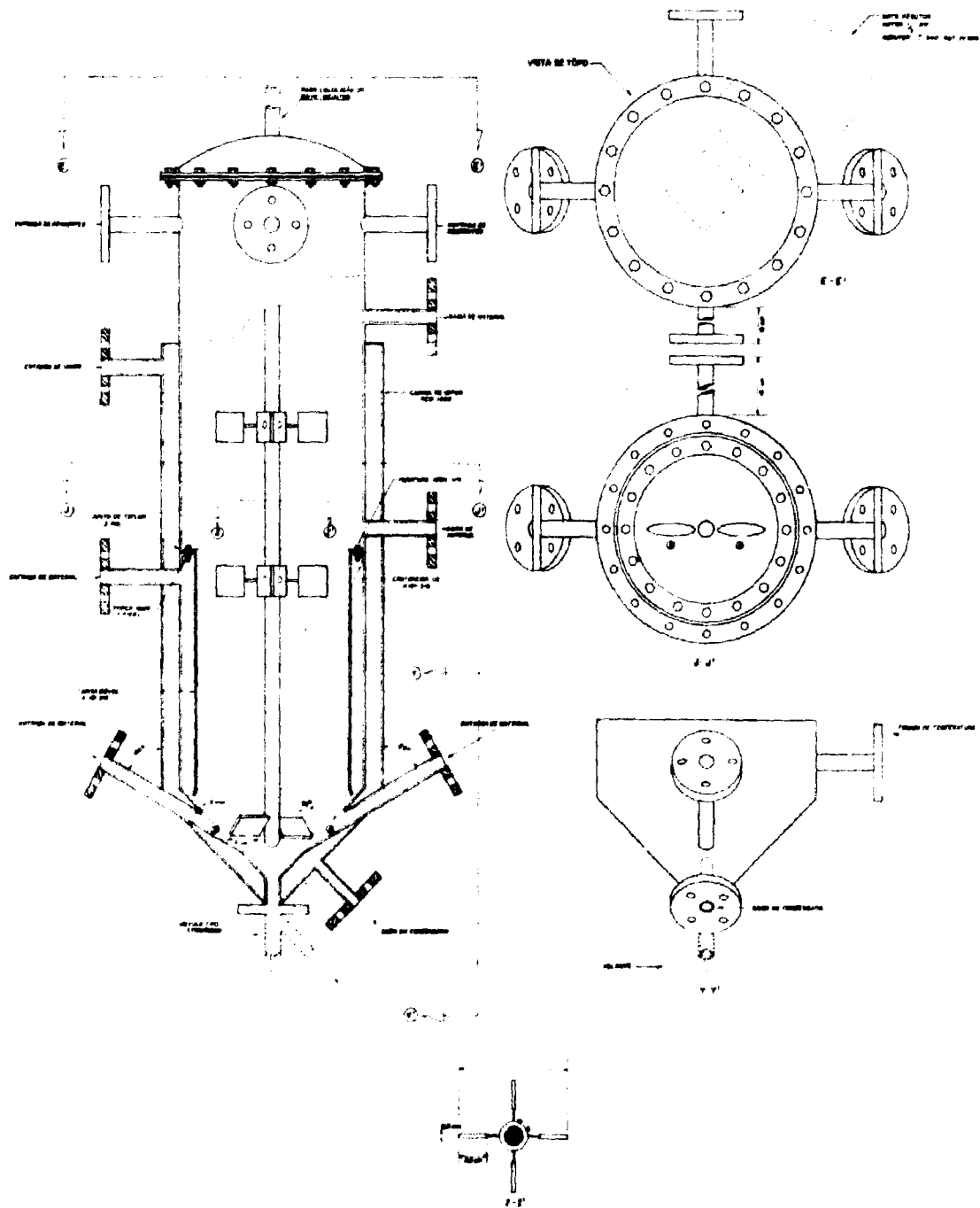


Figura 8 - Reator químico para a precipitação contínua de DUA em escala piloto na CEQ

