

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SECRETARIA DA INDÚSTRIA COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE BERÍLIO NUCLEARMENTE PURO  
A PARTIR DO MINÉRIO BERILO

Ana Copat

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do grau de "Mestre na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Surrinder Pall So od

*iÍO<G°1*

SÃO PAULO  
1982

Aos meus pais

A.os meus irmãos e cunhadas

Ao Mauricio

## AGRADECIMENTOS

Agradeço com profundo reconhecimento ao Dr. SURRINDER PALL SOOD, pela orientação e encorajamento que possibilitou a realização deste trabalho.

Ao Engç HERNÂNI AUGUSTO LOPES DE AMORIM, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar este trabalho,

Ao Dr. ALCÍDIO ABRÃO, Gerente do Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pelo incentivo e compreensão durante este trabalho.

À Dra. LUDMILA FEDERGRÍSM e . a sua equipe do Laboratório Analítico do Centro de Engenharia Química, pelas análises do berílio,

À Equipe da Metalurgia Nuclear pela prensagem das pastilhas,

À Equipe do Laboratório de Espectrografia de Emissão da Área de Projetos Especiais pelas análises do berílio purificado,

Às amigas APARECIDA TIYO OKADA, JANE SHU, RUTH LUQUEZE CAMILO, MARIA AUGUSTA GONÇALVES e MARIA TEREZA GARCIA ALVERNAZ por todo apoio recebido,

A todos aqueles que me ajudaram e incentivaram na execução deste trabalho,

À Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelo apoio financeiro para o projeto e a bolsa de estudo.

## SUMARIO

	pagina
RESUMO . . . . .	i
ABSTRACT . . . . .	.ii
OBJETIVO . . . . .	.iii
I. INTRODUÇÃO . . . Í . . . . .	.1
1.1. Histórico . . . . .	.1
1.2. Ocorrência . . . . .	.3
1.3. Mineração e concentração física . . . . .	.6
1.4. Principais métodos de abertura do minério berilo . . . . .	.9
1.4.1. Processos fluoreto . . . . .	.10
1.4.2. Processos sulfato . . . . .	.11
1.4.3. Outros processos de extração dos com- postos de berílio do berilo . . . . .	.14
1.4.3.1. Cloração direta do berilo . . . . .	.14
1.4.3.2. Método de extração com solven- te para minérios pobres . . . . .	.15
1.5. Obtenção do metal berílio . . . . .	.17
1.5.1. Redução com magnésio do fluoreto de berílio . . . . .	.17
1.5.2. Eletrólise do cloreto de berílio . . . . .	.18
1.6. Propriedades químicas e físicas . . . . .	.18
1.7. Propriedades dos compostos de berílio . . . . .	.21
1.7.1. Hidróxido de berílio . . . . .	.21
1.7.2. Óxido de berílio . . . . .	.22
1.8. Toxidez . . . . .	.23
1.8.1. Doenças atribuídas ao berílio . . . . .	.23
1.8.2. Limites de exposição . . . . .	.24
1.9. Usos . . . . .	.25
II. USOS NUCLEARES . . . . .	.30
II.1. Introdução . . . . .	.30
II.2. Especificações do óxido de berílio para uso nuclear . . . . .	.35

II. 3.	Aplicação nuclear do berílio. . . . .	37
11.3.1.	Moderador e refletor de nêutrons ..	37
11.3.2.	Fonte de nêutrons. . . . .	37
III.	ABERTURA DO MINÉRIO BERILO COM AGENTE FLUORIZAN-	
	TE : FLUORSILICATO DE SÓDIO. . . . .	41
III.1.	Introdução. . . . .	41
III.2.	Parte experimental. . . . .	48
111.2.1.	Aparelhagem . . . . .	48
111.2.1.1.	Prensa para produção das pastilhas. . . . .	48
111.2.1.2.	Equipamento para cal- cinação das pastilhas	48
111.2.1.3.	Forno para calcinação	49
111.2.1.4.	Câmara descartável ..	49
111.2.2.	Reagentes. . . . .	51
111.2.2.1.	Berilo. . . . .	51
111.2.2.2.	Fluorsilicato de só- dio. . . . .	51
111.2.2.3.	Demais reagentes ....	54
111.2.3.	Procedimento. . . . .	54
111.2.3.1.	Preparação das pasti- lhas. . . . .	54
111.2.3.2.	Calcinação. . . . .	56
111.2.3.3.	Processamento do mate- rial. . . . .	58
111.2.3.4.	Procedimento analíti- co. . . . .	59
111.2.4.	Resultados e discussão. . . . .	59
IV.	ABERTURA DO MINÉRIO BERILO COM AGENTE FLUORIZAN-	
	TE : FLUORFERRATO DE SÓDIO. . . . .	63
IV.1.	Introdução. . . . .	63
IV.2.	Parte experimental. . . . .	66
IV.2.1.	Aparelhagem . . . . .	66
IV.2.2.	Reagentes. . . . .	66

