

ISRAEL GOCHNARG

ESTUDOS DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO  
POR SATURAÇÃO SELETIVA DO CLORETO  
DE URANILO EM RESINA ANIÔNICA FORTE

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À ESCOLA  
POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO  
PAULO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
"MESTRE EM ENGENHARIA"

SÃO PAULO, 1970

ISRAEL GOCHNARG

ESTUDOS DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO  
POR SATURAÇÃO SELETIVA DO CLORETO  
DE URÂNIO EM RESINA ANIÔNICA FORTE

Divisão de Engenharia Química  
Instituto de Energia Atômica

Orientador

Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco



Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
"Mestre em Engenharia".

São Paulo, 1970

A meus pais,

e à Dra. Lucília Federgrün

Prof. Rui Ribeiro Franco

Orientador

Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Diretor do Instituto de Energia Atômica

Prof. Alcídio Abrão

Chefe da Divisão de Engenharia Química

Quim. Bertha Flich e Eng<sup>o</sup> J. Adroaldo de Araujo

Marilene Fernandes

Datilógrafa

Ronildo Menezes

Desenhista

a todos

o reconhecimento do autor.

## ÍNDICE

	página
CAPÍTULO I	
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. URÂNIO : PROPRIEDADES CARACTERÍSTICAS, USOS, OCORRÊNCIA E PROCESSOS USUAIS DE PURIFICAÇÃO .....	2
2.1. Propriedades Físicas .....	2
2.1. Propriedades Químicas .....	2
2.3. Propriedades Nucleares .....	4
2.4. Ocorrência .....	6
Tabela 1 .....	8
2.5. Matéria prima e a exigência de urânio de alta pureza .....	9
2.6. Processos usuais de purificação de urânio .....	11
Figura 1 .....	12
2.7. Processo de purificação de urânio empregando resina aniônica forte .....	14
Figura 2 .....	15
Figura 3 .....	16
Figura 4 .....	17

## CAPÍTULO II

1. INTRODUÇÃO .....	20
2. DIURANATO DE SÓDIO COMO MATÉRIA PRIMA E SUAS CARACTERÍSTICAS	23
Tabela 2 .....	25
Tabela 3 .....	26
Tabela 4 .....	27
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	28
3.1. Equipamento .....	28
3.2. Reagentes .....	29
3.3. Procedimento .....	30
3.3.1. Dados numéricos característicos do procedimento	31
3.4. Métodos Analíticos .....	33
4. DISSOLUÇÃO .....	34
4.1. Aditivos experimentados para melhorar a descontaminação do silício e do fósforo na dissolução do DUS .....	34
Tabela 5 .....	36
Tabela 6 .....	38
4.2. Vantagens e desvantagem do processo de dissolução do diuranato de sódio com ácido clorídrico .....	39

## CAPÍTULO III

1. RESINAS TROCADORAS DE ÍONS COMO TÉCNICA DE PURIFICAÇÃO .....	40
2. APLICAÇÃO DE RESINAS IÔNICAS A PURIFICAÇÃO DO URÂNIO .....	42
2.1. Uso da resina catiônica na purificação do urânio brasileiro .....	44
Figura 5 .....	46
3. ESTUDO DO SISTEMA $UO_2Cl_2$ - RESINA ANIÔNICA E SUA POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO A PURIFICAÇÃO DE URÂNIO .....	47

3.1.	Equipamento empregado no processo elétrico .....	48
3.2.	Reagentes .....	49
	Figura 6 .....	50
3.3.	Purificação do cloreto de urânio por meio de resina aniônica forte .....	51
3.4.	Estudo da concentração ideal de cloreto para a forma ção de cloro-complexo aniônico de urânio e sua sorp ção em resina aniônica forte .....	53
3.5.	Concentração ideal de urânio nas soluções de cloreto de urânio para sorção na resina aniônica .....	54
	Tabela 7 .....	55
3.6.	Determinação do pH ótimo da solução de carga .....	56
	Tabela 8 .....	57
	Tabela 9 .....	59
3.7.	Lavagem da coluna de resina aniônica carregada, para remoção de impurezas .....	60
3.8.	Eluição do urânio fixado na resina aniônica forte ...	62
	Figura 7 .....	63
	Figura 8 .....	65
3.9.	Experiência típica de purificação de soluções de clo reto de urânio em resina aniônica forte .....	66
4.	MÉTODOS ANALÍTICOS .....	68
5.	ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DE FÓSFORO .....	69
	Figura 9 .....	71
	Figura 10 .....	72
	Figura 11 .....	73
6.	ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DO FERRO .....	74

7. ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DO CÁDMIO .....	75
Figura 12 .....	76
Figura 13 .....	77
8. ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DO MOLIBDÊNIO .....	78
9. CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO DE TROCA IÔNICA .....	80

## CAPÍTULO V

1. INTRODUÇÃO .....	82
2. TECNOLOGIA DA PRECIPITAÇÃO DO DUA .....	83
2.1. Processo contínuo de precipitação de diuranato de amônio .....	87
2.2. Observações de ordem geral sobre a precipitação do DUA .....	88
3. PRECIPITAÇÃO DE DUA A PARTIR DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE URANILO .....	88
3.1. Equipamento necessário às experiências de precipitação de DUA, a partir de soluções de cloreto de urânio .....	89
Figura 14 .....	90
3.2. Reagentes .....	91
3.3. Procedimento para precipitação do DUA .....	91
3.3.1. Precipitação de DUA a partir do cloreto de urânio eluído da coluna de resina aniônica .....	91
3.3.2. Experiência padrão de precipitação de DUA a partir do cloreto de urânio .....	93
3.4. Métodos Analíticos .....	95
4. ESPECIFICAÇÕES DE PUREZA NUCLEAR .....	97
5. CONSIDERAÇÕES SOBRE A TRANSFORMAÇÃO DE CLORETO DE URANILO EM DUA .....	98



Tabela 10 .....	100
Tabela 11 .....	101
Tabela 12 .....	102
Tabela 13 .....	103
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	104
Figura 15 .....	112
NOMENCLATURA .....	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	115

## RESUMO

Apresenta-se neste trabalho um processo para a transformação de diuranato de sódio bruto (DUS) em diuranato de amônio (DUA) nuclearmente puro, compreendendo a dissolução do concentrado de urânio com ácido clorídrico, a purificação do cloreto de urânio por meio de troca iônica em coluna de resina aniônica forte, a eluição com água do cloreto de urânio purificado e a precipitação do DUA com  $\text{NH}_3$ .

Cada fase do processo foi cuidadosamente estudada, iniciando-se pela dissolução do DUS com a finalidade de preparação de soluções límpidas de cloreto de urânio. Nesta fase já se obtém uma descontaminação parcial de impurezas como o tório, o fósforo e o silício. O ácido clorídrico foi escolhido por permitir, em fase posterior, a formação de espécies aniônicas do íon urânio, facilmente fixáveis em resina aniônica. Para esta complexação do íon urânio ( $\text{UO}_2^{++}$ ) usou-se cloreto de sódio comercial para aumentar a concentração dos ligantes  $\text{Cl}^-$ .

No sistema  $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-NaCl-HCl}$ -Resina aniônica forte a retenção do urânio é muito boa, enquanto impurezas como o sódio, o tório,

os lantanídeos, o ferro e o cobre não são fixados, permitindo assim descontaminação conveniente.

A complementação da descontaminação na coluna de resina foi feita por lavagem apropriada, escolhendo-se para isso uma solução de álcool etílico.

Procedeu-se a eluição do cloreto de urânio com o eluente mais simples à disposição: água.

A precipitação do DUA é feita por borbulhamento de  $NH_3$  na solução de cloreto de urânio puro. Nesta fase final do processo obteve-se uma descontaminação adicional de algumas impurezas pelo uso de EDTA como agente complexante.

O processo aqui descrito permite a obtenção de DUA de características que estão de acôrdo com as especificações internacionais, podendo ser aplicado a outros concentrados. O processo poderá ser aplicado em escala pilôto.

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

A Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo, tem a responsabilidade de procurar métodos para obtenção de produtos de urânio, de pesquisar e desenvolver tecnologia referente à química do urânio, do treinamento de pessoal especializado no campo da tecnologia de elementos combustíveis e da obtenção de alguns destes produtos puros em quantidades suficientes para permitir o estudo da preparação de elementos combustíveis para reatores de pesquisas.

Apresenta-se neste trabalho um processo químico que tem por finalidade a transformação de sais brutos de urânio em diuranato de amônio nuclearmente puro, utilizando-se um método que envolve a dissolução do concentrado com ácido clorídrico, a purificação por meio de resina aniônica forte e a precipitação com gás amônio.

Com a finalidade de orientar e esclarecer o leitor não familiarizado com a química do urânio, preparou-se uma apresentação su

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

A Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo, tem a responsabilidade de procurar métodos para obtenção de produtos de urânio, de pesquisar e desenvolver tecnologia referente à química do urânio, do treinamento de pessoal especializado no campo da tecnologia de elementos combustíveis e da obtenção de alguns destes produtos puros em quantidades suficientes para permitir o estudo da preparação de elementos combustíveis para reatores de pesquisas.

Apresenta-se neste trabalho um processo químico que tem por finalidade a transformação de sais brutos de urânio em diuranato de amônio nuclearmente puro, utilizando-se um método que envolve a dissolução do concentrado com ácido clorídrico, a purificação por meio de resina aniônica forte e a precipitação com gás amônio.

Com a finalidade de orientar e esclarecer o leitor não familiarizado com a química do urânio, preparou-se uma apresentação su

mãria das propriedades dêste elemento, sua ocorrência, bem como uma apresentação resumida dos métodos convencionalmente aceitos para a purificação de compostos de urânio.

Apresenta-se um esquema especialmente escolhido em função do único concentrado de urânio obtido no Brasil, bem como uma comparação com os outros métodos de purificação em prática no exterior e no Brasil.

## 2. URÂNIO : PROPRIEDADES CARACTERÍSTICAS, USOS, OCORRÊNCIA E PROCESSOS USUAIS DE PURIFICAÇÃO

### \* 2.1. Propriedades Físicas

O urânio é um metal lustroso, semelhante ao ferro na aparência. As superfícies do metal recém polido exibem um brilho intenso, mas escurecem em poucas horas quando exposto ao ar. O urânio metálico apresenta três variedades alotrópicas : urânio  $\alpha$  , urânio  $\beta$  e urânio  $\gamma$  . Estas variedades diferem entre si não só por sua estrutura mas também pela natureza das ligações inter-atômicas. A fase  $\alpha$  existe à temperatura ambiente e é estável até cerca de  $665^{\circ}\text{C}$ , a fase  $\beta$  é estável somente entre  $665^{\circ}\text{C}$  e  $770^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, e a fase  $\gamma$  é estável entre  $770^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de fusão  $1130^{\circ}\text{C}$ . O urânio metálico possui densidade de  $19,07 \text{ g/cm}^3$  (1).

### \* 2.2. Propriedades Químicas

O urânio, como o ferro, tem uma forte afinidade pelo oxigênio, reagindo rapidamente com o ar ou com a água para formar óxidos.

Conhecem-se quatro estados de oxidação do urânio: +III, +IV, +V e +VI e os íons em solução aquosa são representados por  $U^{+3}$ ,  $U^{+4}$ ,  $UO_2^+$  e  $UO_2^{+2}$ , respectivamente. O íon  $UO_2^+$  é instável em solução, e diferente dos íons  $UO_2^{+2}$  e  $U^{+4}$ . O íon  $U^{+3}$  também é muito instável em solução. Os íons  $U^{4+}$  e  $UO_2^{++}$  são os mais importantes. O íon uranilo  $UO_2^{++}$  é o íon mais estável do urânio, sendo encontrado frequentemente, nas soluções de urânio.

Conhecem-se poucos compostos sólidos no estado de oxidação +V, por exemplo  $UF_5$  e  $UCl_5$ . O monóxido de urânio, encontrado em algumas inclusões metálicas, contém urânio com o número de oxidação formal +II. Não se conhece qualquer íon simples no estado de oxidação  $U^{+2}$ , em solução (2).

Os estados de oxidação mais importantes são  $U^{+4}$  e  $U^{+6}$  e assim a importância química do urânio pode ser relacionada aos dois óxidos:  $UO_2$ , dióxido de urânio (óxido castanho) e  $UO_3$  trióxido de urânio (óxido alaranjado). O trióxido de urânio é preparado usualmente pela decomposição térmica do nitrato de uranilo, ao redor de  $300^\circ C$ , e o dióxido é obtido geralmente pela redução do  $UO_3$  com hidrogênio em temperatura variando de  $500$  a  $700^\circ C$ . Outro óxido de interesse em energia atômica e na química analítica do urânio é o  $U_3O_8$  (cuja cor varia de verde escuro a preto), formado pela calcinação ao ar, do diuranato de amônio, do oxalato de urânio ou de qualquer óxido de urânio, em temperaturas compreendidas entre  $500$  e  $1000^\circ C$ .

Todos esses óxidos dissolvem-se rapidamente no ácido nítrico, produzindo sempre soluções do íon urânio ( $UO_2^{++}$ ).

Os haletos de urânio são numerosos e importantes; neles incluem-se os trifluoretos e os tetrafluoretos, os tricloretos e os tetracloretos, os tribrometos e os tetrabrometos, os triiodetos e os tetraiodetos, os pentafluoretos e os hexafluoretos, os pentacloretos e os hexacloretos. O hexafluoreto de urânio é, provavelmente, o mais importante dos fluoretos sob condições ordinárias ele é um sólido branco, denso, que pode ser rapidamente sublimado e destilado, e é o composto de urânio mais volátil até hoje conhecido, sendo utilizado no processo de difusão gasosa para o enriquecimento isotópico (separação de U-235 do U-238).

O tetrafluoreto de urânio,  $UF_4$ , também denominado "sal verde" tem enorme importância. Ele é o produto intermediário para a preparação do hexafluoreto e do urânio metálico.

### \* 2.3. Propriedades Nucléares

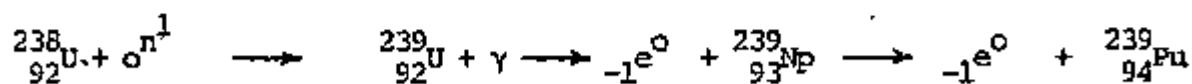
O interesse do urânio reside não em suas propriedades químicas (devidas aos elétrons extra nucleares) mas nas propriedades peculiares de seu núcleo.

Foram Meitner e Frish (3) que a partir de observações experimentais apresentaram a hipótese que o núcleo de urânio, após absorver um nêutron, sofria um processo denominado fissão e se dividia em dois fragmentos aproximadamente iguais. Nesse processo a emissão de nêutrons do



núcleo é maior do que em outros casos. Uma reação em cadeia poderia, aparentemente, ser possível pois estes nêutrons extras provocam a fissão em um número maior de núcleos de urânio. Como uma grande quantidade de energia é liberada durante a fissão do núcleo de urânio, a auto sustentação do processo, convertendo uma grande quantidade de urânio em fragmentos de fissão, poderia ser usada como uma fonte de energia de vulto. Esta energia liberada instantaneamente, ocasionaria uma explosão poderosa, ou se liberada pouco a pouco, como na fissão controlada, forneceria calor para geração de energia.

Os isótopos naturais do urânio e suas abundâncias relativas são:  ${}_{92}^{238}\text{U}$  - 99,28 por cento,  ${}_{92}^{235}\text{U}$  - 0,71 por cento e  ${}_{92}^{234}\text{U}$  - 0,006 por cento. Notou-se que o isótopo  ${}_{92}^{235}\text{U}$  era o que absorvia o nêutron e sofria fissão; daí a necessidade de, em certos casos, concentrar este isótopo. Verificou-se também, que o isótopo  ${}_{92}^{238}\text{U}$ , por captura neutrônica, forma um elemento transurânico de vida média longa, chamado plutônio, dando origem antes ao netúnio. Esta cadeia artificial pode ser esquematizada da seguinte forma:



Aquí, o  ${}_0^1\text{n}$  representa o nêutron absorvido e  $-1e^0$  o eletrón emitido. O interesse desta reação reside no fato que o plutônio, obtido a partir do  ${}_{92}^{238}\text{U}$  não fissionável, é capaz de sofrer rápida reação de fissão por absorção de nêutrons (da mesma forma que o  ${}_{92}^{235}\text{U}$ ), sendo mais facilmente sepa

rado do  $^{238}_{92}\text{U}$  não consumido do que a separação  $^{235}\text{U} - ^{238}\text{U}$ .

A fissão controlada do urânio tem grande importância como fonte de calor para gerar energia elétrica; atualmente produz-se eletricidade em reatores de potência em diversos centros (4) a saber:

- Indian Point, New York .....	275.000 kw
- Commonwealth Edison (Nuclear Power Group) Dresden , Illi nois .....	180.000 kw
- Yankee Atomic Electric Company, Rowe, Massachusetts .....	134.000 kw
- Monroe, Michigan .....	100.000 kw
- Consumers Public Power District, Hallam, Nebraska ....	75.000 kw

#### \* 2.4 Ocorrência

O urânio distribui-se de forma difusa na crosta terrestre, ocorrendo em quantidades diminutas em quase todos os tipos de rochas e nas águas naturais, incluindo a água do mar. Estima-se que sua concentração média na crosta da terra, como um todo, é da ordem de 0,0003 por cento, ou cerca de três gramas de urânio por tonelada de rocha; na água do mar aproximar-se-ia de um grama de urânio por mil toneladas de água.

A despeito do que parecem ser valores muito pequenos para a abundância do urânio, ele é mais freqüente do que o ouro, a platina, a prata, o bismuto, o cádmio e o antimônio. Ocorre em quantidades aproximadamente iguais às do estanho, do arsênio e do molibdênio; pouco menos do que o cobalto e cerca de 1/6 da quantidade de chumbo; 1/10 das quanti

dades do zinco e do tungstênio e 1/30 da quantidade do cobre.

A facilidade com que o urânio entra em solução, com que é transportado e difundido nas rochas, é possivelmente, a causa principal do pequeno número aparente de concentrações grandes e ricas desse metal. Tem grande afinidade para com o oxigênio. Não se conhecem ocorrências na forma de elemento nativo, ou como arsenetos, sulfetos ou teluretos. O urânio ocorre, comumente, em combinação com o O e P, S, V, As, C e Si para formar óxidos, fosfatos, sulfatos, vanadatos, arsenatos, carbonatos e silicatos.

O urânio ocorre em mais de uma centena de minerais. Deste número elevado de minerais de urânio, somente poucos ocorrem em concentrações econômicas.

As maiores reservas uraníferas encontram-se (5) nas Montanhas Rochosas, EUA; no noroeste e no sudeste do Canadá, na União Sul Africana, em Portugal, na França, na Argentina e outros países em menor escala.

Tem-se pelos dados contidos na Tabela 1 uma idéia geral da disponibilidade internacional de urânio.

No Brasil, as fontes de urânio são os minérios zirconíferos da Região de Poços de Caldas (caso do caldasito, constituído de uma mistura dos minerais : zircão ( $ZrSiO_4$ ) e baddeleyita ( $ZrO_2$ ) com Hf, U e Th e teor médio de urânio de 0,22%). Há também informações de que no pirocloro uranífero de Araxá e Tapira existem 2.800 toneladas de  $U_3O_8$  (6).

PAÍS	menos de US\$10,00 por libra de $U_3O_8$	entre US\$ 10,00 e US\$ 15,00	entre US\$ 15,00 e US\$ 30,00
Canadá	490000	300000	400000
EUA	650000	350000	640000
Argentina	30000	43000	88000
Portugal	16000	11000	10000
Espanha	11000	34000	265000
França	65000	15000	-
Itália	1500	10000	20000
Suécia	-	400000	350000
Dinamarca	-	5000	-
Marrocos	6000	11000	8000
Gabão	7500	-	-
Angola	-	15000	-
Nigéria	25000	13000	-
Congo	6000	-	-
União Sul Africana	220000	100000	125000
Índia	-	4000	85000
Austrália	14000	4000	1400

TABELA 1 Estimativa das reservas mundiais (6) (em toneladas curtas de  $U_3O_8$ )

1 tonelada curta de  $U_3O_8$  = 770 kg de urânio metálico

Na Serra de Jacobina, Bahia (6), ocorrem conglomerados nos quais estão presentes o ouro e o urânio. Tais conglomerados exibem certa semelhança com os de Blind-River (Canadá) e Witwatersrand (União Sul Africana), o urânio, neste caso, seria produzido como subproduto do ouro. Entretanto, o minério uranífero desta região brasileira não está ainda sendo explorado. Tem sido encontrado urânio em rochas sedimentares da região de Tucano, na Bahia (7).

Em 1962 descobriram-se minerais de urânio em rochas sedimentares da Bacia de Jatobá e posteriormente na Bacia do Maranhão. Mais recentemente (1969) foi verificada a presença de urânio (teor aproximado de 0,22% em  $U_3O_8$ ) (8) associado ao molibdênio e ao vanádio, no minério do Morro do Agostinho, em Poços de Caldas, Minas Gerais.

Deve-se ressaltar, no entanto, que o diuranato de amônio puro, preparado em escala piloto, na Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, é derivado do diuranato de sódio, um subproduto do tratamento da monazita proveniente das areias do litoral da Bahia e do Espírito Santo. Na monazita proveniente dessas regiões a concentração de terras raras é da ordem de 60%, a de  $U_3O_8$  varia de 0,15 a 0,35% e a de  $ThO_2$  varia de 5,5 a 6,5% (6).

Como pôde ser visto, os minérios brasileiros de urânio, são de um modo geral, de baixo teor, e a tecnologia para seu aproveitamento é difícil e onerosa.

#### \* 2.5 Matéria prima e a exigência de urânio de alta pureza

Distinguem-se duas fases no processo de obtenção de urânio nuclearmente puro. A primeira destina-se a alcançar a pureza nuclear partindo de um composto impuro de urânio, geralmente referido na literatura como um "concentrado de urânio", como por exemplo um diuranato de sódio; a segunda objetiva a preparação do composto químico desejado ( $UF_4$ ,  $UO_2$ ,  $UC$ ) e cuja natureza depende da forma na qual o urânio será finalmente utilizado como combustível nuclear (metal, óxido, liga) ou para uso, nos processos de difusão para enriquecimento isotópico ( $UF_6$ ). Nas duas fases a preservação da pureza nuclear constitui uma das maiores preocupações.

A definição de pureza nuclear resulta de três considerações distintas (10).

1. Considerações relativas à manutenção da reação em cadeia (ponto de vista do físico).
2. Considerações relativas às dificuldades de acesso ao interior de uma pilha atômica e problemas de corrosão (ponto de vista do engenheiro).
3. Considerações econômicas: comparação entre o preço do aumento da pureza, e o valor das vantagens que dele decorrem (ponto de vista do economista).

A disponibilidade de urânio enriquecido modificou profundamente o conceito da pureza nuclear do ponto de vista físico, já que a equivalência entre a concentração dos elementos captadores de nêutrons e a diminuição

ção do fator de multiplicação destes diminui na proporção em que o urânio natural toma-se enriquecido em  $^{235}\text{U}$ . Últimamente entretanto, considerações tecnológicas parecem modificar, mais uma vez, o conceito de pureza nuclear, sobretudo em relação a certos elementos que não são necessariamente os mesmos que prejudicam o funcionamento da pilha, do ponto de vista neutrônico. Por exemplo, a presença de P, S, C e Si, acima de um determinado valor, pode alterar as características metalúrgicas do urânio metálico e dos óxidos usados na fabricação dos elementos combustíveis.