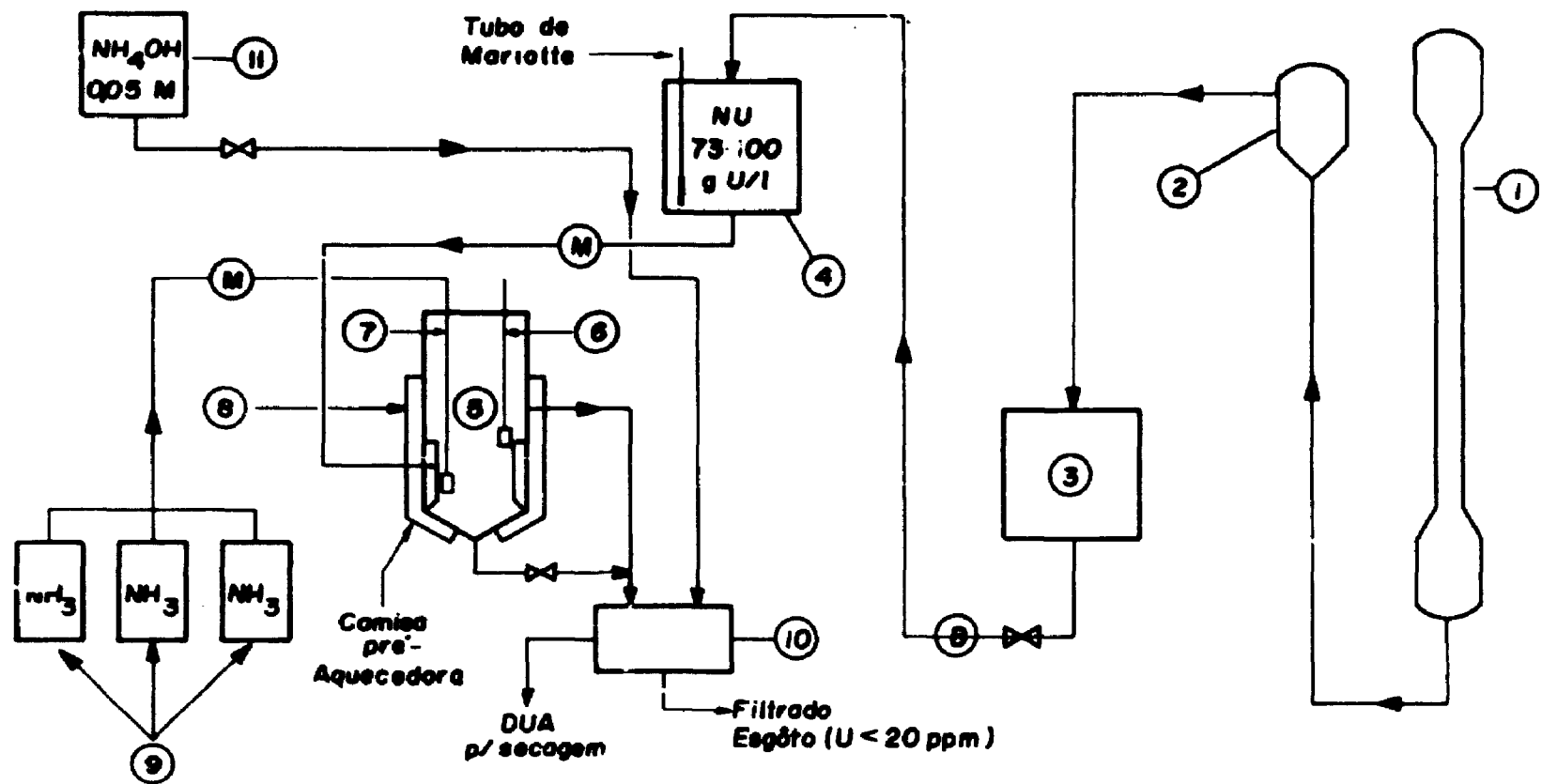


Figura 9 – Representação esquemática de precipitação contínua de DUA na instalação piloto da CEQ

A figura 10 representa o fluxograma da técnica proposta para a precipitação do diuranato de amônio usando  $\text{NH}_3$  gasoso, de acordo com o estudo efetuado neste trabalho. O fluxograma inclui ainda a alternativa de precipitação do DUA usando-se soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante, para o que o reator também se presta.