IV.2.2.1.	Fluoroferrato de sódio ou criolita de ferro. . . . .	.66
IV.2.2.2.	Demais reagentes. . . . .	.67
IV.2.3.	Procedimento. . . . .	.67
IV.2.-3.1.	Preparação do material ..	67
IV.2.3.2.	Calcinação. . . . .	.68
IV.2.3.3.	Processamento do material calcinado. . . . .	.68
IV.2.4.	Resultados e discussão. . . . .	.70
V.	PURIFICAÇÃO. . . . .	.77
V.1.	Métodos por destilação. . . . .	.78
V.1.1.	Acetato básico de berílio. . . . .	.78
V.1.2.	Acetilacetato de berílio. . . . .	.79
VI 1.3.	Cloreto de berílio. . . . .	.79
V.1.4.	Fluoreto de berílio. . . . .	.80
V.1.5.	Gases redutores. . . . .	.80
V.1.6.	Destilação do metal berílio. . . . .	.81
V.1.7.	Purificação do óxido de berílio com va por d' água. . . . .	.81
V.2.	Método de precipitação e cristalização. . . . .	.82
V.2.1.	Precipitação do hidróxido de berílio .	82
V.2.2.	Cristalização do nitrato de berílio ..	83
V.2.3.	Cristalização do sulfato de berílio ..	83
V.2.4.	Cristalização do oxalato de berílio ..	84
V.3.	Método de extração líquido - líquido. . . . .	.84
V.3.1.	Acetato básico de berílio. . . . .	.85
V.3.2.	Acetilacetato de berílio. . . . .	.85
V.3.3.	Sais de berílio em ácido carboxílico e perfluorcarboxílico. . . . .	.86
V.4.	Métodos por troca iônica. . . . .	.87
V.5.	Experimental. . . . .	.88
V.5.1.	Procedimento. . . . .	.88
V.5.2.	Resultados e discussão. . . . .	.89
VI.	CONCLUSÃO. . . . .	.93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. . . . .	.95

TABELAS

I. Minérios com teores acima de 3% em berílio. . . . .	.4
II. Composição química do minério berilo. . . . .	.5
III. Produção mundial de berilo (1967 a 1978), em toneladas curtas. . . . .	.7
IV. Reservas brasileiras de berilo (1979) em toneladas. . . . .	.8
V. Propriedades nuclares dos isótopos de berílio ...	19
VI. Demanda de berílio até o ano 2000 em toneladas curtas, nos vários campos de utilização. . . . .	.28
VII. Demanda de berílio de 1985 a 2000 em toneladas curtas para os EUA e os demais países. . . . .	.29
VIII. Principais moderadores e os valores de seus principais parâmetros. . . . .	.33
IX. Poder de reflexão de alguns refletores. . . . .	.34
X. Concentração máxima das impurezas (ppm) no óxido de berílio. . . . .	.36
XI. Fator EBC para outras impurezas. . . . .	.38
XII. Composição da amostra de berilo. . . . .	.53
XIII. Composição das misturas : relação molar, quantidade estequiométrica teórica e quantidade estequiométrica utilizada. . . . .	.55
XIV. Rendimentos de extração do berílio do berilo, em função da variação do tempo de calcinação, a temperatura de calcinação fixa a 780°C . . . . .	.60
XV. Composição das misturas : relação molar, quantidade estequiométrica teórica e quantidade utilizada .	.69
XVI. Rendimentos de extração do berílio do berilo, em função da variação do tempo e da temperatura de calcinação da mistura 5. . . . .	.71
XVII. Rendimentos na extração do berílio do berilo, em função do tempo e da temperatura de calcinação da mistura 6. . . . .	.75
XVIII. Concentração das impurezas no óxido de berílio antes da purificação. . . . .	.90
XIX. Concentração das impurezas na amostra obtida após o ciclo de purificação. . . . .	.91