O conceito de pureza nuclear, que na sua origem era um sinônimo de "pureza a mais alta possível para com todos os elementos" evoluiu, assim, no sentido de exigências específicas para elementos específicos, de modo que a expressão "qualidade nuclear" parece muito mais apropriada (10).

A orientação para a escolha de um processo de purificação de urânio decorre dessas considerações. O processamento das areias monazíticas (9) é efetuado em São Paulo, pela Administração da Produção da Monazita (A.P.M.), órgão da Comissão Nacional de Energia Nuclear, Figura 1. Observa-se que o urânio é aproveitado na forma de diuranato de sódio impuro, no momento o único concentrado de urânio preparado no Brasil. Este sal foi usado para as experiências de purificação de urânio descritas nesta dissertação.

## \* 2.6. Processos usuais de purificação de urânio

A estreita margem de reatividade neutrônica disponível nas pi

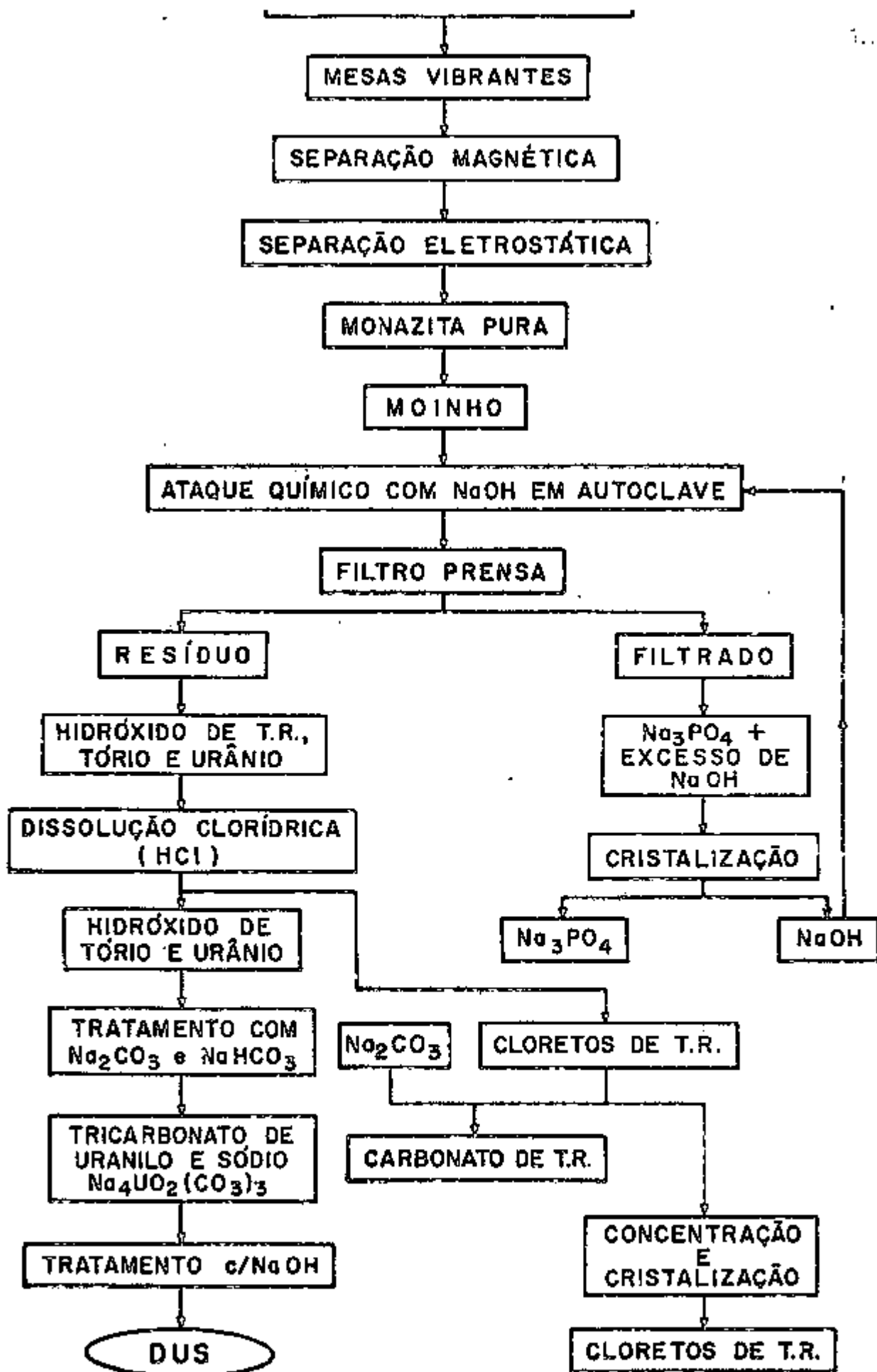


FIGURA 1 Esquema do processamento das areias monazíticas como é realizada na Administração da Produção da Monazita, órgão da CNEN, situação em São Paulo.



lhas que utilizam o urânio natural, conduz a se evitar a presença de impu-  
rezas que possam absorver nêutrons inútilmente. Outras impurezas há que  
embora não absorvam nêutrons, interferem na qualidade do produto final, co-  
mo já se mencionou antes.

Todos os processos de purificação de urânio envolvem as duas fa-  
ses já mencionadas, isto é, a preparação de um composto de urânio de alta  
pureza e a posterior transformação deste composto num produto final dese-  
jado, sem afetar, na medida do possível, o grau de pureza alcançado.

Classificam-se os processos de purificação do urânio usados in-  
dustrialmente em três grupos (11):

1. Extração com solventes
2. Troca iônica
3. Óxido-redução e precipitação seletiva (geralmente combina-  
das com o 1º ou 2º itens).

O produto intermediário é geralmente uma solução aquosa de ni-  
trato de urânio, sulfato de urânio, ou cloreto de urânio, dependendo do  
processo de purificação escolhido. O urânio é precipitado por meio de  
 $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$  e o diuranato de amônio assim obtido é calcinado até  $\text{UO}_3$  ou  
 $\text{U}_3\text{O}_8$ , nos processos que passam pela precipitação do DUA. Outra alterna-  
tiva é a redução direta do DUA com hidrogênio a  $\text{UO}_2$ , ou a solução de ni-  
trato de urânio é desnitrada obtendo-se  $\text{UO}_3$  e recuperando-se o ácido ní-  
trico, como é o caso das grandes usinas de purificação de urânio por ex-  
tração com solventes.

A Figura 2 resume as fases essenciais dos principais processos de purificação do urânio e a obtenção dos principais compostos do urânio e do urânio metálico.

Deve-se destacar que, somente em instalações de grande porte, é a solução de nitrato de urânio submetida ao processo de desnitração, o qual permite a recuperação do ácido nítrico; em instalações menores, não se processa a recuperação do ácido.

A Figura 3 mostra algumas alternativas propostas para a purificação do urânio. Note-se que neste caso o urânio é obtido sob a forma de tetrafluoreto de urânio. Justifica-se a preparação deste composto como um produto de partida para a fabricação do urânio elementar e do hexafluoreto de urânio.

O uso de derivados de ácido fosfórico e de aminas de alto peso molecular apresenta uma alternativa recente para a substituição do fosfato de *n*-tributila (TBP) em processos que terminam com a obtenção do DUA, do  $UO_3$  ou do  $U_3O_8$ .

A Figura 4 mostra um processo característico de purificação de urânio por troca iônica.

## 2.7. Processo de purificação de urânio empregando resina aniônica forte

O estudo dos processos anteriormente descritos e uma cuidadosa

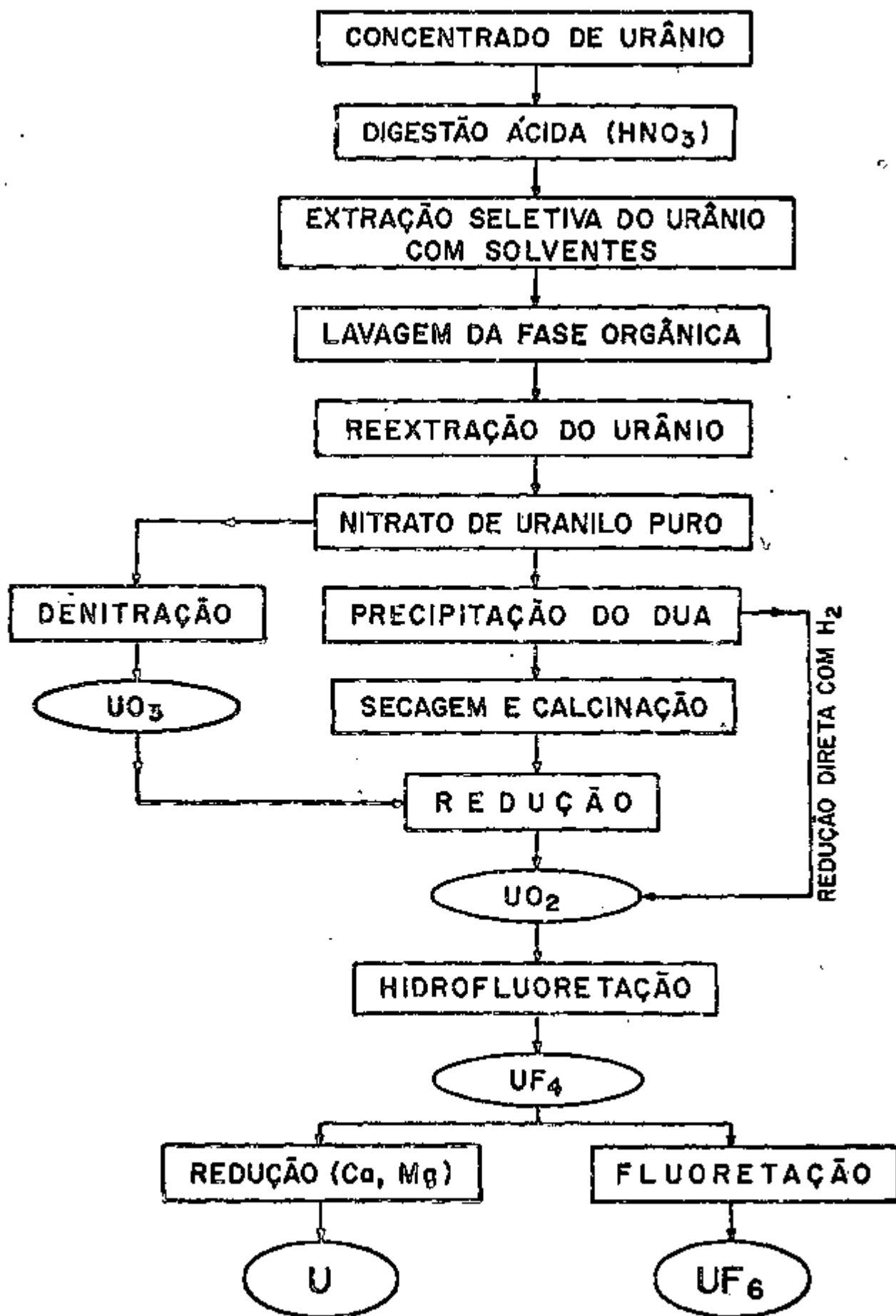


FIGURA 2 Fases essenciais dos processos usuais de fabricação de urânio e seus compostos nuclearmente puros.

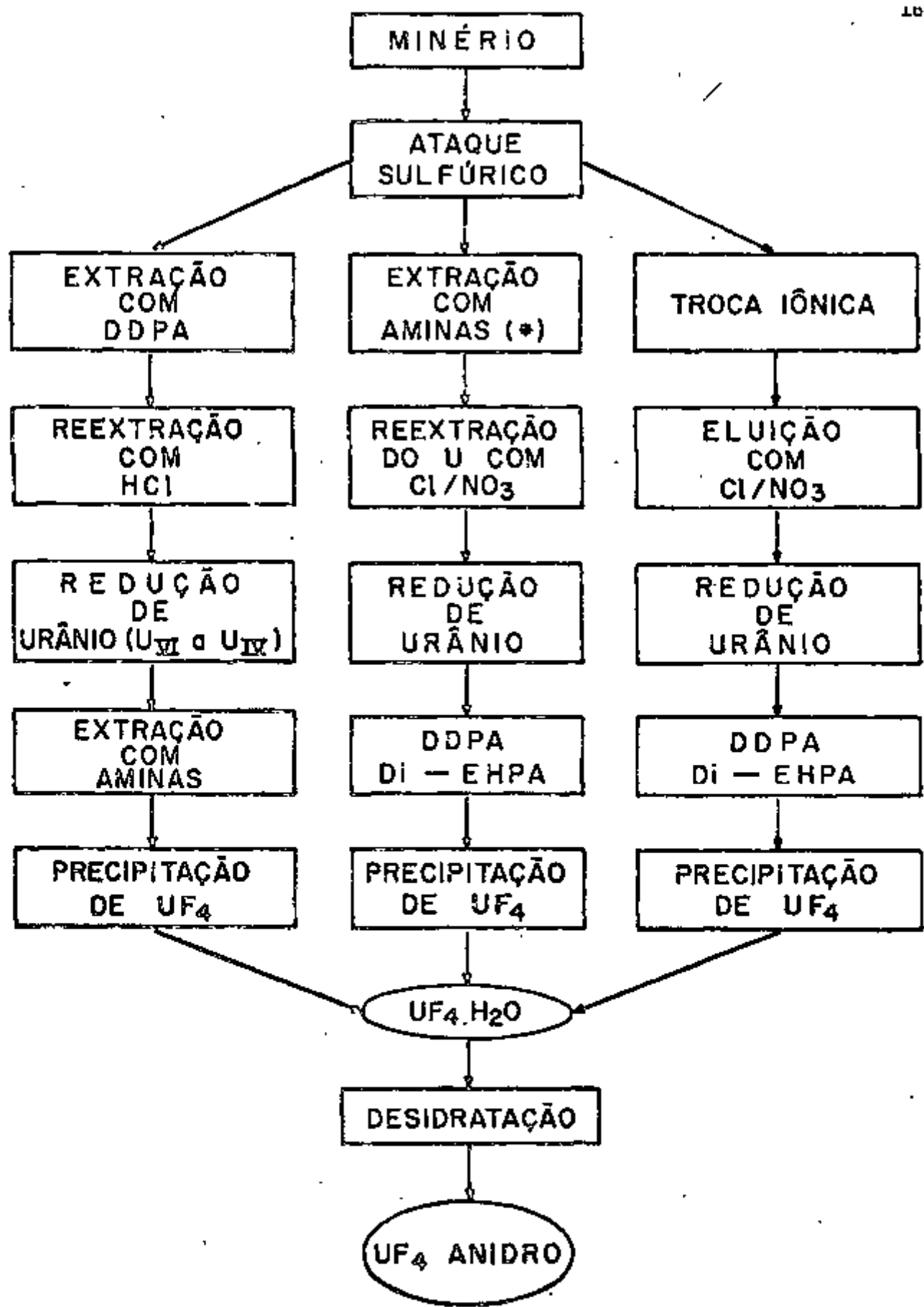


FIGURA 3 Fases essenciais de alguns processos para a preparação de urânio nuclearmente puro (experimentados em escala piloto).

(\*) aminas de alto peso molecular.

DDPA : ester dodecílico de ácido fosfórico.

Di-EHPA : ester di-(2-etil-hexil)-de-ácido-fosfórico.

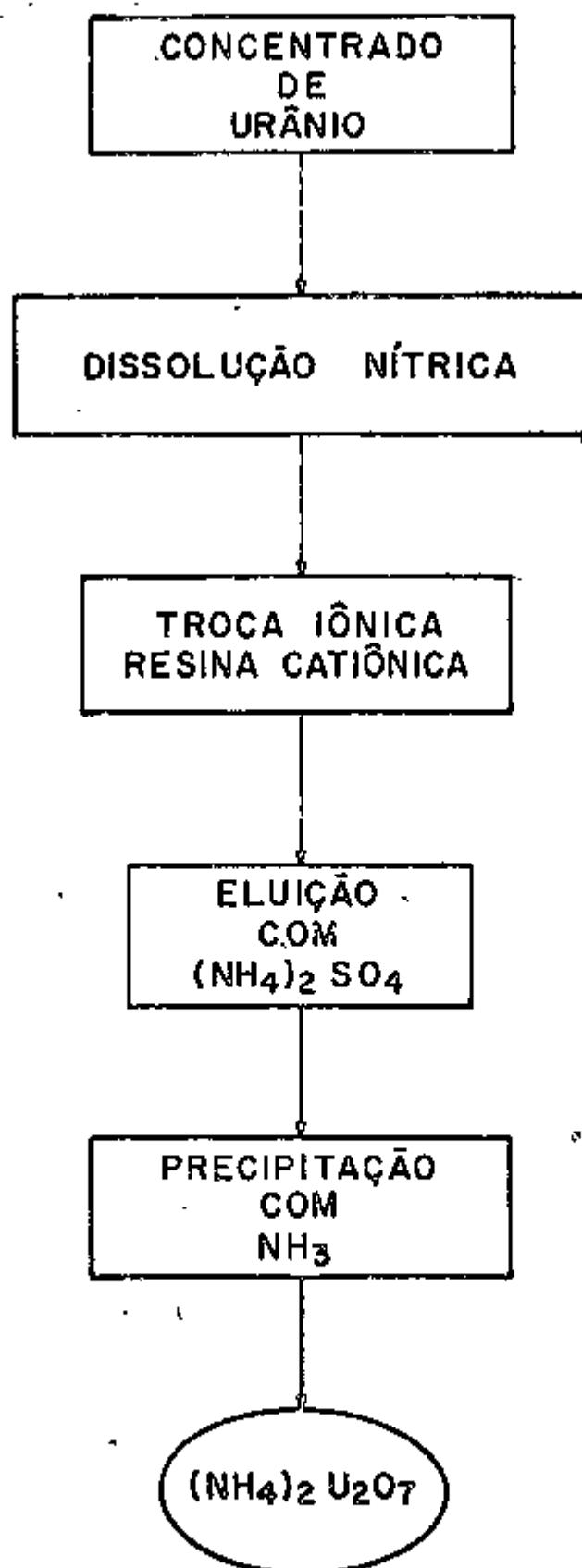


FIGURA 4 Fases características de um processo que utiliza troca iônica.

observação prática durante o funcionamento das plantas pilôto de purificação de urânio instaladas na Divisão de Engenharia Química, bem como o conhecimento das características 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, apresenta uma característica incomum: a presença de quantidades consideráveis de tório e em menor escala de terras raras e de fosfato. A dificuldade de separação desses elementos na purificação do urânio, principalmente pelo processo de troca iônica em uso na DEQ, (16) 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, (16) 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.

Esta dissertação é uma contribuição dada nesse sentido. Ela 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. O desenvolvimento do método e suas principais fases serão descritas a seguir e para maior facilidade de compreensão o trabalho foi dividido em três partes:

1. Dissolução do concentrado de urânio, DUS, com ácido clorídrico e obtenção do cloreto de uranilo
2. Purificação da solução de cloreto de uranilo em coluna com resina aniônica forte e estudo de descontaminação de impu-

rezas

3. Precipitação do DUA com  $\text{NH}_3$  a partir das soluções de cloreto de urânio.

## CAPÍTULO II

### DISSOLUÇÃO DO DIURANATO DE SÓDIO COM ÁCIDO CLORÍDRICO E OBTENÇÃO DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO

#### 1. INTRODUÇÃO

Por meio da dissolução do DUS (fórmula aproximada :  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) com ácido clorídrico objetiva-se a preparação de soluções limpas (12) de cloreto de urânio, com uma descontaminação parcial de P, Si, Th e Fe. Pode-se separar o urânio dessas soluções por meio de solventes orgânicos ou por meio de resinas trocadoras de íons; as soluções de urânio assim purificadas podem ser precipitadas com o hidróxido de amônio ou  $\text{NH}_3$  obtendo-se o diuranato de amônio. Este é empregado como matéria prima para a confecção de elementos combustíveis, após sua transformação em  $\text{UO}_2$ . Este óxido, como vimos, é o ponto de partida para a obtenção dos importantes produtos :  $\text{UF}_4$ , U e  $\text{UF}_6$ .

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 descontaminação eficiente de muitos elementos, entre eles o sódio, o tório e as terras raras. Observou-se, nas dissoluções de DUS com o ácido nítrico (efetuadas nas plantas pilotos de purificação de urânio da DEQ) a formação de vapores nitrosos e espuma de correntes da presença de matéria orgânica no DUS que é oxidada pelo ácido nítrico, produzindo os vapores nitrosos citados. Verifica-se que com a utilização do ácido clorídrico estes inconvenientes são eliminados.

Efetua-se, a quente, a dissolução do DUS com ácido clorídrico, seguindo-se filtração e separação do resíduo; a solução de cloreto de urânio assim obtido é ácido deficiente; a acidez da solução deve ser ajustada anteriormente à sua utilização como solução de carga da coluna de troca iônica. Durante o processo de dissolução efetua-se um ajuste da concentração de urânio, diluindo-se a solução com água deionizada de forma a se obter concentração de urânio adequada à carga da coluna de troca iônica.

Pelo procedimento da dissolução aqui descrito, obtêm-se soluções límpidas e estáveis de cloreto de urânio, com a vantagem adicional da remoção parcial de algumas impurezas como o fósforo, o silício, o tório e o ferro.

Com o objetivo de mostrar a evolução da técnica de dissolução do DUS, reproduzimos a seguir alguns tipos de procedimentos desenvolvidos no Brasil.

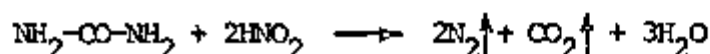
Bril, (11) recomendava a calcinação do DUS para poste

rior dissolução com ácido nítrico. A finalidade da calcinação era a eliminação da matéria orgânica contida no DUS; a oxidação da matéria orgânica pelo ácido nítrico durante a digestão, produz óxidos nitrosos, que devem ser evitados em vista de seu comportamento corrosivo bem conhecido (13) e ao mesmo tempo melhorar a filtrabilidade (14) das suspensões resultantes da digestão nítrica. O diuranato de sódio bruto era calcinado durante quatro horas a 450°C. A dissolução do diuranato de sódio calcinado era efetuada com mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico (14). Após a digestão de 6 a 8 horas a 100°C e com uma acidez livre de 1,8 a 1,9M, a solução era diluída com água, resfriada a 50°C e filtrada. O resíduo era lavado, finalmente, com ácido nítrico diluído.

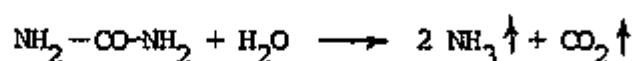
Lima e Abrão (15) também efetuavam a calcinação do diuranato de sódio, com a finalidade de eliminar a matéria orgânica. A calcinação neste procedimento era efetuada a 250°C durante 24 horas; terminada a queima, o DUS era dissolvido com ácido nítrico a frio, controlando-se a adição do ácido para pH final 1,6 - 1,7. As soluções obtidas tinham uma concentração média de 250 g/l em urânio.

O nitrato de urânio filtrado era diluído para 60 gramas de urânio por litro e o pH acertado para 1,7 - 1,8.

Foram também desenvolvidos por Brill (11) processos de dissolução do DUS sem calcinação prévia. Esses processos empregavam, porém, a uréia com a finalidade de eliminar os vapores nitrosos transformando-os em nitrogênio.



A reação em questão é rápida e quantitativa. A quantidade mínima de uréia necessária depende do teor de substâncias oxidáveis pelo ácido nítrico, nas condições do processo de dissolução. Devia-se manter um pequeno excesso de uréia em solução. A decomposição espontânea da uréia:



era considerada desprezível nas condições do processo.