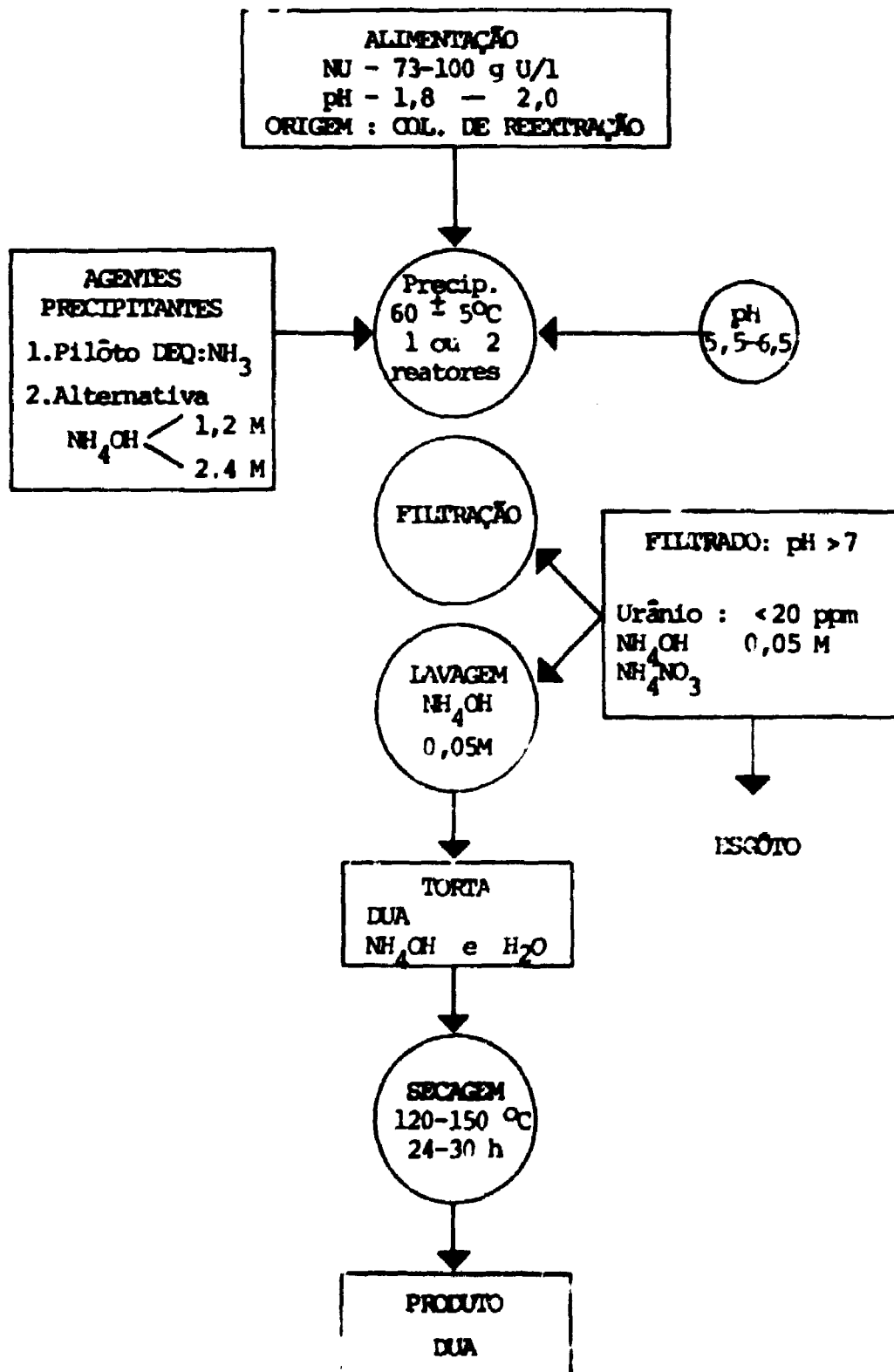


Figura 10 – Fluxograma da precipitação contínua do DUA em escala piloto

## 6. CONCLUSÕES

1. O estudo da precipitação contínua do DUA, a partir das soluções de nitrato de urânio nuclearmente puro, provenientes da coluna de reextração da unidade piloto de purificação de urânio por extração por solventes da CEQ, e apresentado neste trabalho, mostrou que a referida precipitação pode ser realizada:

- Em um estágio com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2,4M ou  $\text{NH}_3$  gasoso.
- Em dois estádios com soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,2 e 2,4M, respectivamente, em cada estágio.
- Com resultados análogos para os dois tipos de agente precipitante.