## FIGURAS

1. Variação na extração do berílio com a quantidade de óxido de cálcio. . . . .	13
2. Curvas de extração do berílio e alumínio pelo EHPA. . . . .	16
3. Esquema do processo industrial desenvolvido pela Murex. . . . .	47
4. Equipamento para calcinação. . . . .	50
5. Câmara descartável para moagem do material. . . . .	52
6. Arranjo do equipamento de calcinação dentro do forno. . . . .	57
7. Rendimento de extração do berílio em função do tempo de calcinação. . . . .	61
8. Esquema do processo industrial desenvolvido pela Beryllium Corporation of America. . . . .	65
9. Porcentagem de extração do berílio da mistura 5, em função do tempo de calcinação. . . . .	71
10. Porcentagem de extração do berílio da mistura 5, em função da temperatura de calcinação. . . . .	74
11. Porcentagem de extração do berílio da mistura 6, em função da temperatura de calcinação. . . . .	76

"OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE BERÍLIO NUCLEARMENTE PURO A PARTIR DO  
MINÉRIO BERILO"

ANA COPAT

RESUMO

Otiraizaralu<sup>^</sup>se as condições para a decomposição do minério berilo pelo método fluoreto. Usaram-se dois agentes fluorizantes: hexafluorsilicato de sódio e hexafluorferato de sódio.

Experimentos usando hexafluorsilicato de sódio com carbonato de sódio mostraram-se satisfatórios para abertura do berilo à temperatura de 780°C e tempo de aquecimento de 6 horas, Porém este processo tem a desvantagem de perda total do flúor na forma de fluoreto de sódio, o qual se perde no filtrado após a precipitação do hidróxido de berílio.

Experimentos usando a substituição parcial do hexafluorsilicato de sódio por hexafluorferato de sódio mostraram melhores rendimentos que o processo usando apenas hexafluorsilicato de sódio. O flúor neste processo é recuperado na forma de hexafluorferato de sódio pela reação do fluoreto de sódio com sulfato férrico. Além disso, este processo tem a vantagem de exigir menores temperaturas e tempos de aquecimento, ao redor de 750°C e 2 horas.

Pelo processo hexafluoreto obteve-se óxido de berílio puro para uso metalúrgico, Porém para uso nuclear do óxido de berílio é essencial a eliminação das impurezas, principalmente aquelas de elevada seção de choque de absorção para nêutrons térmicos.

Desenvolveu<sup>^</sup>-se então um processo de precipitação e cristalização para purificar este berílio. O concentrado de berílio após um ciclo de purificação resultou num produto de pureza nuclear.

"EXPERIMENTAL PRODUCTION OF NUCLEAR PURE BERYLLIUM OXIDE FROM  
BERYL"

ANA COPAT

ABSTRACT

This research compares two alternatives for the experimental production of beryllium oxide by the fluoride method. Sodium hexafluorsilicate and sodium hexafluoroferrate were used as opening agents for beryl.

For this comparison two sets of experiments were carried out. The first one, in which sodium hexafluorsilicate and sodium carbonate were used, gave satisfactory results when the mixture was heated at 780PC during six hours. However, in this process all the fluoride was lost as sodium fluoride in the filtrate of beryllium hydroxide.

The second set of experiments, in which sodium hexafluorsilicate was substituted by sodium hexafluoroferrate, gave better results in terms of lower temperature (750PC) and less heating time (two hours!), In this process the fluoride was completely recovered as sodium hexafluoroferrate through the reaction between sodium fluoride and ferric sulphate.

Both fluoride processes produce a sufficiently pure beryllium oxide for metallurgical uses. Nevertheless, for nuclear uses this beryllium oxide must be further purified. A process was developed using a cycle of precipitation and crystallization that resulted in a nuclear grade beryllium oxide.