Abrão e França (12) desenvolveram técnica de dissolução do diuranato de sódio não calcinado, com ácido nítrico, sem o emprego de uréia. Este processo é bem mais simples que os anteriormente citados, permitindo a obtenção de soluções de nitrato de urânio ácido deficientes e apropriadas para a sorção do íon  $\text{UO}_2^{++}$  em resina catiônica. Este processo de dissolução está em uso na planta piloto de purificação de urânio por troca iônica em resina catiônica da DEQ (16).

## 2. DIURANATO DE SÓDIO COMO MATÉRIA PRIMA E SUAS CARACTERÍSTICAS

O sal de urânio (DUS) utilizado como matéria prima é obtido pela industrialização da monazita, Figura 1. Uma análise característica do DUS obtido segundo este processo é apresentada na Tabela 2.

A Tabela 3 mostra, a título de exemplo, e para efeito

de comparação, as especificações impostas pela USAEC para os concentrados de urânio. A Tabela 4 mostra análise, de concentrados típicos de urânio dos Estados Unidos da América, do Canadá, do Congo, da África do Sul e da Austrália.

Comparando-se a análise referente ao diuranato produzido pela A.P.M. (Tabela 2) com as especificações para concentrados de urânio, segundo a USAEC (Tabela 3) e as análises de concentrados típicos (Tabela 4), verifica-se 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 se verá em capítulos seguintes, na escolha do processo de purificação, pois este deve ser função da matéria prima disponível.

Conforme mencionado anteriormente, o trabalho experimental consistiu na determinação de condições adequadas à preparação de soluções de cloreto de urânio, por dissolução do DUS com ácido clorídrico, tendo as soluções obtidas concentração de urânio conveniente à alimentação de colunas de resina aniônica forte.

Efetuuou-se, no processo de dissolução, o estudo da remoção parcial de impurezas tais como Th, T.R., P. Fe, Si com cola bem como o emprego de aditivos tais como celite e carvão ativo, visando a melhorar as características de filtrabilidade das soluções de cloreto de urânio obtidas por meio da dissolução do DUS com ácido clorídrico.

Deve-se observar que as reações químicas que ocorrem

ELEMENTO	%
$U_3O_8$	79,5
B	0,0002
Cu	0,001
V	0,004
Nb	0,0005
As	0,01
$PO_4$	0,3
$SO_4$	1,5
F	0,02
Halogênio	0,015
$ThO_2$	3,0
Terras Raras	0,2
Sm + Eu + Gd + Dy	0,02
Fe	0,1
Cd	0,007
Pb	0,015
Tl	0,015
$SiO_2$	1,4
$Na_2O$	9,2

TABELA 2 Análise média dos concentrados de urânio (DUS) produzidos pela Administração da Produção da Monazita (17).

ELEMENTO	%
$U_3O_8$	75 min.
B	0,03 max.
Cu	1,7 max.
$V_2O_5$	2,0 max.
Mo	0,6 max.
As	0,8 max.
$PO_4$	6,0 max.
$SO_4$	15,0 max.
F	0,1 max.
outros halogênios	0,1 max.
carbonato	1,0 max.
$H_2O$	10,0 max.
granulação	1/4" max.
U insolúvel em $HNO_3$	0,05 max.
substâncias orgânicas	0,1 max.
terras raras	0,2 max.
Th	2,0 max.

TABELA 3 Especificações para concentrados de urânio, segundo a USAEC(2).

	ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA				CANADÁ		ÁFRICA		AUSTRÁLIA
	Novo México, Colorado Utah, Arizona (minérios com baixo teor de V)		Uravan Belt (minérios com alto teor de V)		Blind River	Bancroft	Congo Belga	África do Sul	
Processo	lixiviação com carbonato, precipitação com soda	lixiviação ácida troca iônica	lixiviação ácida, extração por solventes	lixiviação ácida, troca iônica ou extração por solventes	lixiviação ácida, troca iônica	lixiviação ácida, troca iônica	lixiviação ácida, troca iônica	lixiviação ácida, troca iônica	lixiviação ácida, troca iônica
Constituinte									
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , %	75-85	65-79	70-75	75-85	70-80	60-65	48-73	75-85	55-70
H <sub>2</sub> O, %	1-7	2-10	0.01-0.1	0-1	<1	<1	0.1-0.5		0.2-0.5
As, %	traços	traços-1	0.01-0.1	traços-1	<0.01	<0.01	<0.02	<0.10	0.02-0.2
B, ppm	<50	<50	<50	<50	3-4	30-50	80-600	20	4-40
Cu, %	traços-0.25	traços-0.03	traços-0.1	traços-0.05	<0.01	<0.01	0.4-2	0.4	0.01-1
F, %	traços-0.03	traços-0.03	0.01-0.04	traços-0.03	-	-	-	-	-
Haletos, %	0.03-0.14	traços-0.08	0.01-0.4	traços-0.03	0.04-0.22	0.01-0.04	0.02-0.03	0.03	0.05-0.15
Fe, %	0.1-0.8	1-5	9-13	1.5-5	0.15-0.45	-1	0.4-4	>0.4	>4
MnO <sub>3</sub> , %	0.02-0.06	0.02-0.5	0.05-1	0.1-1	0.03-0.04	0.001-0.01	0.2-0.6	0.01	0.01-0.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0.05-0.2	1-5.5	0.2-3	0.1-0.5	0.10-0.13	0.2-0.6	0.25-0.7	0.06	0.1-1
Na, %	4.5-9	0.2-4.5	0.1-0.5	1-5	3-4	1-2	0.07-2	0.04-0.2	~2
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , %	0.2-2	3-17	0.3-1.0	1-8	0.5-1.5	0.3-0.5	1-37	1-5	0.5-2.5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0.05-0.4	traços-0.36	0.05-0.3	1-6	<0.002	<0.002	0.002-0.004	<0.002	<0.002
terras raras, ppm	-	-	-	-	15-80	50-75	-	-	-
ThO <sub>2</sub> , %	-	-	-	-	0.01-0.85	0.5-0.6	-	-	-

TABELA 4 Análises de Concentrados de Urânio (2)

durante a dissolução do DUS com ácido clorídrico não estão bem estabelecidas (18), ao contrário das reações que ocorrem durante a dissolução do DUS com ácido nítrico, onde existem estudos completos, como o efetuado por Harrington, e Ruele (2).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Equipamento

- Agitador mecânico tipo RM22 V110-125  
procedência : Jucke Kunkel K.G.
- Copo de vidro com capacidade de quatro litros
- Termômetro com graduação de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $110^{\circ}\text{C}$
- Agitador de vidro
- Funil de separação com capacidade de 500 ml
- Kitasato com capacidade 4000 ml
- Filtro de aço inoxidável com lona dupla, de diâmetro interno 9,6 cm.
- Bico de Bunsen, tela de amianto, suporte e garras



### 3.2. Reagentes

Urânio - O urânio utilizado sob a forma de diuranato de sódio não calcinado foi fornecido pela Administração da Produção da Monazita (tambor B-115 - T 10,5 ; L 104,5 ; L 18 U AFM nº 43).

Cloreto de alumínio anidro - Procedência: E. Marck. A.G.D'Arms tadt - Alemanha - Pureza 97%.

Sulfato ferroso amoniacal - Procedência: Carlo Erba do Brasil S.A. Pureza : 99%. Com êle foram preparadas soluções de Fe-III por oxidação com  $H_2O_2$ .

Água oxigenada 20 volumes - Procedência: Usina Colombina S. A. SP.

Ácido clorídrico - Procedência : J.T.Baker - Produtos Químicos Ltda. SP.

Carvão ativo - Procedência : Indústria de derivados de madeira "Carvorite" Ltda. Tipo : X-N-F = A

Cola - A solução de cola foi preparada segundo método fornecido pela A.P.M. que transcrevemos abaixo:

Concentração : 10 litros de água destilada

900 gramas de cola

Proporção utilizada : 1 parte de cola para cinco partes de silício.

Celite - Número 505

Água - Sempre que necessário o uso de água empregou-se água deionizada.

### 3.3. Procedimento

O ataque do DUS foi efetuado com ácido clorídrico 5,8 M. O DUS seco é colocado no reator que contém quantidades de água deionizada suficiente para preparar u'a massa pastosa; em seguida adiciona-se uma quantidade estequiométrica de ácido, suficiente para dissolver cerca de 99% do urânio, bem como a quantidade de solução de cola necessária à coagulação da sílica (19) e de outras impurezas.

O ácido clorídrico é adicionado lentamente (trinta minutos), à massa pastosa, sob agitação uniforme. Em seguida à introdução do ácido, a temperatura é elevada a 80°C.

Após dez minutos de aquecimento a 80°C, adicionam-se à mistura de 2 ml de água oxigenada para favorecer a oxidação de pequenas quantidades de urânio reduzido. (Verifica-se o escurecimento da solução quando esta não é adicionada).

Cinco minutos após a adição de água oxigenada junta-se celite

(terra influsória) como auxiliar de filtração, (adicionado numa relação 3% de celite/urânio).

Deixa-se a mistura por mais dez minutos sob agitação à temperatura de 80°C, quando então adiciona-se água suficiente para a obtenção de soluções de concentração adequada de urânio.

O material é filtrado a quente, em filtro de aço inoxidável provido de lona. Remove-se o resíduo contendo certa quantidade de urânio, tório e terras raras, fósforo, ferro e silício. Efetua-se a seguir a lavagem do resíduo com água deionizada.

Por meio deste procedimento obtém-se soluções de cloreto de urânio de concentração 80 g U/l e com condições satisfatórias de filtrabilidade. Estas soluções de cloreto de urânio possuem também boas condições de estabilidade (não ocorre precipitação ou coagulação de sílica) podendo ser estocadas por muito tempo.

### 3.3.1. Dados numéricos característicos do procedimento

<u>Materiais</u>	<u>Quantidades</u>
DOS não calcinado .....	250 g
HCl (5,8 M) .....	275 ml
Solução de cola .....	8 ml
Celite nº 505 .....	8 g
água oxigenada .....	2 ml

Temperatura inicial da mistura :  $22^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$

Temperatura no final de entrada do ácido :  $41^{\circ}\text{C} - 45^{\circ}\text{C}$

Tempo de entrada do ácido : 30 min.

#### Digestão

Tempo de digestão total : 30 min.

Temperatura de digestão :  $80^{\circ}\text{C}$

#### Filtração

Temperatura de filtração (após dissolução) :  $60^{\circ}\text{C}$

Tempo de filtração : 4 minutos

Celite : 4,8 g (3% celite/urânio)

#### Filtrado

pH = 3,2

Volume : 2000 ml

Urânio (como U) : 81,8 g/l

Fósforo (como P) : 13,6 mg/l

Silício (como Si) : 133,2 mg/l

Relação Th/U : 2,17 (observação: relação original : 3,2)

Ferro (como Fe) : 100 mg/l

#### Torta Residual

Úmida : 41,2 g

Sêca : 14,4 g

Umidade : 67,4%

Urânio na torta sêca : 6,4%

### 3.4. Métodos Analíticos

Urânio - O método de separação e concentração do urânio envolve a extração com uma mistura de fosfato de n-tributilo (TBP) 35% em varsol. Esta extração permite a eliminação de muitas impurezas (20).

Após a separação por extração utiliza-se o método descrito por Main (20) e (21) de titulação indireta do urânio.

Fósforo - O método baseia-se na precipitação do fosfomolibdato, dissolução com excesso de hidróxido de sódio (22) de título conhecido e titulação do excesso de hidróxido de sódio.

Ferro - Utiliza-se o método colorimétrico para a determinação do ferro, empregando-se orto-fenantrolina. Anteriormente, é feita uma precipitação com soda para a eliminação de fosfato e silício.

Silício - O método empregado para a determinação gravimétrica do silício consiste no método clássico de desidratação. O ácido silícico é removido por filtração e fluorizado (23).

Tório: Determinação da relação Th/U (24) - A relação Th/U significa a razão entre as alturas dos fotopicos do tório-234 de 0,092 MeV e do urânio-235 de 0,184 MeV medidos no espectro de raios gama das solu

ções de urânio. O aparelho empregado é um analisador monocanal, marca Nuclear Chicago, com registrador gráfico. A relação Th/U dá uma medida da descontaminação do tório presente em soluções de urânio.

#### 4. DISSOLUÇÃO

Dados Experimentais - Realizou-se grande número de experiências procurando-se as melhores condições para a dissolução do diuranato de sódio com ácido clorídrico.

O efeito da temperatura é de importância relevante. Abaixo de 50°C a filtração é demorada. De 50°C a 90°C a filtração decorre em tempos razoáveis, obtendo-se filtrados límpidos.

Durante a dissolução do DUS com o ácido clorídrico experimentaram-se alguns aditivos, com o objetivo de remover parcialmente o silício e o fósforo do cloreto de uranilo e melhorar a filtração. Esta foi efetuada sempre empregando-se celite como agente auxiliar.

##### 4.1. Aditivos experimentados para melhorar a descontaminação do silício e do fósforo na dissolução do DUS

Cola - É utilizada na remoção do silício e do fósforo (19,25, 26) da solução de cloreto de uranilo. Experiências sem o emprego de cola apresentaram concentração de cerca de 320 mg

Si/l e 70 mg P/l (Tabela 5); com o emprego de cola obtém-se concentrações de cerca de 130 mg Si/l e 14 mg P/l (Tabela 5).

Conclui-se, portanto, que a utilização da cola favorece a remoção do Si e do P dos filtrados da dissolução. Além desta vantagem, a cola é um auxiliar da filtração, atuando como agente de aglomeração de pequenas partículas.

Fe<sup>+++</sup> - Experimentou-se o uso de Fe-III adicionado como FeCl<sub>3</sub> à mistura, logo após o final da introdução do ácido clorídrico. Sendo o íon Fe<sup>3+</sup> facilmente hidrolizado, era de esperar que contribuísse arrastando e coletando elementos como o fósforo (fosfato de ferro), tório e terras raras (coprecipitação nos sais básicos de Fe). As experiências mostraram que, realmente, há boa descontaminação de fósforo (Tabela 5) não se observando, porém, descontaminação apreciável de tório. Por outro lado a descontaminação de silício foi apreciável (Tabela 5). Contudo, ocorre também o aumento da concentração do Fe-III no UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> filtrado. Por esta razão deixou-se de considerar o uso de ferro na dissolução.

Al<sup>+++</sup> - Foi experimentada a utilização do Al<sup>+++</sup> (na forma de AlCl<sub>3</sub>) com a mesma finalidade que o Fe<sup>+++</sup>. Também neste caso os resultados foram semelhantes aos conseguidos com o uso de Fe-III com um leve acréscimo da concentração de ferro no filtrado.

Oelite - Ficou demonstrado que o uso de oelite (terra infusõ

Experiência nº	aditivo	tempo de filtração (min)	relação Th/U (*)	P mg/l	Fe mg/l	Si mg/l
1	-	17 ****	2,19	77,0	109	311
2	-	16 ****	2,20	65,0	130	328
3	-	13 ****	2,18	71,0	106	306
4	cola	4	2,17	13,6	100	133
5	cola	5	2,16	13,9	97	136
6	cola	5	2,16	14,1	101	131
7	cola	4	2,16	13,8	98	134
8	Fe-III**	5	2,12	16,6	286	138
9	Fe-III	6	2,12	15,8	281	141
10	Fe-III	6	2,16	16,2	284	138
11	Al-III***	6	2,14	20,4	144	143
12	Al-III	5	2,17	19,7	161	141
13	Al-III	6	2,19	21,2	138	148

TABELA 5 Efeito da adição de cola, ferro e alumínio na descontaminação de tório, fósforo, ferro e silício na fase de dissolução do DUS com ácido clorídrico.

Filtrado (cloreto de uranilo) : U : 79 - 84 g/l  
 pH : 3,1 - 3,2  
 volume : 2000 ml

Temperatura de digestão : 80°C  
 Tempo de digestão total : 30 minutos  
 Celite : 3%U = 4,8 g

- (\*) relação Th/U original = 3,2  
 (\*\*) Fe-III total após adição :  $\bar{=}$  300 mg/l  
 (\*\*\*) Al-III total após adição :  $\bar{=}$  250 mg/l  
 (\*\*\*\*) sem celite. Demais experiências com uso de celite



ria) como auxiliar de filtração diminui consideravelmente o tempo de filtração. Foi adotado, como norma neste trabalho o uso de 3% celite/urânio nas dissoluções do DUS. A Tabela 6 mostra o efeito deste auxiliar de filtração numa série de experiências.

Deve-se ressaltar que:

1. O emprego da cola mostrou ser eficiente na remoção do fósforo e do silício das soluções de cloreto de urânio. É necessário que a solução de cola seja recém preparada, caso contrário ocorre fermentação, com perda de suas propriedades características.
2. Verifica-se a necessidade de se adicionar, durante a dissolução, um agente oxidante (no caso a água oxigenada concentrada na proporção de 1 ml  $H_2O_2$ /litro de filtrado) a fim de oxidar algum urânio IV a urânio VI.
3. A utilização do celite como auxiliar de filtração, para as experiências de dissolução conduzidas como descritas nesta dissertação, mostrou ser conveniente, as experiências sem o seu emprego apresentaram tempos de filtração elevados. Experimentou-se a substituição do celite por carvão ativo porém o resultado não foi satisfatório.
4. Observa-se também que a utilização de celite co

		filtrado				torta residual	
tempo de filtração (min)	celite	relação Th/U (*)	P mg/l	Fe mg/l	Si mg/l	úmida (g)	sêca (g)
7	sim	2,18	77	115	308	42,1	14,8
7	sim	2,20	71	114	311	41,3	14,6
18	não	2,18	76	113	312	39,9	14,3
16	não	2,19	77	117	307	40,8	14,7

TABELA 6 Efeito do uso de celite como auxiliar de filtração na dissolução de DUS com ácido clorídrico.

Filtrado (cloreto de urânio): pH = 3,2 ;

Urânio = 80-82 g/l U ;

Volume = 2000 ml .

(\*) relação Th/U original = 3,2

no agente auxiliar de filtração não acarreta aumento do teor de silício no filtrado (Tabela 6).

#### 4.2. Vantagens e desvantagem do processo de dissolução do diuranato de sódio com ácido clorídrico

4.2.1. Não há formação de vapores nem espuma, não havendo portanto necessidade da construção de equipamento especial para a retirada de vapores, como no caso da dissolução do diuranato de sódio com ácido nítrico (16). A dissolução do DUS com ácido clorídrico coloca o urânio numa solução conveniente para facilitar a formação posterior de um clorocomplexo aniônico firmemente fixado numa resina aniônica forte.

4.2.2. A utilização de cola promove remoção satisfatória do silício e do fósforo das soluções de cloreto de urânio, melhorando também as condições de filtração da mistura por atuar como agente aglomerante de partículas.

4.2.3. O ácido clorídrico é mais barato do que o nítrico.

##### Desvantagem

O ácido clorídrico e os cloretos atacam o aço inoxidável, sendo necessária a utilização de recipientes que lhes sejam resistentes. Recomenda-se, por isso, a utilização de recipientes revestidos internamente com PVC ou recipientes de fibra de vidro ou mesmo plástico como o polipropileno ou PVC.

### CAPÍTULO III

#### PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO POR RESINA ANIÔNICA FORTE E ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DE IMPUREZAS

##### 1. RESINAS TROCADORAS DE IONS COMO TÉCNICA DE PURIFICAÇÃO

Durante a última década aumentou consideravelmente a popularidade da técnica de troca iônica como um auxiliar na química inorgânica, na química analítica, na físico-química e na química industrial. O campo tem sido freqüentemente revisado, e o número de publicações a respeito vem crescendo de forma acelerada. Uma consulta à literatura mostra que a maior parte da atenção foi dada, inicialmente, à resina catiônica, enquanto que a utilização da troca aniônica não teve a devida atenção até alguns anos atrás. Contudo, a aplicação de resinas aniônicas vem aumentando enormemente, quer em química analítica quer em instalações industriais.

Existem atualmente várias instalações industriais uti

lizando-se de trocadores aniônicos, particularmente com respeito à hidro metalurgia do urânio. Outra aplicação industrial da resina aniônica tem lugar na deionização da água.

Kraus e Nelson (27) mostram 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 foram encontradas condições para sorção de praticamente todos os metais em resinas aniônicas, exceto para alguns metais alcalinos. Como os não metais são mais comumente encontrados na forma de íons negativos, isto implica que, neste caso, a troca aniônica pode ter maiores aplicações do que a troca catiônica.

As reações de troca iônica para os elementos metálicos, quer como cátions fixados em resinas catiônicas, quer como complexos metálicos aniônicos, fixados em resinas aniônicas, apresentam algumas vantagens quando comparados com os processos convencionais de precipitação.

Os processos de troca iônica são simples e geralmente podem ser alcançadas separações com grande rapidez; devem ser tomadas precauções no sentido da verificação da composição da solução de carga e sorção dos diversos elementos para que se possam realizar separações satisfatórias. As colunas de troca iônica exibem um grande número de estágios teóricos por unidade de comprimento, constituindo-se este fato em vantagem adicional. Ademais, com resinas de troca iônica convencionais,

as velocidades de difusão são suficientemente grandes para permitir operações com velocidades de escoamento relativamente altas.

A troca iônica com o auxílio das modernas resinas é aplicável às soluções cujas concentrações variam de um limite muito baixo até concentrações elevadas, com a mesma facilidade e eficiência.

A operação de troca iônica é determinada pelo ajustamento de uma série de variáveis (28), a saber: o tipo da resina (catiônica ou aniônica), a capacidade da resina utilizada, as condições de fixação, de lavagem e de eluição. A capacidade de uma resina é propriedade de importância fundamental e está relacionada com sua estrutura e seus grupos ativos. A capacidade teórica de uma resina é uma constante, mas a porcentagem da capacidade usada na fixação de um dado íon depende grandemente da competição oferecida por outros íons na solução a ser processada, assim como das variáveis que regulam o processo, principalmente na fase de sorção.

## \* 2. APLICAÇÃO DE RESINAS IÔNICAS A PURIFICAÇÃO DO URÂNIO

Na purificação do urânio pode-se empregar procedimentos distintos, dependendo do sistema a ser purificado. Assim, por exemplo, íons  $UO_2^{++}$  são fixados em resina catiônica, íons  $|UO_2(SO_4)_2|^{--}$  e  $|UO_2(SO_4)_3|^{4-}$  em resina aniônica.\*

O uso de resinas aniônicas ou de resinas catiônicas

(16) ou de ambas simultaneamente (15) na purificação do urânio já é conhecido. O urânio é fixado na resina, esta é lavada e eluída com soluções apropriadas, de acordo com o sistema escolhido.

Utilizando-se estas propriedades, desenvolveram-se vários processos para a purificação de urânio, seja em escala de laboratório, seja em escala piloto, semi-industrial ou industrial. Um processo contínuo deste último tipo é o Excoer (29, 30, 31) que é um método que possibilita a preparação do tetrafluoreto de urânio puro, por via aquosa, a partir de urânio bruto. O processo foi estudado nos laboratórios de Oak Ridge (O.R.N.L.) E.U.A. Neste processo o urânio VI é isolado, parcialmente purificado e combinado com uma espécie aniônica desejada, via troca iônica. Após a redução do urânio VI a urânio IV, eletroliticamente, ou com ferro metálico, precipita-se o tetrafluoreto de urânio hidratado ( $UF_4 \cdot H_2O$ ) com ácido fluorídrico. Posteriormente, por desidratação controlada, obtém-se o tetrafluoreto anidro puro.

O processo Excoer tem poucas fases, a saber: a concentração, a purificação e a conversão à espécie química desejada, são realizadas em uma única operação em seqüência. Outrossim, quase todas as fontes de urânio bruto podem ser usadas visto que a troca iônica é facilmente adaptável aos sistemas sulfato, nitrato ou cloreto. O processo foi empregado para lixívias de minérios, concentrados de urânio e soluções de nitrato de urânio já parcialmente purificadas.