2. As melhores condições de precipitação foram as seguintes:

- concentração da solução de nitrato de urânio 73-100 gU/l
- limites de temperatura  $60 \pm 5^\circ\text{C}$
- pH de saída da suspensão 5,5-6,5

3. O diuranato de amônio produzido, designado DUAA, apresenta características físicas semelhantes ao sal de igual composição e pureza, produzido normalmente na CEQ por processo batelada, designado DUAN, particularmente no que diz respeito às densidades solta, batida e limite; diâmetro médio de partícula e superfície específica. O DUA obtido é tão aceitável quanto o produzido por batelada na CEQ e conseqüentemente com as vantagens inerentes ao processo contínuo.

4. Por motivos de ordem econômica, recomenda-se que a operação seja feita em um único estágio, isto porque no 1º estágio, apenas eleva-se o pH da solução de nitrato de urânio de 1,8-2,0 até 2,8, enquanto que a precipitação propriamente dita se realiza no 2º reator. Este fato, eleva o custo do equipamento, devido à duplicidade dos reatores, instrumentação de controle, operação e manutenção, compensando somente no caso de uma imposição do sistema ou na qualidade excepcional do produto obtido, não sendo o caso.

5. O procedimento adotado neste trabalho, substitui o processo em batelada na CEQ, evitando suas principais desvantagens, a saber: aumento de trabalho, maior custo operacional e maior dificuldade no controle do produto final. Foi feita a adaptação necessária na unidade piloto da CEQ, passando-se a utilizar o reator projetado, complementando e confirmando as condições previamente propostas neste trabalho.

6. Finalmente o presente estudo é uma contribuição à técnica de preparação do diuranato de amônio, por intermédio de um processo mais atualizado, dando continuação aos trabalhos de pesquisa realizados na Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

## AGRADECIMENTOS

Pelos incentivos, sugestões e colaboração, os meus agradecimentos a: Dr Alcídio Abrão-Coordenador CEQ; Dra. Ludmila Federgrün-Laboratório Analítico e J. M. França Jr-Instalações Piloto CEQ.



## SUMMARY

This paper deals with the ammonium diuranate continuous precipitation with a high chemical purity degree from uranyl nitrate solutions, using 1.2 and 2.4 M ammonium hydroxide solutions and gaseous  $\text{NH}_3$  as a precipitating agent. The precipitations were carried out in a continuous procedure with one and two stages. The variables studied were the  $\text{NH}_4\text{OH}$  solutions concentration, ADU precipitation curve, the flow rate of reactants, the temperature of the precipitation, pH of the suspended ADU and ammonium diuranate filtrability.

The experimental work here performed and the data obtained permitted the design of a chemical reactor for the continuous nuclear grade ADU precipitation at the Chemical Engineering Department of the Atomic Energy Institute of São Paulo.

## SOMMAIRE

Cette étude porte sur la précipitation continue du diuranate d'ammonium (DUA) à partir de solutions de nitrate d'uranyle de pureté élevée en utilisant solutions de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,2 et 2,4 M et  $\text{NH}_3$  gazeux.

On a fait environ 50 préparations avec 150 g chacune par procédé continu (1 et 2 étages).

Les paramètres étudiés et pouvant influencer la précipitation, ont été: concentration de l'hydroxide d'ammonium, courbe de précipitation du DUA, débit d'alimentation des solutions, température de précipitation, pH de précipitation, et filtrabilité du DUA.

Les résultats ont permis le projet, l'installation et la mise en service d'un procédé continu de précipitation de DUA dans l'Atelier Pilote de la "Coordenadoria de Engenharia Química de l'Instituto de Energia Atômica de São Paulo".