## OBJETIVO

Devido ao vasto campo de utilização do berílio e em vista do fato de o Brasil possuir grandes reservas do minério berilo, com alto teor em óxido de berílio (aproximadamente 12%), o Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), vem se esforçando no sentido de desenvolver um processo tecnológico de extração do óxido de berílio do minério berilo.

O objetivo imediato deste trabalho, é a obtenção do óxido de berílio nuclearmente puro a partir do minério berilo.

( 1 7 ) ~

Na literatura são propostos vários métodos para a abertura do minério berilo. Dentre estes foi escolhido o processo fluoreto, devido às vantagens apresentadas por esse, tais como menores tempos e temperaturas de caieinação, condições menos severas de tratamentos posteriores e menor exposição ao material tóxico. Em virtude da alta periculosidade do processo, tentou-se otimizar o processo dentro dos parâmetros já desenvolvidos industrialmente.

Obteve-se o óxido de berílio com alta pureza (aproximadamente 99%), que pode ser usado para fins metalúrgicos, porém para uso nuclear deve sofrer ainda uma etapa de purificação adicional. Adotou-se o método da precipitação e cristalização do sulfato de berílio para este fim. Através deste processo obteve-se o óxido de berílio de grau nuclear.

## CAPITULO I

## INTRODUÇÃO

## 1.1. Histórico

Os compostos de berílio são conhecidos na forma de pedras preciosas tais como esmeraldas e águas-marinhas desde o ano 2000 A.C., mas o óxido de berílio foi isolado pela primeira vez em 17<sup>8</sup>, por Vauquelin (°)

Devido à certa "doçura" constatada nos sais de berílio, o nome "Glucinium" (Gl) foi sugerido e adotado na França. Por sua vez, Klaproth sugeriu o nome "Beryllerde", que significa "Terra do berilo", que foi adotado na Alemanha. Wöhler<sup>61\*</sup> \ em 1928, foi quem designou pela primeira vez este elemento de "Beryllium", (Be).

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) regularizou oficialmente o nome de berílio em 1957, embora o nome glucínio persista até hoje na França.

O metal berílio foi isolado por Wöhler<sup>61\*</sup> \ que reduziu o cloreto de berílio com potássio (9) em um cadinho de platina e por Bussey, usando um processo similar, em 1828.

Outros processos foram desenvolvidos para obtenção do berílio. Em 1898, Lebeau<sup>55</sup>, através da eletrólise da mistura de fluoreto de berílio e fluoreto de sódio, produziu pequenos cristais de berílio. Reduziu também uma mistura de óxido de berílio e óxido de cobre diretamente com carbono, produzindo uma liga de berílio e cobre. Porém todos estes métodos eram em escala de laboratório. O metal berílio, por ser um metal leve com alto ponto de fusão, além de outras propriedades, mereceu maiores atenções para seu desenvolvimento industrial. Entretanto os processos eram muito dispendiosos e o metal obtido era muito frágil, até meados de 1920. Com o desenvolvimento da liga de berílio e cobre, que possui excelentes propriedades mecânicas e de fácil produção pelo método Lebeau<sup>55</sup> \ O interesse industrial retornou para o berílio e em 1929 a Beryllium Corporation<sup>56</sup> foi formada em "Cleveland, Ohio, enquanto que a produção comercial da liga de berílio e cobre ocorreu em Marsyville, Michigan em 1932. A Brush Beryllium Company<sup>56</sup>, foi formada em 1931 e a primeira produção teve início em 1934. Ambas as companhias produziram principalmente ligas de berílio, com uma pequena produção de óxido de berílio até a Segunda Guerra Mundial, quando se conseguiu produzir o metal berílio puro, dando início à industrialização do metal berílio em larga escala.

Em 1947, foram constatadas doenças graves a até fatais em operários destas usinas em virtude do contato com os compostos de berílio. A partir deste fato tomaram-se medidas efetivas no controle da concentração dos compostos de berílio nestas instalações, com uso adequado de processos e equipamentos a fim de minimizar a exposição do operador a estes materiais tóxicos.

## 1.2. OCORRÊNCIA

O berílio é um elemento raro na crosta terrestre, sua concentração está estimada ao redor de 2 a 6ppm (is, 22, 23).