A fase de troca iônica é a que possibilita, realmente, a adaptação e a flexibilidade de aplicação do processo Excoer a uma varie

dade de soluções impuras de urânio. Os íons uranilo ( $UO_2^{++}$ ) formam, com vários ligantes, complexos aniônicos que possuem uma alta e quase seletiva afinidade pelas resinas aniônicas (29). Geralmente, os sistemas sulfato e cloreto são os mais usados para a sorção do urânio em resinas aniônicas.

O processo Excoer mostra bem que a troca iônica é uma excelente fase de purificação. Os metais alcalinos e as terras raras, por exemplo, são facilmente separáveis do urânio, com fatores de descontaminação de até  $10^3$  a  $10^5$ . Espécies aniônicas como o boro, o sulfato, o fosfato, o arsênio e o silício são seletivamente eluídos antes do urânio.

### \* 2.1. Uso da resina catiônica na purificação do urânio brasileiro

Os primeiros estudos efetuados no Brasil para a instalação de uma planta piloto baseada no processo de troca iônica (15) foram feitos, inicialmente, na Divisão de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, em 1959. Após estudos preliminares em laboratório, seguiu-se a instalação e operação de uma planta piloto, que iniciou seus trabalhos em 1960 e continuou operando até 1963, quando terminou sua primeira fase, preparando-se algumas toneladas de diuranato de amônio puro. Este sal foi transformado posteriormente em  $UO_2$  e utilizado para a fabricação de elementos combustíveis, (32) pela Divisão de Metalurgia Nuclear do I.E.A. Estes elementos combustíveis foram empregados na construção de uma unidade sub-crítica, atualmente instalada no Instituto de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, em Recife. Cumprida a primeira fase de sua existência esta planta piloto foi desmontada.



Após a construção do prédio da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica e com os conhecimentos adquiridos durante a operação da primeira planta piloto, desenhou-se e montou-se uma nova unidade. Esta unidade entrou em operação em janeiro de 1969 e continuou a ser operada com o propósito de complementar os estudos da tecnologia de purificação de urânio por troca iônica, de treinar novos engenheiros químicos e químicos da Divisão de Engenharia Química e preparar DUA para uso da Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, objetivando a fabricação de elementos combustíveis para reatores de pesquisas.

O processo de purificação por troca iônica (16), em uso na planta piloto da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, envolve os seguintes processos químicos principais, Figura 5.

1. Dissolução fracionada do concentrado de urânio (DUS).
2. Descontaminação do tório e das terras raras por precipitação com o ácido oxálico.
3. Complexação de impurezas com EDTA.
4. Purificação do urânio por troca iônica compreendendo as seguintes operações :
  - 4.1. Sorção do íon  $UO_2^{++}$  pela resina catiônica.

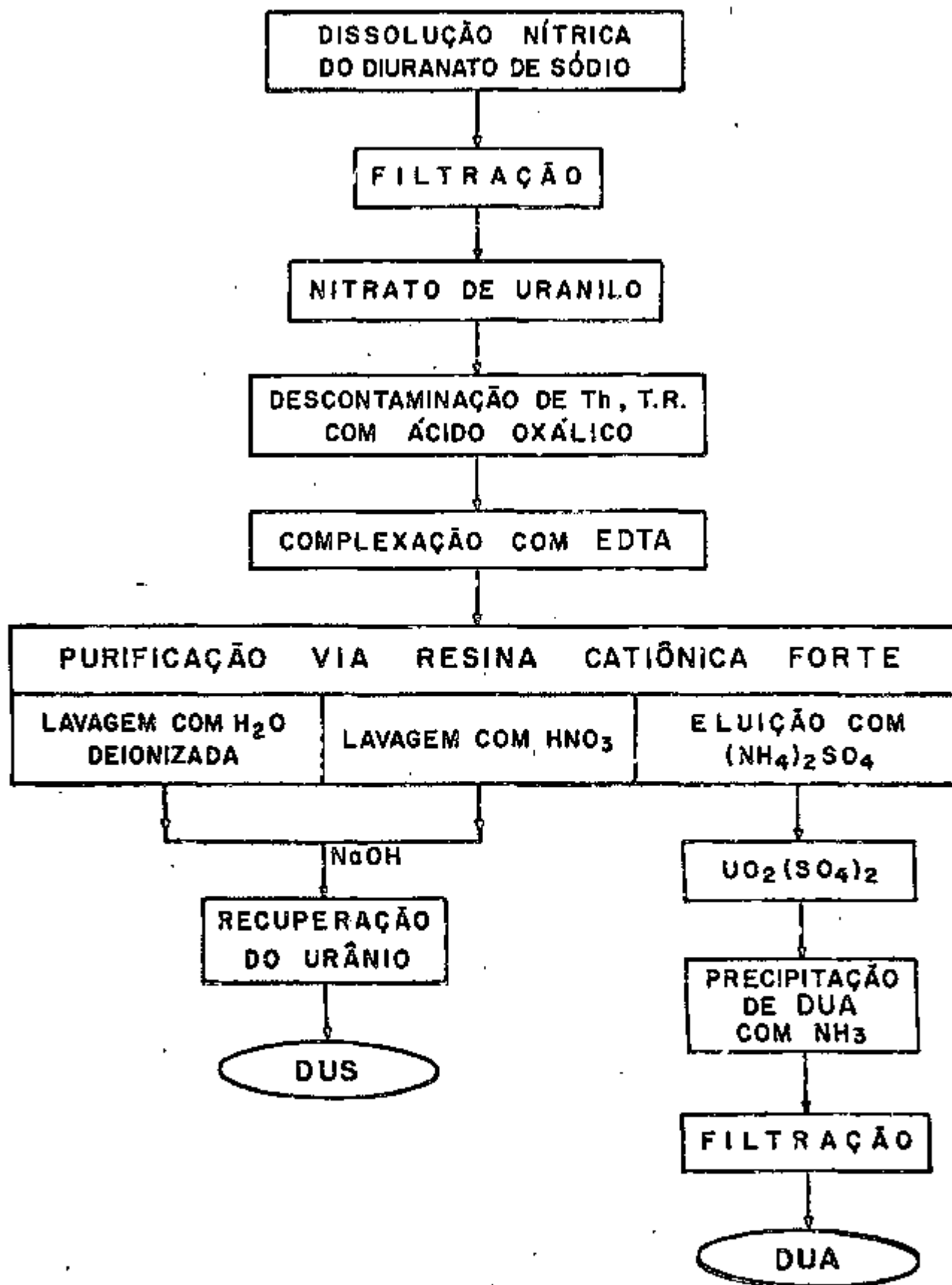


FIGURA 5 Esquema do processo nítrico.

- 4.2. Lavagem da coluna com água.
  - 4.3. Lavagem da coluna com ácido nítrico diluído.
  - 4.4. Eluição do urânio com sulfato de amônio.
  - 4.5. Retrolavagem da coluna com água e condicionamento para o próximo ciclo.
5. Precipitação do diuranato de amônio.

Neste processo (16), na fase de saturação da resina, isto é, na carga com o íon  $UO_2^{++}$ , cada coluna com 140 litros de resina recebe como influente 175 litros de solução de nitrato de urânio tendo a concentração de 75 g U/l.

A capacidade prática da resina é de aproximadamente 90 g U/l de resina úmida, nas condições mencionadas.

### 3. ESTUDO DO SISTEMA $UO_2Cl_2$ - RESINA ANIÔNICA E SUA POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO A PURIFICAÇÃO DE URÂNIO

A pesquisa de um novo 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 meio de troca iônica,

instalada na D.E.Q. (16).

Quando de nossa permanência na referida unidade, como encarregado do setor de troca iônica, tivemos a oportunidade de verificar a existência de diversas dificuldades decorrentes do fato de nosso único concentrado de urânio (DUS) conter quantidades substanciais de tório e de terras raras, bem como de matéria orgânica.

Assim, a presença de material orgânico durante a dissolução com ácido nítrico provoca a formação de espuma e o desenvolvimento de vapores.

A existência de quantidades apreciáveis de tório e terras raras acarretou a necessidade de precipitação destas impurezas com ácido oxálico (16), antes da sorção do urânio na resina.

Outra dificuldade encontrada foi a descontaminação de fósforo do urânio, nas colunas de resina catiônica, o que obrigou a utilização de grandes volumes de solução de lavagem (16).

A tentativa de contornar os problemas citados conduziu ao estudo de um processo de purificação utilizando resina aniônica forte em meio clorídrico.

### 3.1. Equipamento empregado no processo clorídrico

- Colunas de vidro, com e sem sifão, com capacidades de 90 e 20 ml de resina úmida, respectivamente (pormenores na Figura 6).

- Alimentador acoplável às colunas de vidro (Figura 6).
- pHmetro-Metrohm A.G.Herisau - modelo E-396
- Garras e suportes metálicos, agitadores magnéticos, tubos de plástico com tampa, placas de plástico, coletores de frações, copos e vidraria em geral.

### 3.2. Reagentes

- Soluções de cloreto de uranilo obtidas por dissolução do diu ranato de sódio com ácido clorídrico.

- Cloreto de sódio.P.A.

Procedência : Carlo Erba S.A.

- Ácido Clorídrico

Procedência : J.T.Baker, Produtos Químicos Ltda. São Paulo

- Cloreto de alumínio anidro

Procedência : Merck's Laborpraparate. Alemanha

- Álcool etílico comercial

Procedência : Companhia Nacional de Álcool. São Paulo

Análise deste álcool mostrou : resíduo após calcinação a;

900°C	:	6 mg/l
Cd	:	ausente
B	:	20 µ g/l

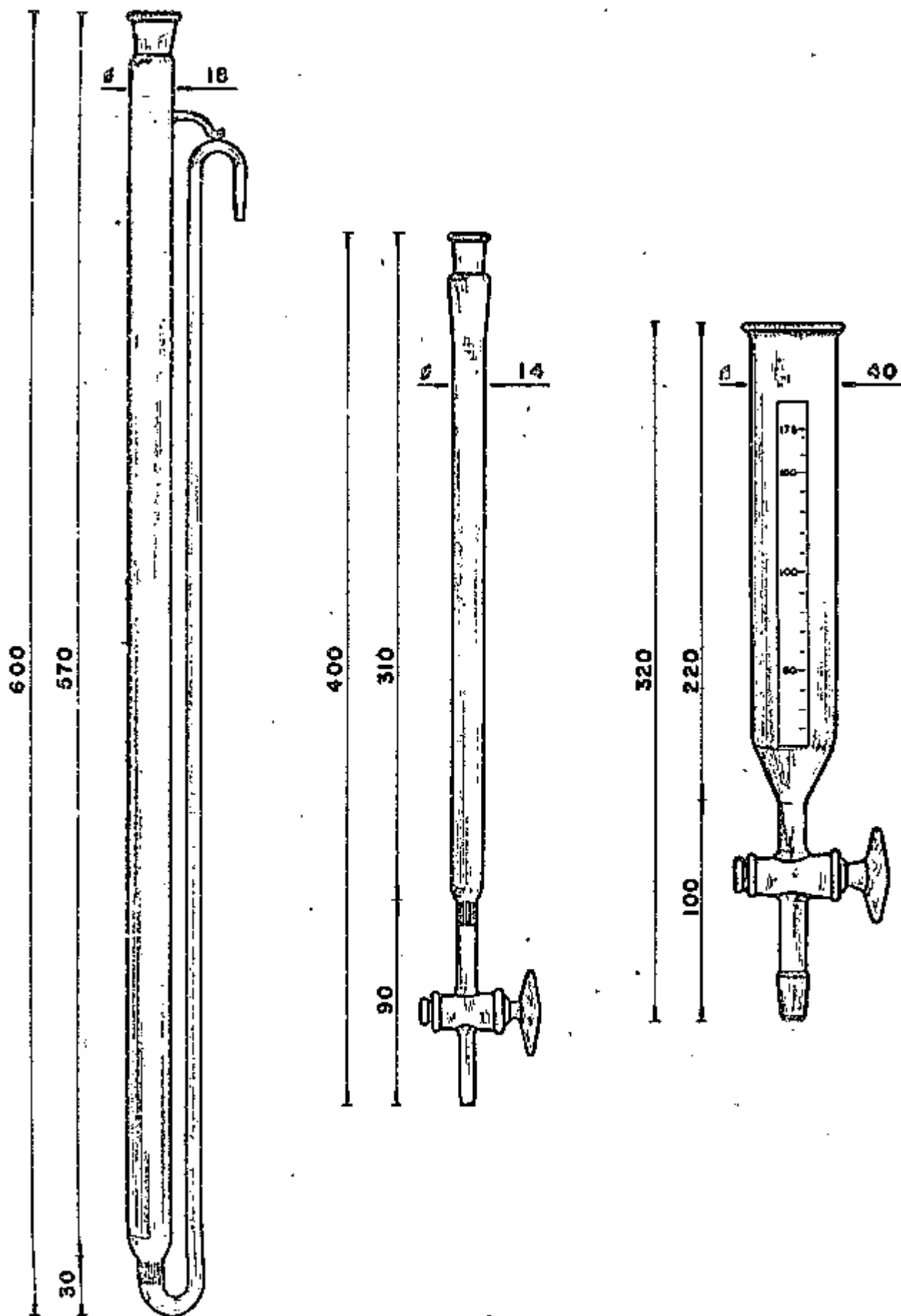


FIGURA 6 Colunas para as experiências de troca iônica e sistema de alimentação das soluções (medidas em mm).

- Resina Nalcite SAR - aniônica forte, poliestireno divinilbenzeno - 30 malhas (0,53 mm).

Procedência ; Nalco USA

- Cloreto de amônio P.A.

- Solução de ferrocianato de potássio a 2%.

#### Traçadores

Fósforo-32 - Produzido na Divisão de Radioquímica do I.E.A. segundo método descrito em (36); usado como solução de fosfato de sódio de atividade específica elevada.

Ferro-59 - Obtido pela irradiação de ferro metálico no reator de pesquisas do I.E.A. Soluções de cloreto de ferro III foram obtidas por dissolução com ácido clorídrico e oxidação com  $H_2O_2$ .

Cádmio-115 - Obtido por irradiação de cádmio metálico no reator de pesquisas do I.E.A. Soluções preparadas por dissolução com ácido clorídrico.

### 3.3. Purificação do cloreto de urânio por meio de resina aniônica forte

A utilização da resina aniônica forte no presente estudo, prende

-se, por um lado, às características especiais do concentrado de urânio que constitui a matéria prima utilizada, já que ele contém, como foi visto no capítulo anterior, entre outras impurezas, tório e terras raras, requerendo atenção especial para sua separação do urânio; por outro, a facilidade de formação de uma espécie cloro-complexa aniônica do urânio e a possibilidade de retenção seletiva deste complexo numa resina aniônica forte.

Estas considerações levaram à dissolução do diuranato de sódio com ácido clorídrico. Ainda, por conveniência, essa 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 aproximadamente 99,9 % do urânio. Com esta técnica de dissolução, separaram-se dele frações significativas de certas impurezas presentes no urânio, ficando no resíduo, como foi comprovado para o silício, o fósforo, o tório, as terras raras e o ferro.

A solução de cloreto de uranilo filtrado seria então destinada à sorção do urânio na resina aniônica, separando-o das impurezas que ainda o acompanham. Esta sorção 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 complementada pela lavagem adequada da resina.

Sabia-se, previamente que o íon  $UO_2^{++}$  requer concentrações consideráveis de íon  $Cl^-$  para a formação das espécies cloroaniônicas. A concentração de  $Cl^-$  no cloreto de uranilo filtrado após a dissolução não



atinge o nível requerido; assim o estudo seguinte foi dedicado a conhecer e a estabelecer as concentrações mínimas ideais de cloreto, nas soluções de  $UO_2Cl_2$ , capazes de permitir a fixação do urânio em resina. Era desejável uma concentração mínima e suficiente de cloreto para formar o cloro-complexo aniônico do íon urânio, sem contudo usar um excesso desnecessário, embora se tenha escolhido uma fonte de cloreto, a mais barata, ou seja um cloreto de sódio comercial.

Efetuarão-se experiências exploratórias em copo e em coluna para a verificação das condições ideais da solução de carga, com respeito a fixação do urânio na resina.

As experiências para a confirmação das características da solução de carga (concentração de urânio, molaridade em NaCl e pH) objetivando a fixação do urânio na resina, foram efetuadas em copo e desenvolveram-se da forma descrita a seguir.

#### 3.4. Estudo da concentração ideal de cloreto para a formação de cloro-complexo aniônico de urânio e sua sorção em resina aniônica forte

Utilizou-se neste estudo solução de cloreto de urânio com concentração de cerca de 80 g U/l, isto é, com a concentração original dos filtrados da dissolução de DUS com ácido clorídrico feita no presente processo.

A parte experimental foi executada da seguinte forma:

Em cada copo de uma série de seis, munidos de agitadores magnéticos, colocaram-se 20 ml de resina úmida. Em seguida foram adicionados 20 ml de soluções de cloreto de urânio, 80 g/l em U e pH=1,0 - 1,5, cujas concentrações de NaCl foram ajustadas para 1, 2, 3, 4, 5 e 6M, respectivamente. As misturas foram agitadas por 45 minutos, à temperatura ambiente ( $-25^{\circ}\text{C}$ ), tempo suficiente para atingir o equilíbrio. (Experiências programadas e executadas para determinar o tempo de equilíbrio para este sistema revelaram que em 35 minutos já foi estabelecido o equilíbrio). A resina foi separada e o urânio foi determinado nas soluções, obtendo-se os resultados da Tabela 7.

Verifica-se pelos resultados alcançados que as soluções que melhores condições de fixação apresentaram foram as de 5,0 M e 6,0 M em NaCl. Acima deste valor as soluções de cloreto de urânio apresentam cristalização de cloreto de sódio, por saturação.

### 3.5. Concentração ideal de urânio nas soluções de cloreto de urânio para sorção na resina aniônica

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

Procedeu-se a este estudo da seguinte forma:

experiência nº	molaridade da solução em NaCl (M)	concentração de urânio na solução após equilíbrio (g/l)	urânio retido na resina (%)
I	1,0	32,4	59
II	2,0	17,3	78
III	3,0	16,2	80
IV	4,0	13,7	83
V	5,0	9,3	88
VI	6,0	9,3	88

TABELA 7 Determinação da concentração de cloreto na solução de carga

Cloreto de urânio : 80 g U/l e pH=1,0 - 1,5  
 Volume de resina : 20 ml  
 Volume de solução : 20 ml  
 Tempo de equilíbrio : 45 min.

Em cada copo de uma série de onze, munidos de agitadores magnéticos, colocaram-se 20 ml de resina úmida. Em seguida foram adicionados 20 ml de soluções de cloreto de urânio, 5M em NaCl e pH=1,0, cujas concentrações em urânio foram ajustadas para 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 120 g U/l, respectivamente. As misturas foram agitadas por 45 minutos, à temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ), tempo suficiente para atingir o equilíbrio. A resina foi separada e o urânio foi determinado nas soluções, obtendo-se os resultados da Tabela 8.

Examinando os resultados da Tabela 8, observa-se que a fixação do urânio na resina é máxima no intervalo de 20 a 80 g/l em U. Acima de 80 g/l em U a sorção do urânio vai decrescendo. Estes dados permitiram escolher, como nível de concentração para a sorção de urânio na resina, soluções ao redor de 80 g/l. Claro está que, embora a retenção do urânio seja boa em soluções abaixo de 80 g/l, por considerações de ordem prática não é conveniente, pois envolve maiores volumes a serem percolados através da coluna.

### 3.6. Determinação do pH ótimo da solução de carga

Sendo o pH da solução de carga um dos parâmetros importantes para a fixação do urânio na resina procurou-se estabelecer o pH mais conveniente para o fim almejado. Com esta finalidade foi feita uma série de experiências usando-se soluções nas condições ótimas de sorção do urânio na resina, isto é, cujas concentrações são 80 g/l em U e 5M em NaCl, variando-se o pH na faixa 0,5 a 3,0.

Estas experiências foram conduzidas da seguinte forma:

experiência nº	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

TABELA 8 Determinação da concentração ótima de urânio em soluções de cloreto de urânio para fixação em resina aniônica forte

Concentração da solução em NaCl = 5M

pH das soluções = 1,0 - 1,5

Volume de resina = 20 ml

Volume da solução = 20 ml

Tempo de equilíbrio = 45 min.

Em cada copo de uma série de seis, munidos de agitadores magnéticos, colocaram-se 20 ml de resina úmida. Em seguida foram adicionados 20 ml de soluções de cloreto de urânio 80 gU/l e 5M em NaCl cujos pH foram ajustados para 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,5 e 3,0 com ácido clorídrico, respectivamente. As misturas foram agitadas por 45 minutos, à temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ), tempo suficiente para atingir o equilíbrio. A resina foi separada e o urânio foi determinado nas soluções, obtendo-se os resultados da Tabela 9.

Verifica-se pelos resultados que as soluções que melhores condições apresentaram foram as de pH=1,0 e 1,5, podendo-se então trabalhar sempre neste intervalo. Não foram feitas experiências com pH inferior a 0,5 por serem desinteressantes, consumindo maior quantidade de ácido desnecessariamente. Por outro lado, acima de pH 3,0 ocorre precipitação do urânio.

Conhecidas as condições ideais da solução de carga, em copo, passou-se à execução de experiências em coluna.

Com base nas experiências realizadas escolheu-se uma vazão para a carga de  $1,8 \text{ ml.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Efetuarão-se diversas experiências em coluna contendo 90 ml de resina aniônica forte. Verificou-se que havia retenção do urânio de 140 ml de solução de cloreto de urânio com 80 g U/l, 5M em NaCl e pH=1,0 -1,5. Em outras palavras, nestas condições, a capacidade da resina com relação ao urânio foi de cerca de 125 g U/l de resina. A verificação do

experiência nº	pH da solução original	concentração de U na solução após o equilíbrio com a resina (g/l)	urânio retido na resina (%)
10	0,5	9,6	88
11	1,0	7,3	91
12	1,5	7,9	90
13	2,0	10,9	86
14	2,5	16,2	80
15	3,0	19,4	76

TABELA 9 Determinação do pH ótimo da solução de cloreto de urânio para saturação da resina aniônica

Cloreto de urânio : 80 g U/l  
 Concentração em NaCl : 5,0 M  
 Volume da resina : 20 ml  
 Volume de solução : 20 ml  
 Tempo de equilíbrio : 45 min.

início da saída de urânio no efluente foi efetuada com o ferrocianato de potássio a 2%, e quando positivada, foi dada por concluída a carga da resina. Portanto, nestas condições, a resina não foi totalmente saturada em urânio. Contudo, experiências nas quais a resina foi totalmente saturada (concentração de urânio no efluente igual à concentração de urânio no influente) mostraram uma capacidade de 150 g de urânio por litro de resina.

### 3.7. Lavagem da coluna de resina aniônica carregada, para remoção de impurezas

A lavagem da coluna é efetuada com a finalidade de melhorar a descontaminação de vários elementos, a saber: o fósforo, o cádmio, o sódio, o ferro, o tório e as terras raras, e de remover também algum 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 de lavagem a saber: soluções de ácido clorídrico e soluções de sulfato de amônio em diferentes molaridades, bem como misturas destas duas soluções em diferentes proporções. Observou-se, porém, que 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 deionizada nas proporções de 50%, 60%, 70%, 80% e 90%; porém, a que melhores resultados apresentou foi a de álcool comercial não diluído.