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Souza Santos, T. D. e col.(1964). Estudo Experimental das Principais Variáveis para a Produção de Pastilhas de  $\text{UO}_2$  para o Reator Sub-Crítico Re-Suco. **ABM** 20(85), 771.
2. França Jr. J. M. (1972). Usina Piloto de Purificação de Urânio pelo Processo de Colunas Pulsadas em Operação no Instituto de Energia Atômica. **IEA** 277.
3. Abrão, A. e col.(1970). An Ion-Exchange Pilot Plant for the Preparation of Nuclear Pure Uranium Compounds. *Proc. of the 2<sup>nd</sup> Interamerican Conf. on Mat. Tech. Mexico*, 195-220
4. Abrão, A., J. Adroaldo de Araujo e J. Monteiro F. Jr. (1972). Precipitação Reversa de Diuranato de Amônio a partir de Soluções de Sulfato de Urânio: Descontaminação do ION SULFATO. **IEA** 278.
5. Vuillemeij, R. (1962). Contribution a L'Étude Chimique et Technologique de la Précipitation de Diuranate D'Ammonium. **Rapport CEA-2204**.
6. Deptula, A. (1962). A study of Composition of Ammonium Uranates. **Nukleonika** VII, 4.
7. Mellor, J. W. (1953). *Inorganic and Theoretical Chemistry*, 944 pp. Longmans, Green and Sons, London, 61, 62.
8. Brill, S. (1961). Óxidos Cerâmicos. **Selecta Química** 20, 19-88.

9. Runfors, U., N. Schonberg e R. Kessling (1958). The Sintering of Uranium Dioxide. Proc. of the 2<sup>nd</sup> Inter. Conf. on the Peac. Uses of At. En. 6,605.
10. Yatabe, E. e L. C. Watson (1958). Preparation of  $UO_2$  for Use in Nuclear Reactor Fuel Elements. CRCE-716 (Part II) Report.
11. Curtis, H. M. (1965). Ammonium Diuranate Filterability. RL-SEP-924.
12. Harrington, C. D. (1957). Preparation and Properties of Uranium Dioxide Powder. TID-7546-Book 2-Report, 369-383.
13. Lister, B. A. J. e G. M. Gilles (1958). The Conversion of Uranyl Nitrate to  $UO_2$  and  $UF_4$ . Prog. in Nuc. En. Serie III-Proc. Chem. 1, 19.
14. Watson, L. C. (1957). Production of Uranium Dioxide for Ceramic Fuels. TID-7546-Book 2,- Report. 384-401.
15. Gentile, P.S. e T.S. Collopy (1956). Ammonia Precipitation and Filtration Studies from Uranyl Nitrate Solution. Nuc, Sc, Abs, 15, 8862,
16. Runnals, O.J.C. (1959).  $UO_2$  -Fabrication and Properties. Nucleonics, 17 (5), 104.
17. França Jr., J. M. (1971) Estudo Comparativo entre os Rendimentos dos proc. de Purificação de U por Troca-Iônica e Extração por Solvente em Colunas Pulsadas na Precipitação do U Nuclearmente Puro. IEA 249.
18. Krunhoz, P. e S. Bril (1959). Estudo das Condições de Precipitação e Filtrabilidade do Diuranato de Amônio obtido por meio de Amoníaco Gasoso. LPO 6.
19. Bril, K. J. (1963). Relatório de Viagem de Estudos. Relatório Interno da CEQ.
20. Wirths, G. e L. Ziehl (1958). Special Problems Connected with the Production of U Compounds. Proc. of the 2<sup>nd</sup> Inter. Conf. on the Peac. Uses of At. En. 4,16.
21. Bril, K. J. (1964) Usina Piloto de Purificação de U nuclearmente Puro. Relatório Interno da CEQ do IEA de São Paulo.
22. Moore, N. C. e J. B. Huffadine (1959). The Future of Ceramics as Nuclear Fuel Part I. Nuc. Power 4 (37), 86.
23. Bourms, W. T. e L. C. Watson (1958). Preparation of Uranium Dioxide for Use in Ceramic Fuels. Part I. Batch Precipitation of Ammonium Diuranate. CRCE-716.