O berílio é um elemento que se concentra no magma residual durante a solidificação de grandes massas rochosas fundidas, sendo muito comumente encontrado em pegmatitos, e em menores proporções, no domo do granito por cristalização, sendo ainda encontrado como um constituinte essencial em quarenta minerais e como constituinte ocasional em outros cinquenta.

Os minérios com teores acima de 3% em berílio são apresentados na Tabela I.

Por ocorrer em maior abundância, somente o berilo, e a bertrandita são minerais economicamente exploráveis.

Existem várias colorações de berilo e isto serve de base para os diversos nomes que o berilo recebe. Essas variações decorrem das impurezas agregadas à sua rede cristalina. Quando o berilo é transparente, é designado de água-marinha, quando possui cor azul-esverdeado recebe o nome de morganita, do rósea pálido ao rosa intenso é o berilo-rosa, o verde intenso é a esmeralda e quando amarelo é o berilo-dourado. São de grandes valores comerciais as gemas esmeralda e água-marinha.

O berilo apresenta uma composição química variável que depende dos elementos encontrados em sua rede cristalina. A composição química típica é mostrada na Tabela II.

TABELA I

## MINÉRIOS COM TEORES ACIMA DE 3% EM BERÍLIO

MINÉRIOS (4)	FORMULA MOLECULAR	Be (%)
Bromellita*	BeO	35,6
Hamberguita	Be <sub>2</sub> B <sub>3</sub> (OH)	19,1
Fenacita	Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	16,2
Bertrandita	Be <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH)	15,2
Crisoberilo	BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7
Berilonita*	NaBePO <sub>4</sub>	7
Euclásio*	BeAlSiO <sub>4</sub> (OH)	6,2
Herderita*	CaBe(P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH)	5
Berilo	(BeO) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	5
Melinofenita	(Ca,Na) Be(Si,Al) <sub>2</sub> (OH, O, F) <sub>7</sub>	4,6
Trimerita	Be(Ca, Mn)SiO	4,5
Gadolinita*	Be <sub>2</sub> FeY <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	4,5
Leucofanita*	(Na, Ca) <sub>2</sub> BeSi <sub>2</sub> (O, OH, F) <sub>7</sub>	4,4
Eudidimita*	NaBeSi <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (OH)	3,6
Epididimita*	NaBeSi <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (OH)	3,6
Rodizita	CsAl <sub>4</sub> Be <sub>4</sub> B <sub>11</sub> L <sub>2</sub> O <sub>25</sub> (OH) <sub>4</sub>	3,6
Helvita	(Mn, Fe, Zn) <sub>4</sub> Be <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub>	3,5
Danalita	(Fe, Zn, Mn) <sub>4</sub> Be <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub>	3,5

- Minério raro

TABELA II

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MINÉRIO BERILO<sup>1,2</sup>

CONSTITUINTES	COMPOSIÇÃO (%)
BeO	10 - 13
SiO <sub>2</sub>	62 - 65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17 - 23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4-2,0
CaO	0,3-3,0
MgO	0 - 0,7
Li <sub>2</sub> O	0 - 0,8
K <sub>2</sub> O	0 - 0,2
Na <sub>2</sub> O	0 - 1,5

Através do mundo o berilo se distribui nos seguintes países: África do Sul, Angola, Argentina, Austrália, Brasil, Índia, Moçambique, Portugal, Quênia, Ruanda, Uganda, URSS, Zaire, Zâmbia, Zimbábue.

A Tabela III, mostra a produção mundial por países do berilo, de 1967 a 1978.

A produção brasileira provém das seguintes regiões: Anagé e Mirangaba (BA), Quixeramobim (CE), Mimoso do Sul (ES), Galileia, Itinga e São José de Safira (MG) e Valença (RJ).

<sup>A</sup> Tabela IV, fornece as reservas nacionais do berilo, estimadas para o ano de 1979.

### 1.3. MINERAÇÃO E CONCENTRAÇÃO FÍSICA

O berilo encontra-se associado ao quartzo, feldspato ou caolim, acompanhado de mica e minerais acessórios dos pegmatitos.

Muitos métodos de extração do berilo se baseiam na diferença de cor entre os cristais de berilo e os demais constituintes do mineral. Portanto, a extração do berilo é secundária, e provém de trabalhos de garimpo à procura de pedras preciosas.