Vazões de até aproximadamente  $3,6 \text{ ml.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  mostraram-se eficientes para a eliminação de impurezas; foi escolhida uma vazão próxima deste valor máximo; acima dele a remoção das impurezas torna-se deficiente.

Observou-se que com 140 ml de solução de lavagem (equivalente a um volume e meio do volume de resina) há remoção conveniente de impurezas.

Verificou-se que os 30 ml iniciais da solução de lavagem, na saída da coluna, não contém urânio (1ª fração). Os 80 ml seguintes (2ª fração) saem com baixa concentração de urânio (1-2 g U/l : urânio intersticial). As frações seguintes apresentavam-se isentas de urânio e NaCl, podendo-se eventualmente efetuar uma recuperação do álcool destas frações.

Observou-se um escurecimento na camada periférica da resina em virtude da redução fotoquímica de pequenas quantidades de urânio. Para contornar este inconveniente adicionou-se à solução de lavagem pequena quantidade de ácido nítrico para atingir  $\text{pH}=1,5$ .

A lavagem com álcool mostrou ser de grande eficiência na remoção de impurezas como o ferro, o fósforo, o cádmio, o tório, o boro, as terras raras e o sódio, não havendo perda de urânio por eluição.

Comparando-se as soluções de lavagem empregadas na planta piloto de purificação de urânio por meio de resina catiônica forte (16) da D.E.Q., ou seja lavagem com volume de água equivalente a um volume de resina úmida e lavagem com solução de ácido nítrico equivalente a 6 volumes de resina verifica-se que a lavagem da resina aniônica com apenas um vo

lume e meio de álcool é além de mais rápida e econômica, mais eficiente na remoção de impurezas como cádmio, tório, fósforo, boro e ferro, como pode ser visto no estudo da descontaminação destes elementos.

### 3.8. Eluição do urânio fixado na resina aniônica forte

O urânio fixado na resina durante a fase de carga deve ser eluído por meio de soluções adequadas. Estas são, em geral, soluções de sais aciduladas, por exemplo:  $\text{NaNO}_3$  1M- $\text{HNO}_3$  0,1M (28),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,5M a pH=1,8, acertado com ácido sulfúrico (15,16) ou soluções  $\text{NaCl}$  1M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M (28). Utilizam-se também, como eluentes, soluções dos ácidos  $\text{HNO}_3$  (28) ou  $\text{HCl}$ .

No sistema apresentado nesta dissertação era de prever, teoricamente, que por abaixamento da concentração de cloreto, o urânio seria desorvido da resina. Prevvia-se, assim que a utilização da água deionizada como eluente seria muito conveniente. Com esta finalidade efetuou-se uma série de experiências que forneceram resultados excelentes.

Utilizaram-se para uma coluna de 90 ml de resina 140 ml de água deionizada para eluição total do urânio. A vazão na eluição foi de  $3,6 \text{ ml.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Verificou-se que os 30 - 40 ml iniciais de eluído apresentaram-se isentos de urânio. Os 100 ml restantes continham todo o urânio numa concentração média de 100 g U/l.

Efetuarão-se estudos que tiveram por mira o levantamento da curva de eluição, recolhendo-se frações de eluído de 3 em 3 mililitros (Figura 7). Foi determinada a concentração de urânio em cada fração e com

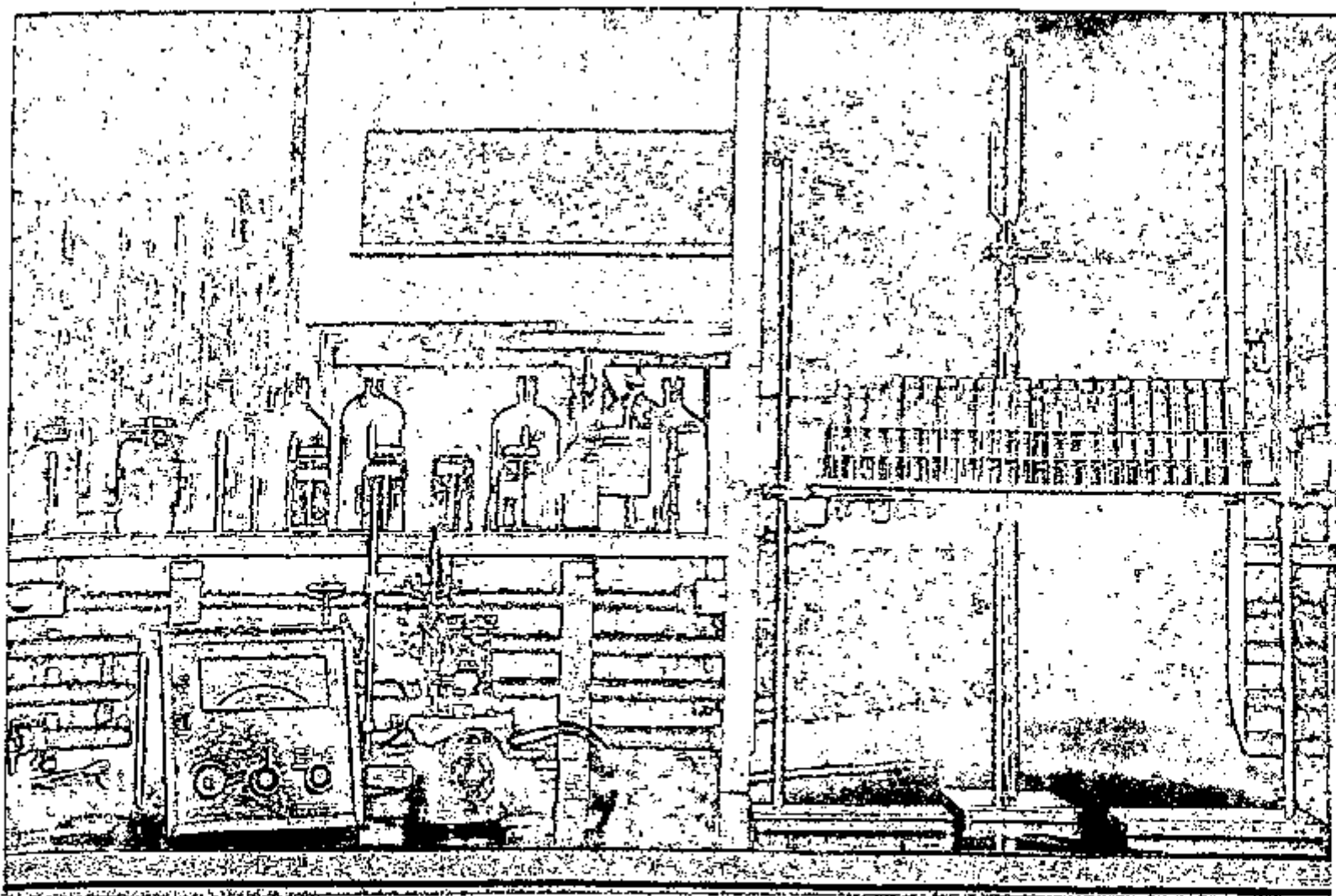


FIGURA 7 Coluna durante a fase de eluição do urânio

os dados assim obtidos procedeu-se ao traçado da curva de eluição. (Figura 8).

Verifica-se, por esta curva que a concentração máxima do urânio no eluído atinge a 130 g U/l, tendo o eluído homogeneizado cerca de 100 g U/l. Estes resultados são muito superiores aos obtidos nos eluídos do processo de purificação de urânio por troca catiônica instalado na D.E.Q. (16) onde a concentração máxima de urânio no eluído é de cerca de 75g U/l e após homogeneização apresenta cerca de 55 g U/l. Perez Lopes e colaboradores (28) trabalhando em condições semelhantes, porém com eluente  $\text{NaNO}_3$  0,9M- $\text{HNO}_3$  0,2M obtiveram um eluído homogeneizado com aproximadamente 60 g U/l.

A composição média dos eluídos obtida no processo descrito neste trabalho foi a seguinte:

<u>Elemento</u>	<u>Concentração</u>
Urânio (como U)	100 - 105 g/l
Fosfato (como P)	0,7 - 1,9 mg/l
Ferro (como Fe)	3 - 5 mg/l
Silício (como Si)	2 - 5 mg/l

A relação Th/U média destas soluções foi de aproximadamente 0,08. Como a relação Th/U da solução influente era de 2,55, observa-se que houve uma ótima descontaminação de tório, acima de 99,9%. Observa-se aqui que uma solução de urânio recentemente descontaminada de tório apresenta

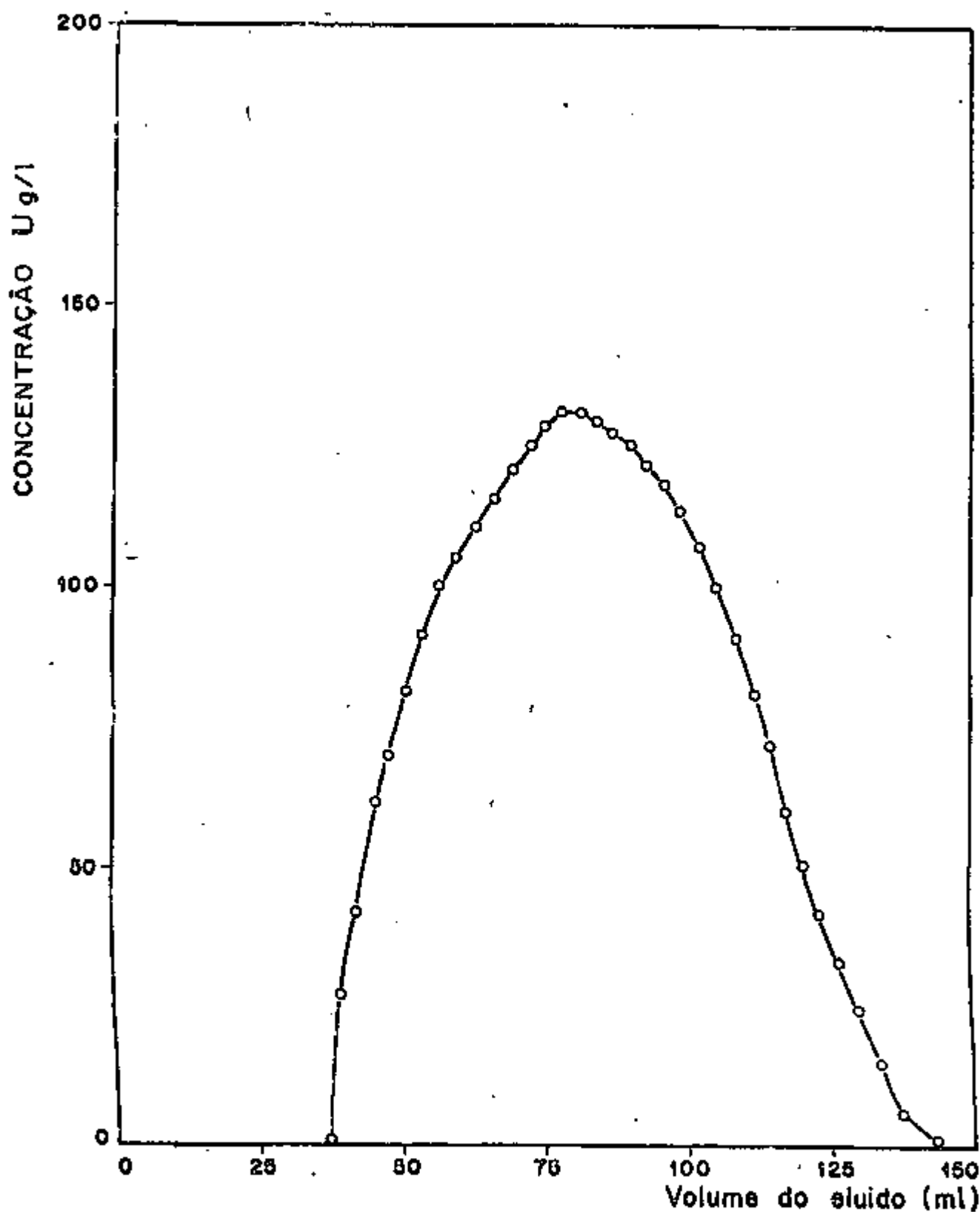


FIGURA 8 Curva de eluição do cloreto de urânio da resina aniônica forte

Eluente : água deionizada

Vazão do eluente :  $3,6 \text{ ml.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$

Coluna :  $\phi=18 \text{ mm}$

uma relação Th/U de 0,06.

Após a eluição a coluna deve ser lavada com solução de ácido clorídrico, operação destinada a remover as pequenas quantidades de impurezas ainda existentes na coluna, como o fósforo e o molibdênio. Deve-se, a seguir, efetuar uma retrolavagem da coluna com o objetivo de se promover a descompactação da resina. Esta retrolavagem é feita com água. Após a descompactação pode-se proceder a uma nova operação de carga com urânio.

Deve-se ressaltar que a eluição com água deionizada apresenta sobre os outros processos as vantagens de economia de reagentes, dispensando uma preparação de eluentes, com ajustes de concentrações e pH e também seu armazenamento. A utilização da água deionizada como eluente apresenta ainda a vantagem adicional da não introdução de contaminantes no urânio, como nos casos de eluição com sulfato de amônio (16) ou nitrato de sódio (28) onde há introdução de íons sulfato e nitrato, respectivamente. Além disso, a resina fica praticamente condicionada para o novo ciclo, sem maiores cuidados em eliminar o eluente intersticial que poderia afetar a sorção do urânio. Um exemplo desta situação é a eluição do urânio com sulfato de amônio que requer a eliminação total do íon sulfato antes da nova sorção de urânio (16).

### 3.9. Experiência típica de purificação de soluções de cloreto de urânio em resina aniônica forte

Coluna .....  $\varnothing = 18$  mm

Volume de resina ... 90 ml

Solução de carga

Volume .....	140 ml
Vazão na carga .....	1,6 ml.cm. <sup>-2</sup> min. <sup>-1</sup>
Concentração de urânio .....	80 - 82 g U/l
Concentração em NaCl .....	5 M
pH .....	1,0 - 1,5 (ajustado com HCl)
Concentração de fósforo .....	12 - 14 mg P/l
Concentração de ferro .....	90 - 110 mg Fe/l
Concentração de silício .....	130 - 140 mg Si/l
Relação Th/U .....	2,35 - 2,50

Lavagem com álcool (pH acertado para 1,5 como HNO<sub>3</sub>)

Volume .....	140 ml
Vazão na lavagem .....	3,2 ml.cm. <sup>-2</sup> min. <sup>-1</sup>
1 <sup>a</sup> fração (30 ml) .....	sem urânio
2 <sup>a</sup> fração (80 ml) .....	1 - 2 g U/l
3 <sup>a</sup> fração (30 ml) .....	sem urânio

Eluição com água deionizada

Volume .....	140 ml
Vazão .....	3,2 ml.cm. <sup>-2</sup> min. <sup>-1</sup>

Eluído

cloreto de urânio .....	100 - 105 g U/l
-------------------------	-----------------

fósforo .....	0,7 - 1,9 mg P/l
ferro .....	3 - 5 mg Fe/l
silício .....	2 - 5 mg Si/l
tório e terras raras .....	isentos
relação Th/U do eluído .....	0,08

#### 4. MÉTODOS ANALÍTICOS

Urânio - Após a evaporação do cloreto de uranilo contendo ainda al gum álcool, adicionou-se ácido sulfúrico e efetuou-se nova evaporação para a destruição da matéria orgânica. A seguir, o urânio foi determinado por titulação com dicromato, após redução com cloreto estânico em presença de ferro e de ácido fosfórico, como catalizado res, conforme descrito por Main (20) e (21). Usou-se difenilamina co mo indicador.

Fósforo - Após evaporação do cloreto de uranilo contendo ainda al gum álcool, dissolve-se o resíduo com ácido clorídrico. O fósforo é extraído com álcool amílico e acetato de butila. A seguir, utilizam-se métodos colorimétricos (33) baseados no desenvolvimento da coloração azul do complexo de fósforo com molibdênio (azul de molibdê nio), na presença de cloreto estânico (34) como redutor.

Ferro - Em seguida à evaporação da solução alcoólica de cloreto de uranilo, para a eliminação do álcool, o ferro é determinado colorimetricamente com o complexo o-fenantrolina ferroso, após redu



ção a ferro-II em meio clorídrico. A cor vermelha do complexo ferroso é desenvolvida em pH=2,5 - 3,0 e medido espectrofotometricamente em 515,0 m $\mu$  (35).

Relação Th/U - O método utilizado para a determinação da relação Th/U em soluções clorídricas baseia-se na medida das alturas dos fotopicos do  $^{235}\text{U}$  de 0,184 Mev e do tório-234 de 0,092 Mev (24).

Molibdênio - O molibdênio foi determinado espectrofotometricamente após redução com cloreto estânico na presença de sulfato ferroso como catalisador; pelo aparecimento da coloração de molibdênio pentavalente com tiocianato de amônio; pela extração do complexo com o acetato de butila e determinação espectrofotométrica do tiocianato de molibdênio (65).

## 5. ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DE FÓSFORO

Efetuuou-se o estudo da descontaminação de fósforo utilizando-se  $^{32}\text{P}$  como traçador.

Utilizou-se neste estudo uma coluna com 20 ml de resina úmida.

O procedimento foi o seguinte:

Utilizaram-se 32 ml de solução de cloreto de urânio

de concentração 80 g U/l, NaCl 5M e pH=1,0 - 1,5 como solução de carga. Esta carga continha  $^{32}\text{P}$  como traçador. A coluna foi carregada com uma vazão de  $1,6 \text{ ml.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Após a carga efetuou-se a lavagem da resina com álcool cujo pH foi acertado a 1,5 com ácido nítrico. Recolheram-se os efluentes e as soluções de lavagem, em frações de 3ml cada, em recipientes de polietileno que foram levados diretamente ao detector Geiger com escalímetro para a contagem da radiação  $\beta$  emitida.

A eluição do urânio foi efetuada com água deionizada e recolheu-se o eluído procedendo-se de maneira análoga à empregada para os efluentes e para a solução de lavagem. Com os dados obtidos fez-se o gráfico que consta na Figura 9 onde se pode verificar que pequena porção de fósforo sai no efluente e na lavagem, saindo a maior parte no eluído.

Para contornar este fato estudou-se a adição de  $\text{AlCl}_3$  à solução de carga, procedendo-se da mesma maneira acima descrita. Pela confecção de um novo gráfico (Figura 10) verificou-se que os resultados obtidos eram mais satisfatórios saindo o fósforo em sua maior parte no efluente e na lavagem, e em quantidades bem menores no eluído. Tentou-se então a adição do  $\text{AlCl}_3$  também à 1<sup>a</sup> fração da solução de lavagem (os resultados constam da Figura 11). Esta curva, como as demais usando traçadores radioativos, foi construída tendo-se feito a devida correção para a radiação do urânio e seus descendentes. Para isto foi feito em cada caso uma experiência com a mesma coluna e soluções de urânio sem o traçador.

Observou-se que utilizando  $\text{Al}^{+++}$ , tanto na carga como na 1<sup>a</sup> fração da solução de lavagem, ocorre uma melhor descontaminação de

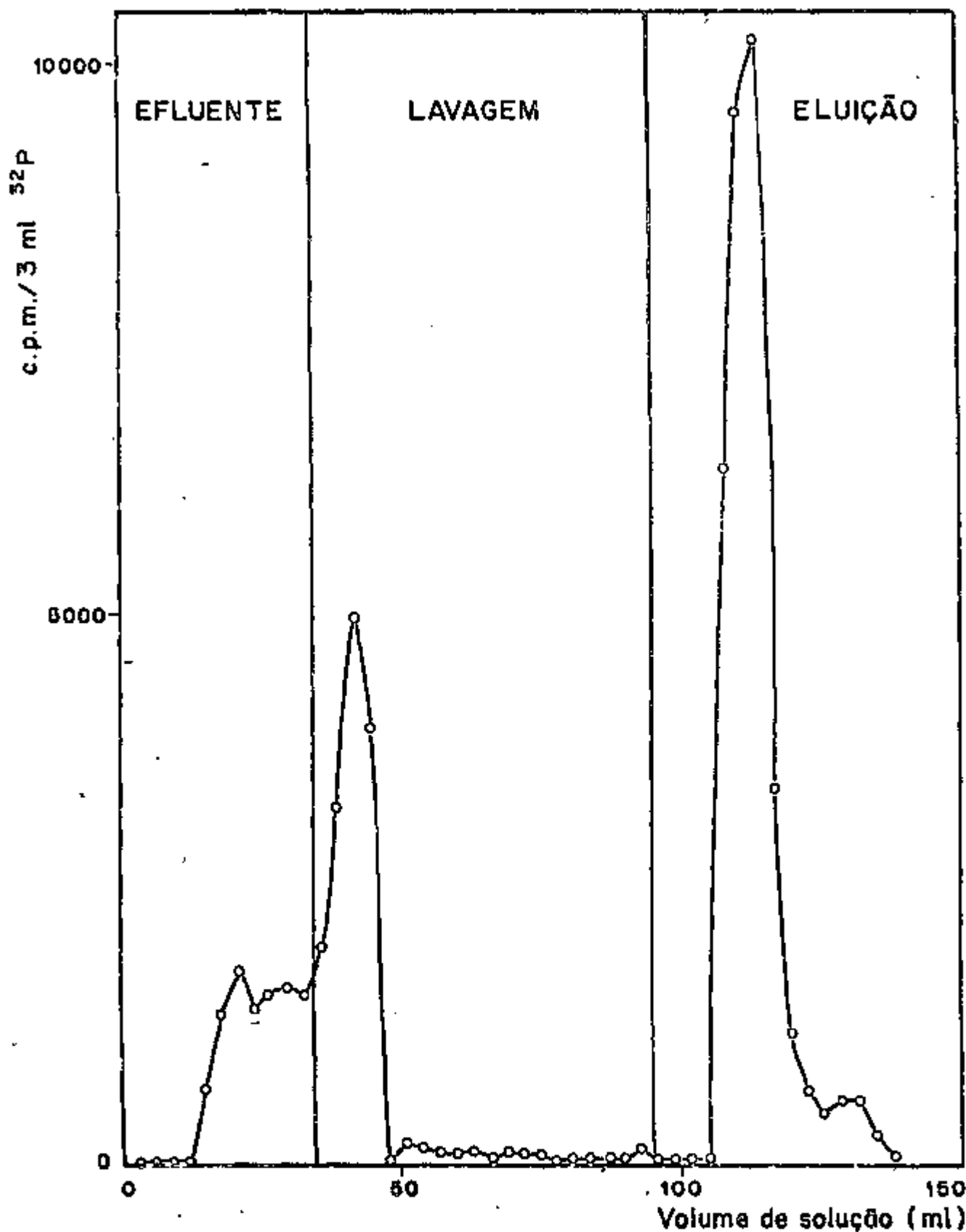


FIGURA 9 Comportamento do fósforo em resina aniônica forte, meio clorídrico.

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 ácido nítrico.

Eluente : água deionizada.