A concentração física do minério de berilo é muito difícil, devido às propriedades similares dos minerais constituintes da rocha. Como a densidade do berilo é praticamente idêntica à do quartzo e à do feldspato, torna-se difícil a separação por métodos gravimétricos.

TABELA IV

RESERVAS BRASILEIRAS DE BERILO (1979) EM TONELADAS<sup>(2)</sup>

UNIDADES DA, FEDERAÇÃO E MUNICÍPIOS	QUANTIDADE (t)				
	MEDIDA			INDICADA	INFERIDA
	MINÉRIO	CONTIDO	TEOR (%) BeO		
BAHIA	6.031	406			
Anagé	5.075	406	8,00		
Miranga	956				
CEARA	67			111	
Quixeramobim	67			111	
ESPÍRITO SANTOS	1				
Mimoso do Sul	1				
MINAS GERAIS	5.755	575			205.330
Galileia	5.755	575	9,99		5.327
Itinga	1				3
São José de Safira					200.000
RIO DE JANEIRO	1				
Valença	1				
TOTAL	1.11.855	981		111	205.330

TABELA III

## PRODUÇÃO MUNDIAL DE BERILO (1967 a 1978), EM TONELADAS CURTAS

PAÍSES	ANO											
	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
ANGOLA*	—	—	—	—	—	193	10	100	35	35	30	25
ARGENTINA	296	654	571	333	276	300	300	125	303	220	171	<sup>T</sup> / <sub>D</sub>
AUSTRÁLIA	62	17	2	20	80	68	70	87	-	-	-	-
BRASIL*	1.444	2.291	3.964	3.674	2.756	1.710	1.650	1.000	1.000	800	435	375
ÍNDIA	1.435	1.450	1.450	-	-	-	-	-	-	-	-	-
QUÊNIA	19	12	3	4	-	-	-	-	-	-	-	-
MADAGASCAR	33	85	83	57	66	10	10	14	17	17	-	-
MOÇAMBIQUE	186	105	134	36	14	9	1	9	10	10	-	-
PORTUGAL	15	141	32	15	17	19	20	17	28	-	-	-
RUANDA	120	164	294	315	214	130	130	65	20	-	25	25
ÁFRICA DO SUL	114	340	345	355	541	276	70	2	85	3	-	-
UGANDA*	346	398	316	405	243	68	65	60	60	60	55	25
URSS*	1.323	1.320	1.380	1.400	1.400	1.500	1.600	1.700	1.760	1.820	1.880	1.975
ZAIRE	2	168	160	143	84	80	80	-	-	-	-	-
ZÂMBIA	-	-	-	-	-	206	220	220	220	-	-	-
ZIMBABUÉ*	47	97	100	100	100	65	65	70	70	70	60	50
TOTAL	5.442	7.242	8.857	6.857	5.791	4.634	4.291	3.469	3.608	3.035	2.656	2.550

A maior parte da produção do berilo é por classificação manual de cristais de alto teor, ou através da concentração pelo método de flotação. Pode-se usar a flotação ácida e/ou alcalina., os ácidos usados na flotação são o fluorídrico e sulfúrico e a flotação alcalina com hidróxido ou carbonato de sódio. Também é possível a flotação do berilo com a utilização de coletores catiônicos.

O Brasil possui inúmeras regiões de pegmatitos, onde são encontrados pedras preciosas e semi-preciosas. Nesses locais, onde a obtenção do berilo é eventual, a sua extração é feita sem qualquer técnica de mineração.

#### 1.4. PRINCIPAIS MÉTODOS DE ABERTURA DO MINÉRIO

BERILO <sup>17</sup> | <sup>22</sup> | <sup>23</sup> | <sup>36</sup> | <sup>37</sup> | <sup>56</sup> <sup>^</sup>

O berilo contém no máximo 5% de berílio. Esta pequena porcentagem, associada a uma grande resistência ao ataque de ácidos a temperaturas moderadas e a fusão do minério berilo a altíssimas temperaturas, faz com que o processo de extração do berílio do minério berilo seja difícil. Essa tarefa é ainda mais dificultada devido a alta toxidez dos compostos de berílio, tornando obrigatório rigorosos cuidados em seu manuseio.

O único ácido que ataca o minério berilo diretamente é o fluorídrico, sendo necessário para isso uma grande quantidade de ácido fluorídrico porque maior parte deste reagente é consumido pela sílica e alumina contida no mesmo, devido a este fato o custo do processo torna-se demasiadamente alto para uso comercial.

Vários processos são propostos para a abertura do minério e são descritos a seguir.

#### 1.4.1. PROCESSOS FLUORETO

Este processo inicialmente usou agente fluorizante, fluorsilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), misturado ao minério berilo. Esta mistura foi calcinada aproximadamente a uma temperatura de 780°C por 6 horas, produzindo flúorberilato de sódio solúvel e fluoraluminato de sódio insolúvel, sendo possível extrair o berílio, porém não foram obtidos resultados práticos satisfatórios. Foram feitas adaptações a fim de melhorar esses rendimentos, sendo que o melhor rendimento foi obtido com a mistura de fluorsilicato de sódio e carbonato de sódio ( $^{200}$ ) juntamente com o berilo. Este foi designado de processo Copaux ( $^{1957}$ )

Prosseguiu-se os estudos e verificaram-se os melhores resultados quando parte do fluorsilicato de sódio foi substituído por fluorferrato de sódio ( $\text{Na}^+\text{FeF}_4$ ). Além de diminuir a temperatura e o tempo de calcinação para 750°C e 2 horas, respectivamente, parte do fluorferrato é recuperado no decorrer do processo. É conhecido por processo Copaux-Kawecki ( $^{1970}$ )

Ambos os processos citados acima produzem fluorberilato de sódio solúvel, o qual é tratado com hidróxido de sódio para precipitar o hidróxido de berílio, que é separado por filtração, seco e calcinado a óxido de berílio.

Os fluoretos não ácidos como de cálcio, de sódio ou de amônio também decompõem o berílio, porém requerem altas temperaturas para reagir.

Por fim, existe um outro processo que consiste em remover a sílica do minério pela fusão com carbonato de ferro, e o resíduo é tratado com ácido fluorídrico a 450 - 500°C, assim removendo a sílica restante como  $\text{SiF}_4$ , enquanto que  $\text{BeO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permanecem sem reagir. Em seguida a temperatura é elevada a 600 - 700°C, então  $\text{BeO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são ambos fluorizados. Todavia o consumo de ácido fluorídrico é alto e atualmente este processo é pouco usado.

Dentre os processos citados somente os processos Copaux e o Copaux-Kawecki são utilizados em escala industrial.

#### 1,4.2. PROCESSOS SULFATO

Inicialmente este processo foi desenvolvido para minérios com mais de 10% em óxido de berílio.

O berilo é fundido em um forno aproximadamente a 1600 - 1650°C e então resfriado bruscamente em água. O material vitrificado resultante é reaquecido a 900 - 950°C, por um pequeno intervalo de tempo. A rede cristalina do berilo sofre mudanças, que induzem ao aumento na sua reatividade química, especialmente em ácido sulfúrico.

O berilo após o tratamento térmico é moído e tratado com excesso de ácido sulfúrico aquecido a 250 - 300°C, o que torna a sílica insolúvel. O berílio e outros sulfatos são lixiviados com água.

A princípio, não era possível aplicar o processo sulfato para concentrações baixas de óxido de berílio no minério. Entretanto, após estudos foi consta-

tado <sup>11, 22</sup> que é possível aumentar a reatividade do berilo com adição de álcali.

O berilo comercial geralmente contém álcali em sua composição (Tabela II). No entanto, pela sua insuficiência é necessário ainda acrescentar uma quantidade adicional de álcali para aumentar sua reatividade com o ácido e portanto aumentar a extração do berílio.