Coluna :  $\phi=14$  mm

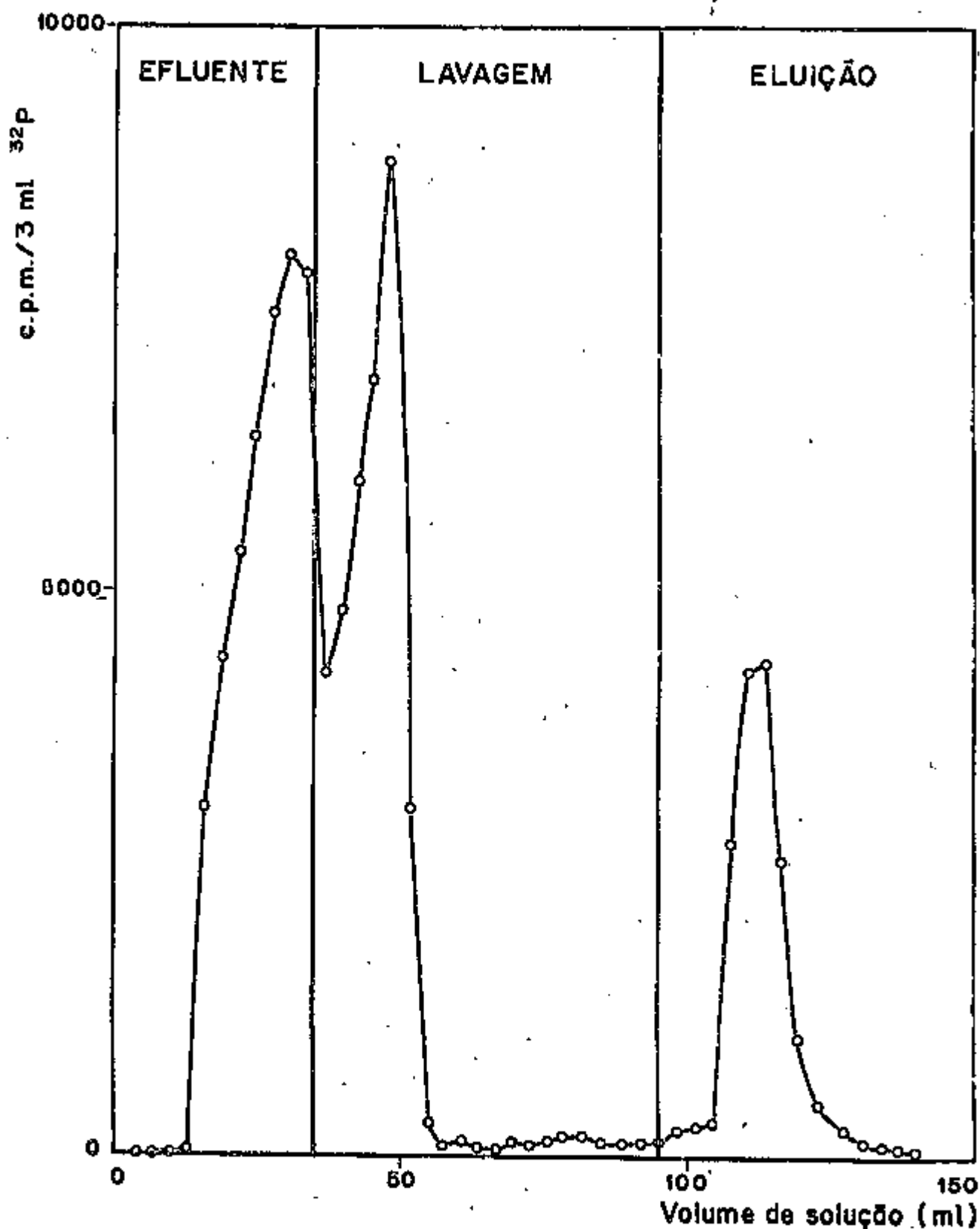


FIGURA 10 Descontaminação de fósforo: efeito do  $\text{AlCl}_3$  na solução de carga.

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 deionizada

Coluna :  $\varnothing=14$  mm

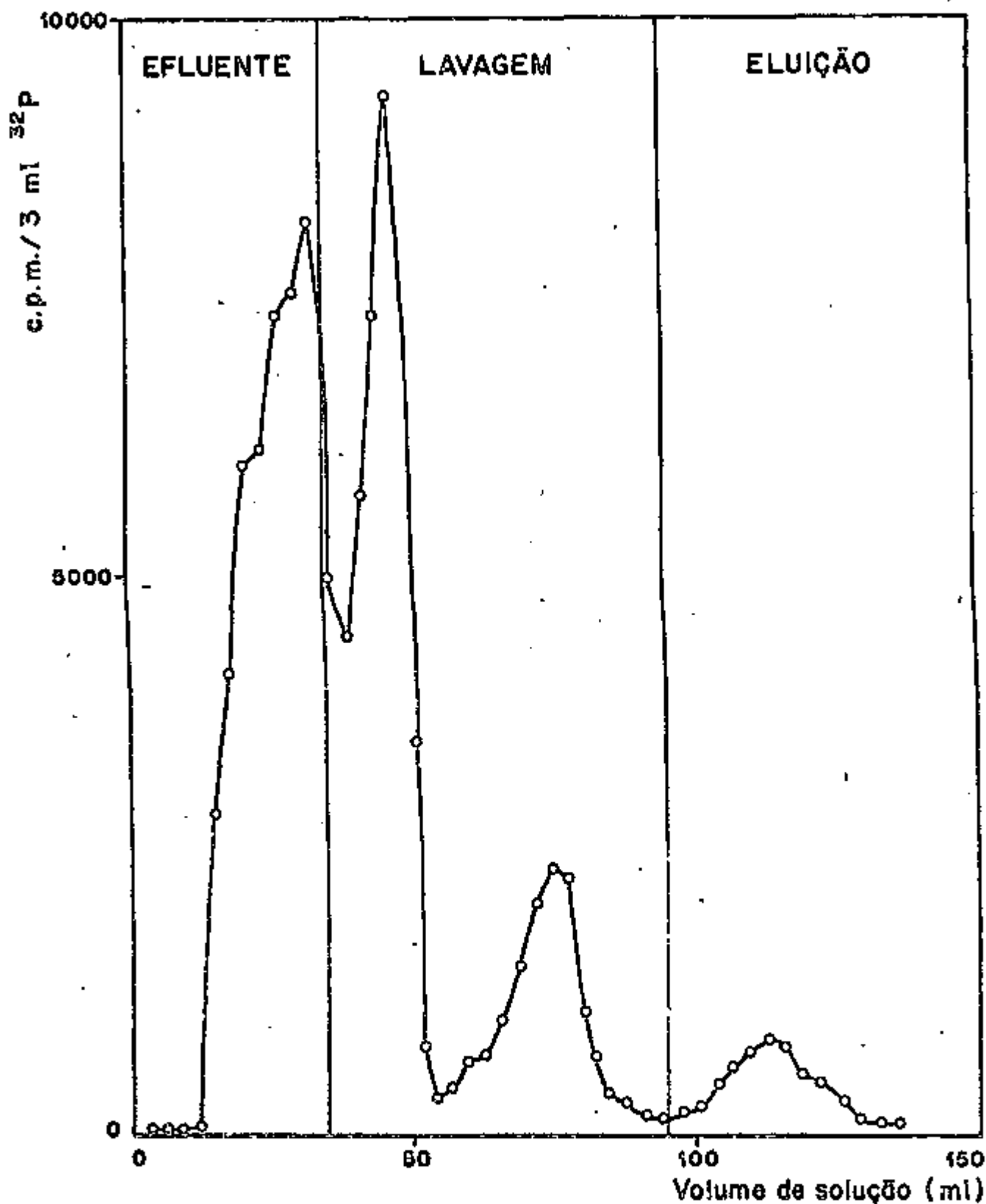


FIGURA 11 Descontaminação de fósforo: efeito do  $AlCl_3$  na solução de carga e de lavagem.

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 deionizada

Coluna :  $\phi=14$  mm

fósforo, grande parte saindo nos efluentes e na lavagem e apenas pequenas quantidades no eluído.

Verifica-se desta forma que o fósforo que forma com plexo positivo com o alumínio não tende a ficar retido na coluna.

Conclui-se que o emprego de pequenas quantidades de alumínio na solução de carga (mantendo uma relação mínima de 2 Al : 1P) e também na primeira fração da solução de lavagem (12 mg Al/l) melhoram con sideravelmente a descontaminação de fósforo (comparar as Figuras 9, 10 e 11). -

## 6. ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DO FERRO

Realizaram-se experiências para verificar a desconta-  
minação do ferro empregando-se o <sup>59</sup>Fe como traçador. O procedimento uti  
lizado foi o seguinte:

Utilizou-se neste estudo uma coluna com 20 ml de resi-  
na, carregando-se com 32 ml de uma solução de concentração 80 g U/l; 110  
mg Fe/l ; 5M em NaCl, com pH=1,0 - 1,5. A esta solução adicionou-se o  
traçador.

A carga foi realizada com vazão de  $1,6 \text{ ml.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Após a car  
ga efetuou-se a lavagem da resina com álcool cujo pH foi acertado para 1,5  
com ácido nítrico. Recolheram-se as soluções efluentes e as soluções de  
lavagem em frações de 3 ml, em tubos plásticos, que foram levados direta

mente ao analisador monocanal. A eluição foi feita com água deionizada, e o eluído foi recolhido e analisado de forma análoga ao efluente.

Com os dados obtidos foi traçado o gráfico que pode ser visto na Figura 12. Nele está indicada a descontaminação do ferro.

## 7. ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DO 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. A seção de choque efetiva do Cd para nêutrons térmicos é de 3315 barn (37).

Utilizou-se  $^{115}\text{Cd}$  como traçador para verificar o comportamento do cádmio no sistema  $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-NaCl 5M}$  - resina aniônica forte.

Empregou-se uma coluna com 20 ml de resina aniônica para estas experiências.

A marcha adotada foi análoga à empregada para o ferro. Com os dados obtidos traçou-se o gráfico que consta da Figura 13. Ele indica que houve uma excelente descontaminação de Cd.

Observa-se que neste caso, a utilização de apenas um volume de solução de lavagem (álcool etílico acidulado com  $\text{HNO}_3$ ) foi suficiente para garantir uma remoção completa do cádmio. Esta descontaminação

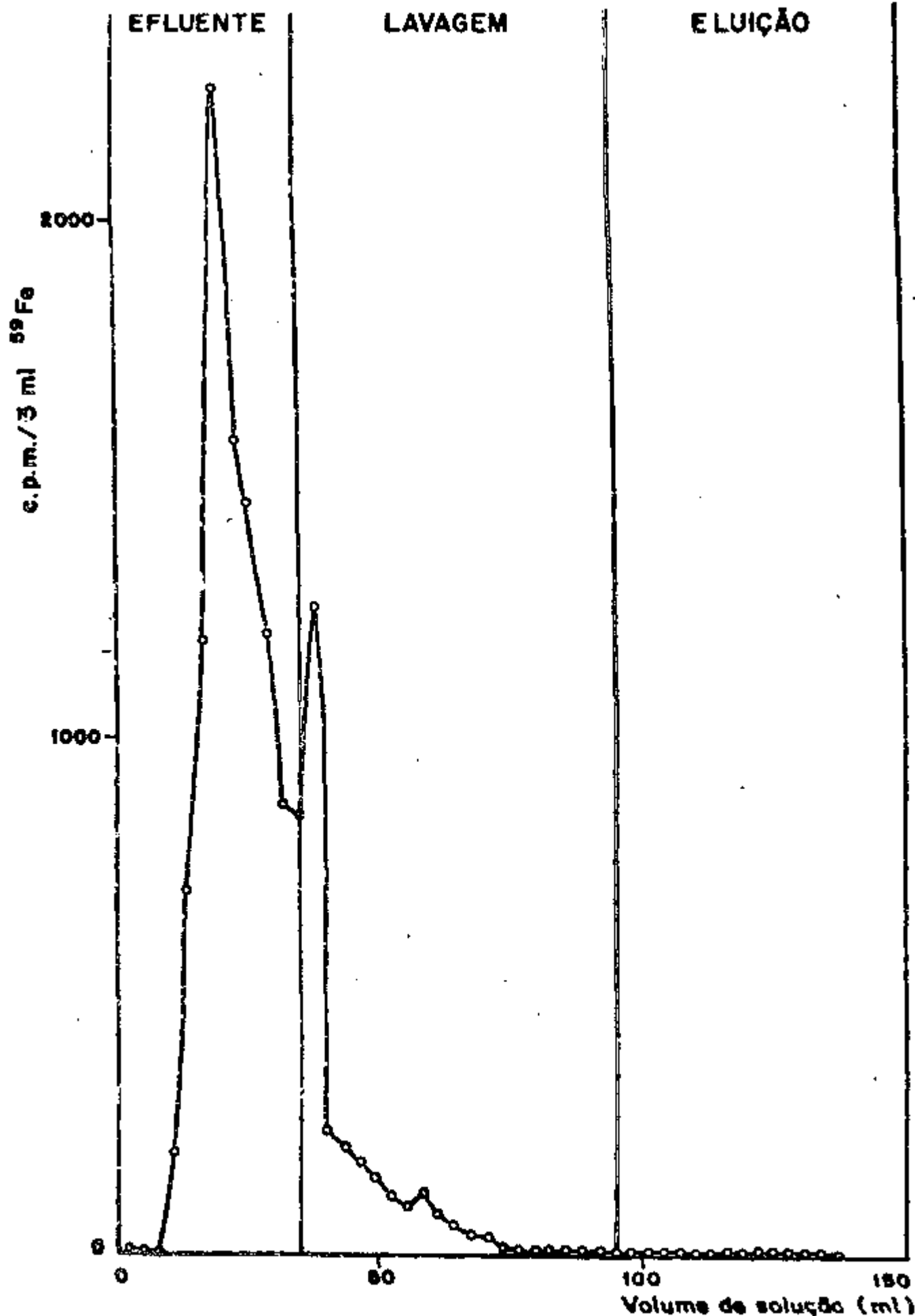


FIGURA 12 Estudo da descontaminação de ferro em resina aniônica forte meio clorídrico.

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 deionizada

Coluna :  $\phi = 14$  cm.



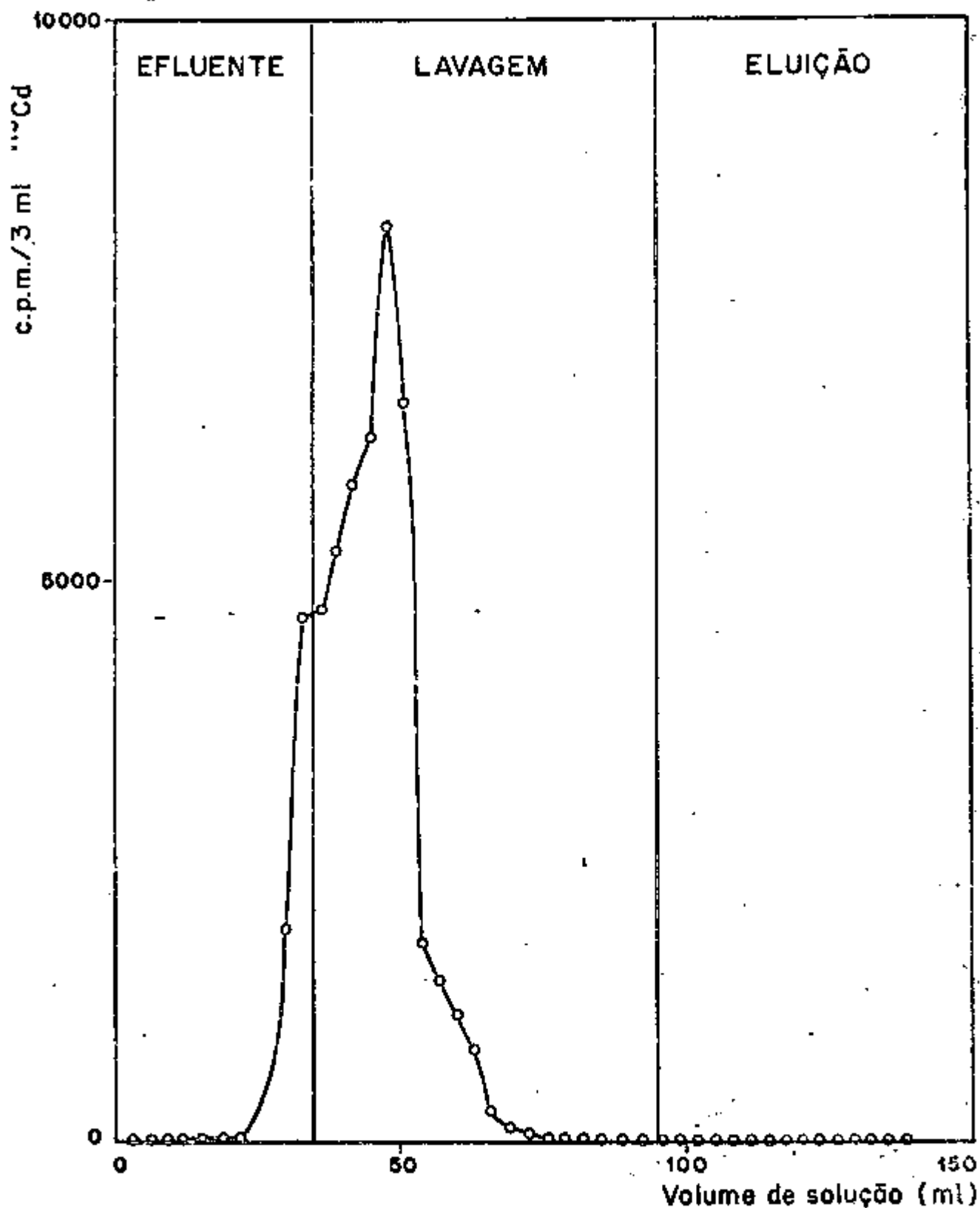


FIGURA 13 Estudo da descontaminação de cádmio em resina aniônica forte em meio clorídrico.

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 deionizada

Coluna :  $\varnothing=14$  mm.

é vista na Figura 13.

### 8. ESTUDO DA DESCONTAMINAÇÃO DO 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 presente em grandes quantidades) para um envenenamento da resina. Entende-se por envenenamento neste caso uma perda progressiva da capacidade de absorção da resina, seus grupos ionogênicos ficando associados ao íon molibdato.

Existem na literatura numerosos trabalhos que tratam da separação do molibdênio de vários elementos explorando a acentuada afinidade do molibdênio em relação às resinas aniônicas.

Huffman, Oswalt e Williams (38) estudaram a separação de molibdênio do tecnécio utilizando resina Dowex-1 (aniônica forte) e eluindo seletivamente o molibdênio com HCl 0,1M.

Fisher e Meloche (39) separaram o molibdênio do rênio utilizando Amberlite IR-400 (aniônica forte). Hall e Johns (40) estudaram a separação do tecnécio do molibdênio, utilizando a resina Amberlite IR-400. Bunney, Balton, Pascual e Foti (41) determinaram o coeficiente de distribuição para vários elementos, entre os quais o molibdênio, o nióbio, o tório e o urânio, em sistemas > Dowex 2-HCl, Dowex 2-HNO<sub>3</sub> e Dowex 2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Matsuda (42) apresenta um esquema para o aproveitamento do urânio e do molibdênio das lixívias do mineral uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil, com resina aniônica fraca Dowex-3.

Baseando-se nestas informações procurou-se estudar o comportamento do molibdênio presente na solução de cloreto de urânio proveniente da dissolução do diuranato de sódio com ácido clorídrico, quanto à sua retenção numa resina aniônica forte.

Utilizou-se neste estudo, uma coluna com 90 ml de resina. O método foi o seguinte:

Empregou-se como solução de carga 140 ml de solução 80 g U/l ; 5M NaCl e  $\text{pH}=1,0 - 1,5$  , sendo o influente introduzido na coluna numa vazão de  $1,6 \text{ ml.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$

Após a carga efetuou-se a lavagem da resina com álcool cujo pH foi ajustado para 1,5 com ácido nítrico, com vazão de  $3,6 \text{ ml.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  . A eluição foi levada a efeito com água deionizada, sendo a vazão nesta fase igual à de lavagem. O eluído praticamente estava isento de molibdênio. ( $<0,5 \text{ ppm Mo/U}$ ).

Repetiu-se a experiência adicionando-se molibdênio à solução de carga 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 processou-se como sempre, saindo o eluído praticamente isento de mo

libdênio ( $< 0,5$  ppm), comprovando-se assim que o molibdênio fica fortemente fixado na resina. Fêz-se a eluição do molibdênio, em seguida, utilizando-se HCl 0,1 M ; conseguiu-se eluir praticamente todo o molibdênio com 3 volumes de solução de ácido.

### 9. CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO DE TROCA IÔNICA

Do processo descrito podem ser feitas algumas considerações importantes:

1. Obtém-se soluções de eluído de concentrações médias da ordem de 100 g U/l e concentrações máximas no pico de eluição da ordem de 130 g U/l, valores excepcionalmente bons quando comparados com os do processo de troca iônica atualmente empregado na D.E.Q. (16) onde as concentrações médias no eluído variam em torno de 60 g U/l.

2. A eluição com água deionizada é a mais simples possível e também a mais prática.

3. Apenas um volume e meio de álcool etílico, como solução de lavagem, é suficiente para a remoção satisfatória das impurezas. No processo atualmente utilizado na DEQ (16) são necessários um volume de água deionizada para remover o urânio intersticial e as impurezas não fixadas pela resina e seis volumes de solução  $\text{HNO}_3$  0,2M para remover fosfato.

## CAPÍTULO V

### PRECIPITAÇÃO DO DUA A PARTIR DE SOLUÇÕES PURAS DE CLORETO DE URÂNIO

#### 1. INTRODUÇÃO

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  $UO_2$  e ou do  $UF_4$ , a partir de uma solução aquosa de cloreto de urânio puro. 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.

## 2. TECNOLOGIA DA PRECIPITAÇÃO DO DUA

A tecnologia de obtenção do diuranato de amônio constitui um assunto muito diversificado quanto à escolha do agente precipitante.

De uma forma geral, estão sendo usados como agentes de precipitação as seguintes substâncias: hidróxido de amônio diluído (43, 44, 45) ou concentrado (45, 46, 47, 48),  $\text{NH}_3$  gasoso (49, 50) ou uréia (51, 52).

A precipitação pode ser efetuada de modo contínuo (51), semi-contínuo, ou descontínuo (43, 44, 46, 48, 49, 50) em um estágio (49) ou em dois estágios (53, 54, 55, 56).

A velocidade de precipitação, a temperatura de precipitação, a agitação, o pH final, a concentração original dos reagentes (urânio, hidróxido de amônio, ar,  $\text{NH}_3$ ), a ordem de adição dos reagentes e a velocidade de agitação constituem variáveis cuja influência sobre as propriedades do diuranato de amônio obtido é indiscutível.

Constitui, entretanto, um fato bem estabelecido que o bom andamento de todas as fases do processo, posteriores a obtenção do diuranato de amônio, são influenciadas de uma maneira ou de outra pelo modo de fabricação deste material. Em particular, as propriedades do dióxido de urânio (reatividade, densidade, superfície específica) e do tetrafluoreto de urânio (densidade, superfície específica) e mais ainda a

sinterabilidade do pó de  $UO_2$  dependem das condições mantidas durante a precipitação do diuranato de amônio.

Apesar deste fato, as condições de precipitação do diuranato de amônio variam muito de uma refinaria de urânio para outra. Na refinaria de Bouchet (França) (11), a precipitação é efetuada com hidróxido de amônio, em processo contínuo de dois estágios. A solução de nitrato de urânio (80 g U/l) é preaquecida de maneira a se manter em  $60^{\circ}C$  durante a precipitação. A suspensão de diuranato vai a um decantador e posteriormente a um filtro rotativo contínuo e o diuranato filtrado não é lavado (57). Em Malvesi (França) (11) a solução de nitrato de urânio com 100 g U/l é preaquecida a  $60^{\circ}C$  e precipitada com um grande excesso de  $NH_3$  gasoso num único estágio contínuo. A suspensão é depositada diretamente em filtros rotativos contínuos e o diuranato não é lavado (57).

Nas instalações de Nukem-Degussa (Alemanha), a precipitação é feita em processo descontínuo, a  $70^{\circ}C$ , por meio de  $NH_3$  gasoso diluído com ar na proporção de 1 para 5. A precipitação é feita gradualmente até alcançar o pH final igual a 7. A suspensão é filtrada sobre um filtro tipo Büchner e o precipitado é lavado com 2/3 de seu volume com água deionizada (50).

Nas refinarias da "Atomic Energy of Canada" (11), a solução de nitrato de urânio (130-140 g U/l) é precipitada rapidamente com hidróxido de amônio concentrado, a  $60^{\circ}C$ , e até pH final 9,0 (45, 47, 48).

As exigências relativas à qualidade do produto, do

ponto de vista de sua reatividade durante a redução ou, hidrofluoretação, ou ainda do ponto de vista da facilidade de sinterização do  $UO_2$  ou, da obtenção do metal a partir do  $UF_4$ , determinam tão somente em parte, as características ótimas do diuranato de amônio e portanto as condições de sua precipitação. Exigências adicionais podem ser impostas pelo tipo de equipamento usado durante as operações de obtenção de  $UO_2$  e ou  $UF_4$ . Este fato explica a grande variedade observada nas condições de precipitação do diuranato de amônio.

Lima e Abrão (15) sugerem que a recuperação do urânio das soluções provenientes das colunas de purificação por resina poderia ser feita, eventualmente, por precipitação com peróxido de hidrogênio. A reação é muito específica e desta maneira obtém-se uma purificação adicional do urânio; há porém o inconveniente de ser o reagente caro, além da conhecida característica de má filtrabilidade do precipitado formado.

Por outro lado, verificou-se (15) que em experiências de laboratório, quando a precipitação é realizada com o uso de solução de hidróxido de amônio, e não  $NH_3$  gasoso, o precipitado formado possuía péssimas características de filtrabilidade, quer a precipitação seja realizada a frio, quer seja efetuada a quente. Entretanto, se o  $NH_3$  for introduzido nas soluções quentes de sulfato de urânio, obtém-se o precipitado de diuranato de amônio com ótimas condições de filtrabilidade. O precipitado de diuranato de amônio obtido desta forma arrastava sempre íons sulfato, o que poderia ser inconveniente no que diz respeito à pureza do material.

As condições descritas por Lima e Abrão (15) são :



Terminada a eluição da coluna de resina, as soluções de sulfato de urânio vão para a precipitação. Inicia-se a agitação da solução e simultaneamente o aquecimento. Adiciona-se o sal de amônio de EDTA e quando a temperatura atinge aproximadamente  $40^{\circ}\text{C}$  começa-se a introdução do  $\text{NH}_3$ .

Controla-se a vazão de amoníaco de tal forma que a precipitação propriamente dita inicie-se à temperatura correspondente a  $65$  ou  $70^{\circ}\text{C}$ . Atingida esta temperatura, desliga-se o aquecimento e continua a passagem do  $\text{NH}_3$  até pH compreendido entre  $7$  e  $7,5$ , não permitindo nunca que este pH ultrapasse a  $7,5$  pois que o diuranato de amônio formado nestas condições dá origem a um precipitado dificilmente filtrável. Atingido o pH ótimo interrompe-se a introdução do  $\text{NH}_3$  e continua-se a agitação por mais meia hora. Deixa-se decantar durante cerca de meia hora, removendo-se então a solução sobrenadante. Removido o sobrenadante, agita-se o precipitado e filtra-se a suspensão. Quando o precipitado está quase seco é lavado com quatro frações de nitrato de amônio a  $20$  g/l, pH  $7,0 - 7,5$ .

A precipitação do DUA, partindo de soluções de sulfato de urânio (59) e (60), apresenta uma diferença em relação aos processos de precipitação a partir de soluções de nitrato de urânio. No caso de nitrato de urânio como solução inicial, pode-se borbulhar diretamente  $\text{NH}_3$ , com uma determinada vazão, sobre a solução de nitrato de urânio, sob agitação e conduzindo-se a operação até um pH desejado.

Por outro lado, para soluções de sulfato de urânio, verifica-se que a precipitação não poderá ser efetuada como foi descrito para

o nitrato, isto porque ocorre co-precipitação do sulfato. Na preparação do DUA, partindo-se do sulfato de urânio, deve-se tomar precauções para que o pH, durante a precipitação não seja inferior a 6,0 sob o risco de se incorporar ao DUA resultante uma quantidade considerável de íons sulfato. Desta forma, a solução de sulfato de urânio, quando de sua introdução no reator, deve encontrar já no mesmo uma solução alcalina com pH no intervalo 7,2 - 7,5. As vazões de sulfato de urânio e do  $\text{NH}_3$  devem ser reguladas de tal forma que em nenhum momento possam se formar no interior do reator, zonas em que o pH possa baixar, mesmo que por instantes, e que escape à sensibilidade da sonda do pHmetro; para isto contribui o sistema de agitação do reator.

Para contornar a situação, a solução mais viável encontrada foi a de alterar as condições de precipitação. Esta foi feita mantendo-se uma certa quantidade de água dentro do reator, borbulhando-se o  $\text{NH}_3$  e introduzindo-se, simultaneamente, a solução de sulfato de urânio.

### 2.1. Processo contínuo de precipitação de diuranato de amônio

Foi estabelecido na Divisão de Engenharia Química do I.E.A., um método de precipitação contínuo de DUA (60). Utiliza-se a mesma técnica descrita acima para a precipitação do DUA a partir do sulfato de urânio. A solução de sulfato de urânio puro é admitida controladamente pela parte inferior do reator de precipitação. Observa-se um tempo de residência de 15 minutos para que a precipitação seja completa. O precipitado de DUA é removido continuamente por uma saída lateral na parte superior do

reator, caindo diretamente no filtro.

## 2.2. Observações de ordem geral sobre a precipitação do DUA

1. A medida contínua do pH das suspensões de diuranato de amônio constitui um problema delicado, por causa da formação progressiva de uma camada superficial de diuranato sobre os eletrodos indicadores. Contorna-se este problema com o uso de um tipo especial de eletrodo de vidro com dispositivo de limpeza automática.

2. Obtém-se um efeito de descontaminação adicional de impurezas durante a própria precipitação do diuranato de amônio, por meio de adição controlada de ácido hidróxetil-etileno diamino tricarbóxico (HEDTA) ou com o ácido etileno-diamin-tetraacético (EDTA) (17, 60).

## 3. PRECIPITAÇÃO DE DUA A PARTIR DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE URÂNIO

O processo de precipitação de DUA a partir de soluções de cloreto de urânio, que será descrito a seguir, derivou do estudo teórico dos processos de precipitação de DUA e da observação prática da precipitação de DUA a partir de soluções de nitrato de urânio e sulfato de urânio, em laboratório e em plantas pilotos de purificação de urânio instaladas na D.E.Q.

Tinha-se em mira obter DUA facilmente filtrável e com

boas qualidades para seu uso posterior na preparação de  $UO_2$  e também evitar co-precipitação do íon cloreto, principalmente considerando as operações metalúrgicas de redução a  $UO_2$ , com a possível corrosão dos fornos.

### Parte Experimental

#### 3.1. Equipamento necessário às experiências de precipitação de DUA, a partir de soluções de cloreto de urânio

Pode-se ver a montagem deste equipamento na Figura 14.

- bombona de  $NH_3$
- copo (reator) de capacidade 1 litro e copo de capacidade 2 litros, montado externamente ao primeiro para ser usado como banho de água.
- pHmetro
- termômetro
- filtro de aço inoxidável provido de lona, com diâmetro interno 4,7 cm.
- tubo especial para introdução de  $NH_3$  na solução, tubo manométrico para indicação e regulagem da pressão do gás, agitador

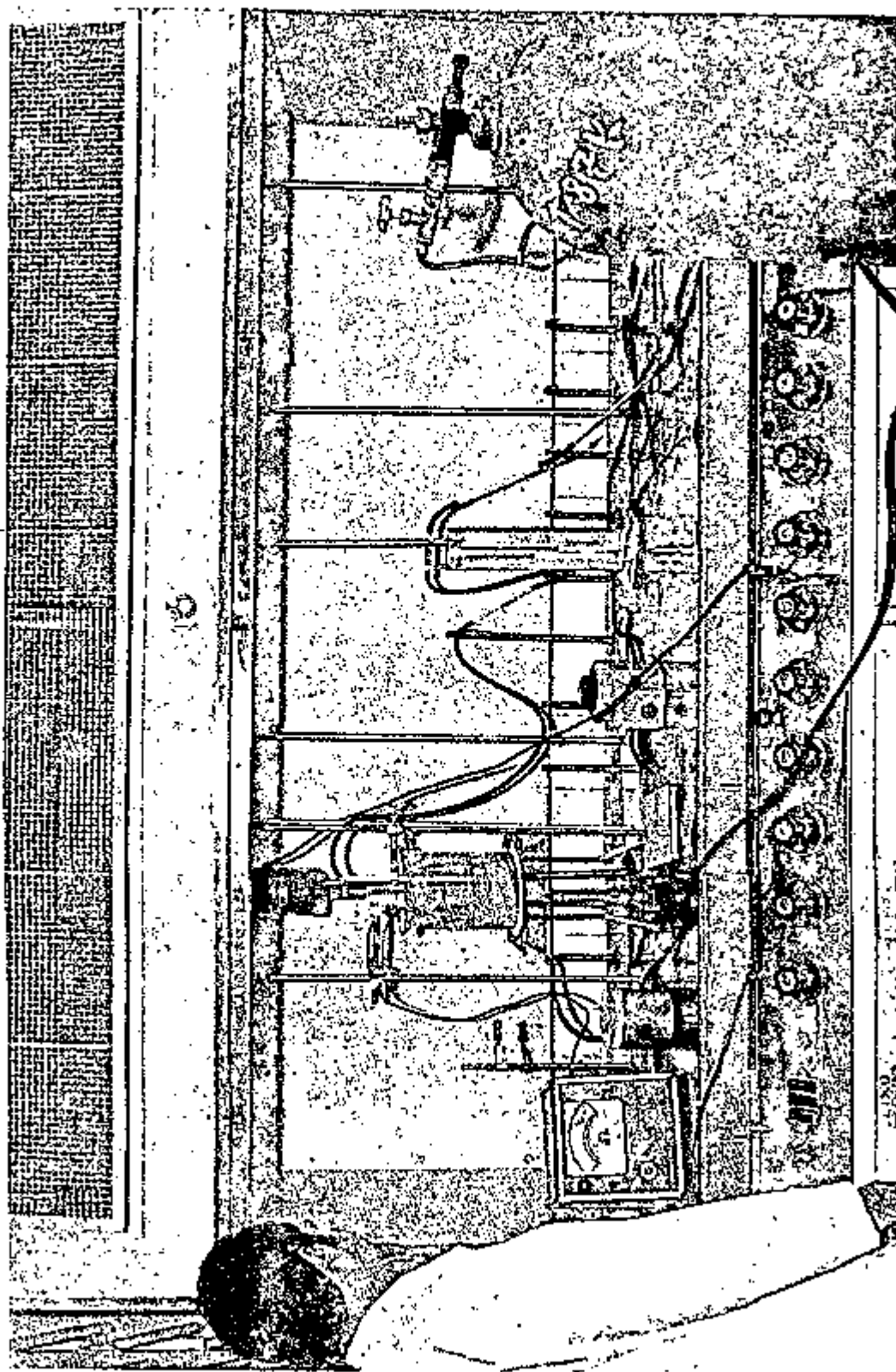


FIGURA 14 Equipamento para precipitação de DUA

de vidro, kitasato e vidraria em geral, tela de amianto, bicos de Bunsen, garras.

### 3.2. Reagentes

1. Soluções de cloreto de urânio provenientes da coluna de resina aniônica, com as seguintes características:

<u>cloreto de urânio</u>	:	pH	.....	1,0
		urânio (U)	.....	100 - 105 g/l
		fosfato (P)	.....	0,7 - 1,9 mg/l
		ferro (Fe)	.....	3,0 - 5,0 mg/l
		silício (Si)	.....	2,0 - 5,0 mg/l

2. EDTA - adicionado às soluções de urânio na forma do próprio ácido.
3.  $\text{NH}_3$  - em bombonas
4.  $\text{NH}_4\text{OH}$  - hidróxido de amônio PA.

### 3.3. Procedimento para precipitação do DUA

- 3.3.1. Precipitação de DUA a partir do cloreto de urânio eluído da coluna de resina aniônica

Partiu-se de uma solução de cloreto de urânio puro (350 ml) que apresentava a seguinte composição: 103,7 gramas U/l ; 1,8 mg P/l e 5 mg Fe/l , relação Th/U da solução : 0,08. A esta solução adicionou-se 3% de EDTA/urânio (60) para a descontaminação adicional de algumas impurezas tais como Fe, Th, T.R. e Cd.

A solução foi colocada no reator de capacidade para um litro e provido de banho de água, aquecimento, controle de temperatura, e agitador, o pH sendo medido com auxílio de um pHmetro. A mistura foi aquecida até 60°C, após o que se iniciou então o borbulhamento de NH<sub>3</sub>, controlado pelo tubo manométrico. Verifica-se que o pH que inicialmente era 1,0 aumenta lentamente nos 15 minutos iniciais até atingir o pH=3,0 onde permanece por cerca de 10 minutos. A partir deste instante nota-se um aumento rápido até atingir pH = 7,5, quando se interrompeu a introdução de NH<sub>3</sub>. Manteve-se a solução por 10 minutos sob agitação a pH =7,5 quando se deu por encerrada a operação. Este processo teve a duração total de 40 minutos.

Observa-se modificação da coloração da mistura; na 1<sup>a</sup> fase da precipitação, (pH=1,0 a pH=3,0) onde a precipitação tem início, o amarelo é escuro; a partir de pH=3,0 o amarelo torna-se bem claro, coloração que perdura no produto final.

Procedeu-se a filtração em filtro de aço inoxidável provido de lona, e adaptado sobre kitassato ligado ao vácuo. Observa-se que a filtração se processa de forma uniforme. Em seguida efetua-se a lavagem do precipitado com solução de hidróxido de amônio 0,1 M (cerca de um

litro de solução de hidróxido de amônio 0,1 M para 100 gramas de precipitado).

Obtém-se, por meio deste procedimento, DUA com características que estão de acordo com as especificações internacionais para este produto (57, 66, 67).

Mostra-se, a seguir, uma experiência padrão do procedimento adotado para a precipitação do DUA usando soluções de cloreto de urânio purificado em coluna de resina aniônica forte, pelo processo descrito nesta dissertação.

As características do DUA obtido por este método são indicadas a seguir.

### 3.3.2. Experiência padrão de precipitação de DUA a partir do cloreto de urânio.

#### Cloreto de urânio:

Volume .....	350 ml
Urânio (como U) .....	103,7 g/l
pH .....	1,0
Fosfato (como P) .....	1,8 mg/l
Ferro (como Fe) .....	5,0 mg/l
Silício (como Si) .....	3,0 mg/l
EDTA/U .....	3 %



Precipitação:

Temperatura média durante a precipitação .....	60°C
Tempo total da operação de precipitação .....	40 min
pH inicial .....	1,0.
pH final .....	7,5.

Filtração:

Tempo de filtração .....	13 min
Volume do filtrado .....	187 ml.
Urânio no filtrado (como U) .....	3 mg/l.
Filtro .....	$\phi=4,7$ cm.

Solução de lavagem :  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1M .....

1 litro

Características do DUA:

Massa do DUA úmido .....	98 g
Massa do DUA seco (110°C) .....	50,7 g
Densidade solta .....	0,79 g/ml
Densidade batida .....	1,08 g/ml

$\text{U}_3\text{O}_8$  .....

88 %

<u>elemento</u>	<u>ppm/U</u>
P	12
Fe	14

Si	18
Th	< 0,1
B	< 0,1
Cl	não detetado, após lavagem
Cd	< 0,1
Mo	≤ 0,5
Al	10
Na	10

#### 3.4. Métodos Analíticos

Urânio - O método baseia-se na calcinação direta do DUA a 900°C.

Boro - O método baseia-se na determinação espectrofotométrica de boro com extração de tetrafluorborato de monometiltionina em 1,2 dicloroetano (61).

Cádmio - O método baseia-se na determinação do Cd por absorção atômica (62).

Cloro - A determinação baseou-se no método de Volhard : precipita-se o halogênio com excesso de nitrato de prata titulado ; titula-se o excesso com tiocianato em presença de íon férrico (63).

Tório - O método de microquantidades de tório no DUA é o de

Grinaldi e colaboradores (54) que visa a separação do iodato de tório em meio nítrico, contendo ácido d-tartárico, peróxido de hidrogênio e  $\beta$  quinolinol. Após separação determinam-se as microquantidades de tório espectrofotométricamente complexado com ácido 2-(2-hidroxi 3,6 dissulfo-1-naftilazo-benzeno arsênico)(tiron).

Fósforo - O método utilizado para a determinação de microquantidades de fósforo em urânio envolve inicialmente extração com uma mistura de álcool amílico e acetato de butila. A seguir utilizam-se métodos colorimétricos (33) baseados principalmente no desenvolvimento da coloração azul do complexo de fósforo com molibdênio (azul do molibdênio). Utiliza-se como redutor o cloreto estanoso (34).

Ferro - O método utilizado para a determinação de ferro em urânio é colorimétrico. O ferro é determinado como complexo com o-fenantrolina ferroso, após redução a ferro II em meio clorídrico. A cor vermelha do complexo é produzida a pH 2,5 3,0 e medida em 515 m $\mu$  (35).

Silício - O método utilizado para a determinação de traços de silício em urânio envolve a extração do ácido sílico molibílico com solvente. Como redutor usa-se o cloreto estanoso (35).

Molibdênio - O molibdênio foi determinado espectrofotométrica-

mente, baseando-se o método adotado na redução do molibdênio com cloreto estânico em presença de sulfato ferroso como catalizador; o aparecimento da coloração de molibdênio pentavalente com tiocianato de amônio ; a extração do complexo formado com o acetato de butila e a determinação espectrofotométrica do tiocianato de molibdênio (65).

#### 4. ESPECIFICAÇÕES DE PUREZA NUCLEAR

Fazem-se considerações a respeito do grau de pureza dos compostos de urânio, ou de urânio metálico, destinados a fins nucleares. Estas considerações são quanto à influência que as impurezas poderão ter no processo de manufatura do elemento combustível e quanto à influência que as impurezas terão nas características nucleares propriamente ditas (15).

Assim, alguns elementos que não são prejudiciais sob o ponto de vista nuclear devem ter sua concentração abaixo de certos limites, pelo efeito de endurecimento do urânio metálico, laminado à frio. Em todos os casos, deve-se levar em conta o destino que irá ser dado ao urânio produzido.

Quanto à influência que as impurezas podem ter nas características nucleares propriamente ditas, procura-se fazer com que a quantidade e a natureza dessas impurezas sejam tais a causar a menor absorção possível de nêutrons, especialmente no caso de elementos combustí

veis feitos com urânio natural, onde a disponibilidade de material físsil, urânio-235, é limitada.

A absorção prejudicial de nêutrons pelas impurezas dá-se em dois casos: 1<sup>o</sup> no caso de elementos presentes em pequenas quantidades no material uranífero, mas que tenham grande secção de choque para a absorção de nêutrons ; 2<sup>o</sup> quando a secção de choque de absorção de nêutrons não é grande, mas a quantidade de elementos impurezas ultrapassa um certo limite a partir do qual a absorção de nêutrons já é significativa, apesar daquela secção de choque relativamente baixa.

Para efeito de ilustração mostram-se algumas especificações internacionais para compostos de urânio já purificados ( Tabelas 10, 11 e 12).

#### 5. CONSIDERAÇÕES SOBRE A TRANSFORMAÇÃO DE CLORETO DE URANILO EM DUA

1. O diuranato de amônio obtido pela técnica de precipitação adotada neste trabalho apresenta teores de P, Fe, Si, Th, B, Cl, Cd, Al, Na e Mo que estão de acordo com as especificações internacionais, sendo os teores de B, P, Mo, Si, Th, S, Al e Na inferiores aos obtidos no processo D.E.Q. de troca iônica (Tabela 13) em resina catiônica.
2. O pH no final da precipitação do DUA não deve ser superior a 7,5, caso contrário a filtração é demorada.
3. A utilização do EDTA, na fase de precipitação como complexante de

impurezas mostrou ser interessante, contribuindo para melhorar a descontaminação de vários elementos no produto final.

4. A lavagem do precipitado com solução de hidróxido de amônio é suficiente para a retirada total do cloreto.

ELEMENTO	PARTES POR MILHÃO EM:		
	<u>U<sub>3</sub></u>	<u>UF<sub>4</sub></u>	<u>U metálico</u>
Fe	< 15	< 50	< 50
Si	< 25	-	< 50
Cr	< 5	< 10	< 5
Mn	< 5	-	< 5
Cu	< 5	< 5	< 5
Ni	< 5	< 15	< 15
Al	-	-	< 45
B	< 0,2	< 0,1	< 0,1
TR	-	-	-
Th	-	-	< 50
C	-	-	< 100

TABELA 10 Evolução da pureza nuclear na refinaria de Malvesi e Bouchet, França (57).

ELEMENTO	PARTES POR MILHÃO EM:		
	$UO_3$	$UF_4$	<u>U metálico</u>
Fe	45	55	60
Ni	6	35	35
Cr	5	9	10
B	0,1	-	0,1
Mn	<10	<10	10
Cd	< 0,1	< 0,1	-
Mo	<10	<10	-
Si	18	-	30

TABELA 11 Evolução da pureza nuclear - refinaria de Mallinckrodt Chem. Works, St.Louis - USA (66).



ELEMENTO	PARTES POR MILHÃO EM:	
	<u>UO<sub>2</sub></u>	<u>U metálico</u>
B	0,08	0,08
Cd	0,07	0,07
Cl	12	5
Ni	5	3
Cu	1	1
Fe	30	70
Th	100	-
Na	20	-
Al	35	50
P	7	20
Si	20	20
Mo	2	1
Tl	10	-
Pb	1	-
As	1	1
V	6	5

TABELA 12 Evolução da pureza nuclear - Refinaria de Nukem Degussa, Alemanha (67).

ELEMENTO	SISTEMA SULFATO empregado atualmente na D.E.Q.	SISTEMA CLORETO proposto nesta dissertação
	análise espectrográfica	determinação química
	ppm/ $U_3O_8$	ppm/ $U_3O_8$
B	0,3	< 0,1
P	80	10
Mn	2	< 0,5
Si	80	15
Th	< 30	não detetado
Cd	< 0,1	< 0,1
Fe	10	12
$U_3O_8$	87,4% *	88%
$SO_4/DUA$	0,4% *	não detetado
$Cl/DUA$	não detetado	não detetado
Na	20	< 10
Al	26	< 10

\* Determinação química

TABELA 13 Sistemas Sulfato e Cloreto : Análises típicas de DUA.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

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

O emprego do ácido clorídrico na dissolução do diuranato de sódio mostrou ser conveniente, facilitando a formação de espécie clorocomplexa aniônica 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, o silício, o fósforo, o tório, o ferro e as terras raras. A dissolução com ácido clorídrico permite a obtenção de soluções de cloreto de urânio de elevadas concentrações, sendo este um dos compostos mais solúveis do urânio (solubilidade em água fria (g/l) : cloreto, nitrato, sulfato de urânio: 3200, 1703, 205 respectivamente), (68).

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; na dissolução fracionada com ácido nítrico (12) a precipitação do urânio se dá em pH mais baixo. Finalmente, uma outra observação é a que se refere à parte econômica: o ácido clorídrico é um produto bem mais barato do que o ácido nítrico, este sendo geralmente usado na dissolução dos concentrados de urânio.

A utilização de solução de cola como aditivo, na dissolução, promove remoção complementar, satisfatória, de silício e 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. Neste trabalho observamos que o íon fosfato também é satisfatoriamente removido pela adição de cola nas soluções de cloreto de urânio, fato este não descrito na literatura.

Durante a fase de dissolução pelo método descrito neste trabalho, não há formação de vapores. Não há, assim, a necessidade de construção de equipamento especial para a retirada destes, como no caso da dissolução do diuranato de sódio com ácido nítrico, em escala piloto ou industrial.

No procedimento adotado neste trabalho não há necessidade das fases complementares de precipitação de impurezas com ácido oxálico e a complexação com EDTA, após a dissolução, como ocorre atualmente, no processo em uso na DEQ (16); neste, a precipitação com ácido oxálico é efetuada para a remoção de oxalato de tório e terras raras, antes de admi

tir a solução nas colunas de troca iônica. Embora esta remoção seja alta (94-98%), ela não é completa, além de que o nitrato de urânio obtido neste processo contém vários outros contaminantes como o cobre, o ferro, o cádmio, o boro, o fosfato e o silício. Como neste processo utilizam-se colunas de resina catiônica para a purificação das soluções de nitrato de urânio, os contaminantes de natureza aniônica, nelas presentes, passam para o efluente. É com a finalidade de complexar as impurezas de natureza catiônica que o EDTA é empregado no processo de purificação da DEQ.

Efetua-se a dissolução com ácido clorídrico evita-se a necessidade de efetuar-se os procedimentos mencionados anteriormente.

A solução de cloreto de urânio filtrado da dissolução de DUS com HCl foi ajustada para a sorção dos íons  $UO_2^{++}$  na resina aniônica forte, o que permitiu sua separação das impurezas que o acompanham. Esta sorção foi feita de tal modo que a fixação do urânio pela resina foi seletiva, deixando os elementos não retidos serem eliminados no efluente e na lavagem.

Uma das características notáveis do urânio é a propriedade de formar numerosos complexos quando em solução. Em meio ácido clorídrico puro são conhecidas duas espécies complexas  $UO_2Cl_3^-$  e  $UO_2Cl_4^{--}$ , (59). As mais importantes operações industriais modernas, 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 sua forte

tendência para 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 concentrados de urânio é visto neste trabalho para o sistema U-VI-HCl-NaCl.

Por outro lado, na tecnologia de purificação de materiais contendo urânio, lugar importante é reservado para os processos de troca iônica. São processos baseados na propriedade do íon urânio de ser retido em resinas aniônicas na forma de íons complexos, como no caso desta dissertação, na qual se faz uso da fixação de um ânion clorocomplexo do urânio em resina aniônica forte. Ou então, é o caso da fixação do íon  $UO_2^{++}$  como cátion numa resina catiônica forte (16).

Os estudos pioneiros de fixação de clorocomplexos de urânio em resinas aniônicas foram feitas por Kraus e Nelson (69) que estudaram esta fixação em meio ácido clorídrico puro. Nesta dissertação conduzimos as experiências de modo a obter a complexação do íon  $UO_2^{++}$  pelo emprego de um mínimo de ácido clorídrico e adicionando a quantidade de ligante necessária para esta complexação na forma de cloreto alcalino. Como a concentração de  $Cl^-$  no cloreto de urânio (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 clorocomplexo aniônico do íon urânio. 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 do que o próprio ácido clorídrico.

Uma série de experiências programadas e executadas no decurso da preparação desta dissertação mostraram que as condições de fixação de urânio na resina situam-se em torno de uma solução com concentração de 80 g/l em U, 5M em NaCl e pH 1,0-1,5.

Embora a troca aniônica no sistema estudado não permite a separação de alguns elementos a saber, o Zn, o Sn, o Pb e o Bi (não existentes no concentrado usado) por se fixarem na resina nas mesmas condições que o urânio, a descontaminação dos elementos alcalinos, alcalino-terrosos, manganês, cobalto, níquel, tório e terras raras é alta. O método por nós descrito é altamente específico no caso das terras raras e do tório, elementos que têm preocupado os responsáveis pela purificação de urânio no I.E.A. Tório e terras raras não são retidos pela resina aniônica em meio clorídrico (70). 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 é também 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 aqui descritas, não foram feitas experiências para sua redução.

Estudaram-se diversas soluções de lavagem, a saber: soluções de ácido clorídrico, de diferentes concentrações, solução de sulfato de amônio em diferentes molaridades, bem como misturas destas duas soluções em diferentes proporções. Observou-se, porém, que todas estas soluções apresentavam resultados insatisfatórios por provocarem a eluição de quantidades apreciáveis de urânio. Experimentou-se então com êxito a

utilização do álcool como solução de lavagem.

O emprego de álcool comercial como solução de lavagem da resina carregada com urânio, com a finalidade da remoção de impurezas tais como o cádmio, o ferro, o boro, o tório, o silício, o alumínio, e o sódio mostrou ser bem conveniente.

Comparando-se as soluções de lavagem empregadas na planta piloto de purificação de urânio da D.E.Q. (16), por meio de resina catiônica forte, ou seja, a lavagem com volume de água deionizada equivalente a um volume de resina e a lavagem com ácido nítrico equivalente a seis volumes de resina, verifica-se que a lavagem com apenas um volume e meio de álcool é além de mais rápida e econômica, mais eficiente na remoção de certas impurezas, por exemplo, o tório, o fósforo e o boro. A lavagem com álcool tem ainda o mérito de remover somente o urânio intersticial, não eluindo o cloreto de urânio.

Assim, usando-se álcool como solução de lavagem, foi possível obter uma descontaminação melhor do que a esperada para os sistemas aquosos. Este comportamento para o ferro, o cádmio e possivelmente para 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, seja pelo uso de soluções concentradas de urânio como influente para a coluna de resina, trabalhando-se próximo à saturação de resina, seja pelo



uso de íons  $Al^{+++}$  para complexar os íons  $PO_4^{++}$ . Ao que tudo indica, grande parte da descontaminação do íon fosfato pode ser atribuída à formação das espécies  $AlH_2PO_4^{2+}$ ,  $ThH_2PO_4^{3+}$  e  $FeH_2PO_4^{2+}$ . Foi pois com a intenção de favorecer a formação das espécies  $AlH_2PO_4^{2+}$ , não retidas pela resina que se adicionou alumínio na solução de carga e na de lavagem. As experiências demonstraram que há notável melhoria na descontaminação do íon fosfato pela adição do alumínio.

A eluição do urânio com água deionizada apresenta sobre outros processos as vantagens de economia de reagentes e do aumento da velocidade de operação; a utilização de água deionizada como eluente tem ainda a vantagem adicional da não introdução de contaminantes no urânio, como nos casos de eluição com sulfato de amônio (16) ou nitrato de sódio (28) onde há introdução de íons sulfato e nitrato, respectivamente. Além disso, deixa a resina na forma R-Cl, portanto, condicionada para receber nova saturação de urânio no ciclo seguinte.

Obtiveram-se eluídos com concentração média de urânio de cerca de 100 g U/l e tendo a fração de maior concentração 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 ferrocianato.

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 g de urânio por litro de resina.

O diuranato de amônio obtido por precipitação com gás

$\text{NH}_3$ , na presença de EDTA, a partir de soluções de cloreto de urânio purificadas pelo método aqui proposto, apresenta as características estabelecidas pelos órgãos internacionais, isto é, está de acordo com o conceito de pureza nuclear.

A partir do estudo do processo descrito nesta dissertação sugere-se o esquema que consta da Figura 15., quando se tem em vista a purificação do concentrado de urânio brasileiro (DUS proveniente do processamento industrial da monazita).

Finalmente, as informações obtidas como resultado de nossos estudos tomaram possível estabelecer um outro processo para a purificação de urânio.

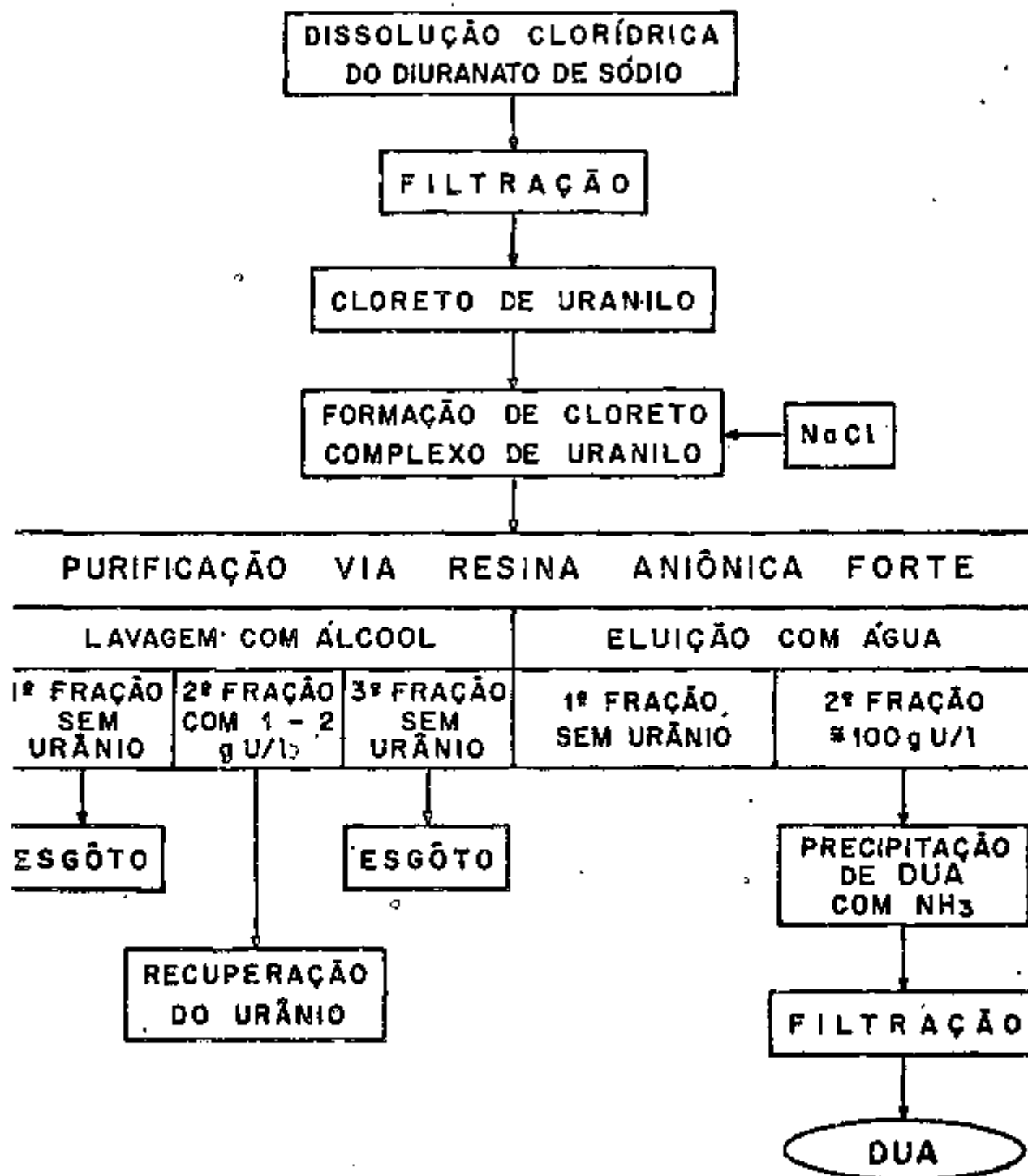


FIGURA 15 Esquema do processo clorídrico de purificação de urânio por troca iônica em resina aniônica forte (sistema  $UO_2Cl_2 - HCl - R-Cl$ ) para o DUS proveniente do processamento industrial da monázita.

## NOMENCLATURA

DUA	Diuranato de amônio
DUS	Diuranato de sódio
EDTA	Ácido etileno diamino tetracético
HEDTA	Ácido hidroxietil-etileno diamino tricarbóxico
Rel Th/U	Relação tório/urânio
c.p.m.	Contagens por minuto
p.p.m.	Partes por milhão
${}^A_Z X$	Elemento X de número atômico Z e o número de massa A
${}^1_0 n$	Nêutron
${}^0_{-1} e$	Elétron

T.R.	Terras Raras
N	Normalidade
M	Molaridade
U <sub>met</sub>	Urânio metálico
TBP	Fosfato de n-tributila
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
IEA	Instituto de Energia Atômica, São Paulo
DEQ	Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo
APM	Administração da Produção da Monazita, São Paulo
USAEC	United States Atomic Energy Commission
ORNL	Oak Ridge National Laboratories
PUAE	Pacific Uses of Atomic Energy

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Dahl, A.I. e Cleaves, H.E., "The Freezing Point of Uranium", J. Research Natl. Bur. Standards 43, 513-517 (1949).
- (2) Harrington, C.D. e Ruehle, A.E., "Uranium Production Technology", D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey (1969).
- (3) Meitner, L. e Frisch, O.R., "Desintegration of Uranium by Neutrons": A New Type of Nuclear Reaction, Nature 143, 239-240 (1939).
- (4) Twenty-third Semiannual Report of the Atomic Energy Commission, Washington D.C. : U.S. Government Printing Office (1958).
- (5) Foley, D.D. e Clegg, J.W. (Eds), "Uranium Ore Processing" Addison Wesley Publishing Company, Inc. USA , pg 17-21 (1958).
- (6) Franco, R.R. - Notas do Curso de Pós-Graduação - "Mineralogia e Geologia do Urânio, do Tório e outros Metais Nucleares"- IEA (1968).
- (7) Abreu, S.F., "Recursos Minerais do Brasil" , 2ª edição IBGE (1965).

- (8) Floh, B., Abrão, A. e Costa, E.C., "Amine Extraction of Uranium, Molybdenum and Vanadium from Acid Leach Liquors", apresentado no Symposium on Recovery of Uranium from its Ores and Other Sources - São Paulo, (agosto, 1970).
- (9) Krumholz P. e Gotdenker F., "Proceedings of the International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy", Geneva, vol.8, p. 126 (1955).
- (10) Atas do Congresso "Journées de la Pureté Nucléaire", Paris, (7-8 - março, 1963).
- (11) Brill, K.J., "Relatório Usina Piloto de Purificação de Urânio Nuclearmente Puro", Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo (1964).
- (12) Abrão, A. e França, J.M., "Preparation of Clear Uranyl Nitrate Solution by Fractional Dissolution of Sodium Diuranate", An Inter American Approach, San Antonio, Texas (May 20-24, 1968).
- (13) Walker, W.L., USAEC - Report HW-42100 (1956).
- (14) Brill, K.J., e Krumholz, P., "Um Processo Industrial de Produção de Urânio Nuclearmente Puro", L.P.O. 9, (1960).
- (15) Lima, F.W. e Abrão, A., "Produção de Compostos de Urânio Atômica - mente Puros no Instituto de Energia Atômica", Publicação IEA - 42 (abril, 1961).

- (16) Abrão, A., França, J.M., Gochmarg, I., e outros, "An Ion Exchange Pilot Plant for the Preparation of Nuclear Pure Uranium Compounds" Second Interamerican Conference on Materials Technology, México (24-27, 1970).
- (17) Brill, K.J., e Krumholz P., 3<sup>rd</sup> Inter American Symposium on the Peaceful Application of Nuclear Energy, Rio de Janeiro, p.38-39, (julho, 1960).
- (18) Ahrland, S., "The Complex Chemistry of the Uranyl Chloride, Bromide and Nitrate", Acta Chem.Scand 5, 1271,1282 (1951).
- (19) Kolthoff, I.M., e Sandell E.B., "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis pg 109, -(1948).
- (20) Brill, K.J., e Federgrün, L., e outros I.P.O. 2 (1959).
- (21) Main, A.R., Anal.Chem. 26, 1507 (1954).
- (22) Furman, N.H. (Editor) "Standard Methods of Chemical Analysis" pg. 814 (1963).
- (23) Rodden, C.J., "Analytical Chemistry of the Manhattan Project"-Mcgraw-Hill Book Company Inc. pg 218 (1950).
- (24) Abrão, A., e Tamura,H. "Routine Radiometric Determination of Uranium by Gamma-Ray Spectrometry" - Publicação IEA-170.



- (25) Weiss, L., e Sieger, Anal.Chem. 119,245 (1940)
- (26) Spronk, S.J.H., Chem.Weekblad, 43, 259 (1947).
- (27) Kraus, K.A. e Nelson F., "Anion Exchange Studies of the Fission Products" , PNAE p.837 (1956).
- (28) Perez, B.L., Uriate, A., Perarnau, M. e Gutierrez J., "Application of Ion Exchange to the Recovery of Uranium from Sulfuric Digestion Solution of the Mineral of the Venta de Cardena", Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva , volume 3,pg 427 (1958).
- (29) Peaceful Uses of Atomic Energy , volume 4, pg 506.
- (30) Higgins, I.R., "Progress in Nuclear Series III" , volume 3 ,pg 78.
- (31) Chemical Engineering , volume 66, (julho,1959).
- (32) Souza Santos, T.D., Haydt, H.M. e Freitas, C.T., "Fabricação dos Elementos Combustíveis de  $UO_2$  para o Conjunto Sub-Crítico Re - Suco", Rev.Ass.Bras.Met., volume 21, nº88, pg 217-222, Publicação do IEA nº 92 (1965).
- (33) Taylor, A.E., Miller,C.W. , J.Biol.Chem. 18, 215 (1914).
- (34) Allport, N.L., "Colorimetric Analysis" , pg 156 (1947).

- (35) Método adaptado na Divisão de Engenharia Química - IEA.
- (36) Hermann, K.R. e da Silva, C.P.G., "Separação do Fósforo a partir do Enxofre Irrradiado", Publicação IEA-103.
- (37) Rodden, C.J., "The role of the Analyst in the Preparation of High Purity Nuclear Materials" , J.Chem.ed.43 - 458, (1959).
- (38) Huffman, E.H., Oswalt, R.L. e William, L.A., "Anion Exchange Separation of Molybdenum and Technetium and of Tungstenum and Rhenium", Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 3, 49 (1956).
- (39) Fisher, S.A. e Meloche V.N., "Ion Exchange Separation of Rhenium from Molybdenum", Anal.Chem. 24, 1100 (1952).
- (40) Hall, N. and Johns, D., "The Separation of Rhenium from Molybdenum, Cobalt and Silver". J.Am.Soc.75, 5787 (1953).
- (41) Bunney, L., Balton, N., Pascual, J., and Foti, S., "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).
- (42) Matsuda, H.T. "Sobre o Minério do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais, 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 a obtenção do título de Mestre em Ciências - Escola Politécnica

ca de São Paulo (1970).

- (43) Lister, B.A. e Gillies, G.M., "The Conversion of Uranyl Nitrate to Uranium Dioxide and to Uranium Tetrafluoride", Progress in Nuclear, Energy Series III, Process Chemistry § 1 - 2, 19 (1956).
- (44) Harrington, C.D. e Ruehle, A.E., "Preparation and Properties of Uranium Dioxide Powder", Chem.Eng.Progres 54, 65 (1958).
- (45) Yatabe, E., e Watson, L.C., "Continuous Precipitation of Ammonium Diuranate" - CRCE-716 (Part II) , (1958).
- (46) Runnals, O.J.C., "UO<sub>2</sub> Fabrication and Properties Nucleonics", 17 104 (1959).
- (47) Bourns, W.T. e Watson, L.C., "Batch Precipitation of Ammonium Diuranate" CRCE - 716 (part I) (1958).
- (48) Watson, L.C., "Production of UO<sub>2</sub> for Ceramic Fuels" TID-7546, 384 (1957).
- (49) Krumholz, P., Brill, K.J., e Brill, S., "Estudo das Condições de Precipitação e Filtrabilidade do Diuranato de Amônio L.P.O. - 6 (1959)
- (50) Wirths, G. e Ziehl., "Special Problems Connected with the Production of U Metal and U Compounds" 2<sup>nd</sup> U.N. Intern. Conf. PUAE 4 (1958).

- (51) Gelin, R., e Morgand H. e Nelson B. "Refining of Uranium Concentrate and Production of Uranium Oxide and Metal", 2<sup>nd</sup> U.N. Int. Conf. PUAE 4 (1958).
- (52) Chambault, P. e Delmas, R., "Preparation Continue au Laboratoire des Poudres de Dioxide d'Uranium" , Rapport CEA-DM 1156 (1962).
- (53) Decrop J. e Holder J. e Sauteron J., "Étude de la Précipitation de Solutions Pures de Nitrate d'Uranyle" , Rapport CEA-n°1974 (1961).
- (54) Vuilleme, R., "Contribution à l'Étude Chimique et Technologique de la Précipitation de Diuranate d'Ammonium", Rapport CEA-n° 2204 (1962).
- (55) Caillat, R., Delange M., Sauteron J. e Hausier R., "Création d'une Industrie de l'Oxyde d'Uranium du Laboratoire à l'Usine Pilote", Rapport CEA - 1670 (1960).
- (56) Delange, M. , "Production Industrielle d'Uranium Apte au Frittage à l'Usine de Bouchet". Inst. At. Energy Agency Vienne Volume I. p. 65-77 (1963).
- (57) Delange, M., e Gueniot, M., "Obtention et Maintien de la Pureté Nucléaire dans l'Industrie de l'Uranium" , Atas do Congresso Journées de la Pureté Nucléaire; Paris 7-8 (março, 1963).
- (58) Burger, J.C., e Jardine, J.Mc.N., Proc. 2<sup>nd</sup> U.N.Int.Conf.PUAE 4,3 (1958).

- (59) Abrão, A., França J.M. e Araujo, J.A., "Precipitação de diurana to de amônio a partir de soluções de sulfato de urânio . Descon taminação do ion sulfato". Trabalho a ser publicado pelo IEA.
- (60) "Usina Pilôto de Purificação de Urânio por Troca Iônica em Funciona mento no I.E.A." , Publicação IEA-219.
- (61) Federgrün, L. e Abrão, A., "Determinação espectrofotométrica de boro em urânio, alumínio e magnésio, extração de tetrafluorborato de monometiltionina", Publicação IEA-165.
- (62) Método desenvolvido na Divisão de Engenharia Química - IEA.
- (63) Charlot, G. "Les méthodes de la Chimie Analytique", pg686 (1966).
- (64) Grinaldi, S.F., Jenkins L.B. e Fletchen H.M., "Selective Precipi tation of Thorium Iodate from a Tartaric Acid Hydrogen Peroxide Medium". Anal.Chem.29, 848 (1957).
- (65) Brill K.J. e Federgrün L., "Purificação de urânio, absorção de mo libdênio, sobre o carvão ativo", Publicação IEA-nº117.
- (66) Thayer, H.E., Proc. 2<sup>nd</sup> U.N. Int.Conf.PURE 4, 22 (1958).
- (67) Pilgenrother, A., Die Atomwirtschaft, 6, 7/8 - p.375 (1961).
- (68) Handbook of Chemistry and Physics. Thirty eighth edition pg.622 , Editor in chief: C.D.Hodgman Published by Chemical Rubber Publish- ing Co. Cleveland Ohio (1956).

- (69) Kraus, K.A., and Nelson, F., ASTM Spec. Techn. Publ. 195, 27 (1958) ,  
Proc. 2<sup>nd</sup> Conf. Intern. Peac. Uses A. Energy, Geneva, 1955, vol. 7 ,113  
(1956) .
- (70) Kraus, K.A., Moore, G.E., e Nelson, F., J. Am. Chem. Soc. 78, 2692 ,  
(1956) .