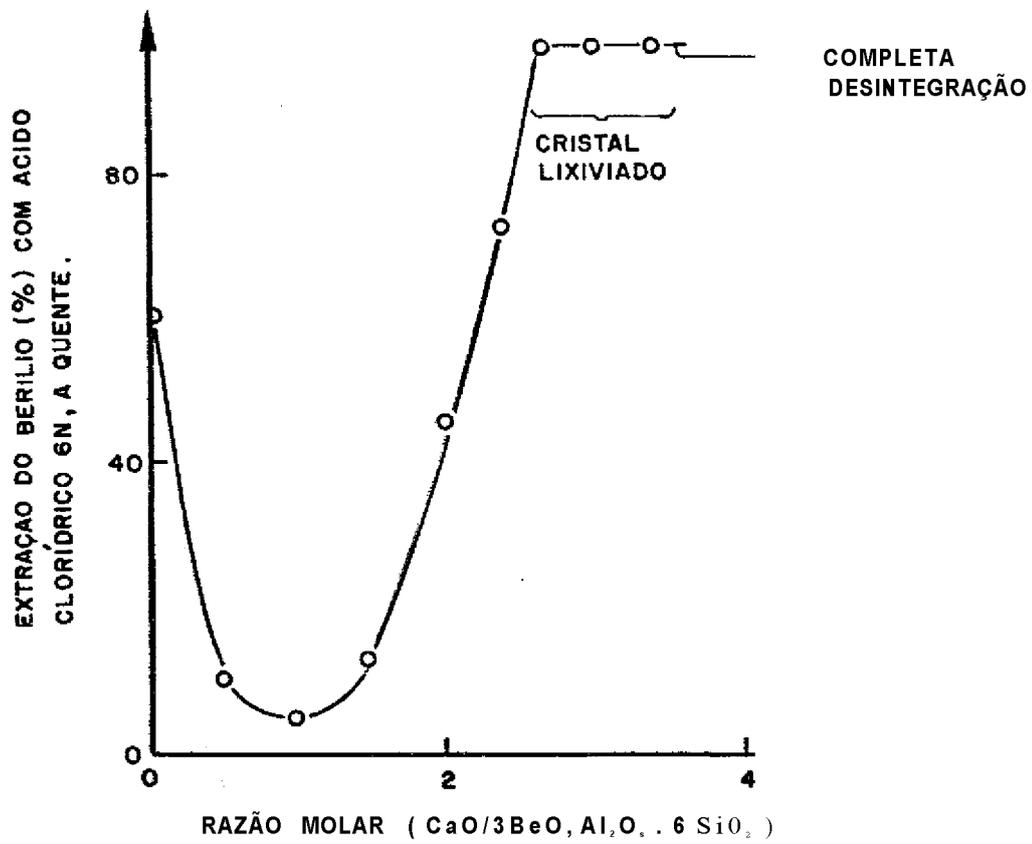
Um dos estudos determinou que a razão em peso de SiC<sup>4</sup> para álcali total (Na<sub>2</sub>O e CaO) aproximadamente é 2,5 : 1<sup>21</sup>, para a recuperação completa do óxido de berílio. Por isso é possível tratar concentrações de 2 a 10% em óxido de berílio pelo processo sulfato.

Estudos mais recentes mostram a extração do óxido de berílio (BeO) em função da quantidade de óxido de cálcio (CaO), segundo a Figura 1.

Além do CaO, utiliza-se também carbonato de sódio <sup>4, 17, 22</sup>. Ambos provaram serem eficientes na extração de minérios de baixa concentração em óxido de berílio.

Com a lixiviação, os sulfatos de berílio e alumínio são extraídos. Adiciona-se hidróxido de amônio e a maior parte do alumínio presente é transformado em aluminato de amônio, NH<sup>4</sup>Al<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 12H<sub>2</sub>O, que é cristalizado e então removido por filtração.

O filtrado que permanece após a remoção do alúmen é misturado junto ao agente quelante (EDTA) e adiciona-se a esta solução hidróxido de sódio, precipitando o hidróxido de berílio. Este é solubilizado em soda, resultando o berilato de sódio, o qual é aquecido quase à ebulição, causando a reversão à forma de hidróxido de berílio cristalino, é calcinado resultando o óxido de berílio. Este processo foi designado de Sawyer-Kjellgren.



**FIGURA 1:** VARIAÇÃO NA EXTRAÇÃO DO BERÍLIO COM A QUANTIDADE DE OXIDO DE CÁLCIO. " "

### 1.4.3. OUTROS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS DE BERÍLIO DO BERILO

#### 1.4.3.1. CLORAÇÃO DIRETA DO BERILO

A destilação fracionada dos cloretos é um método relativamente simples de separação do berílio de outros elementos, devido aos diferentes pontos de ebulição:  $\text{BeCl}_2$  a 4889C,  $\text{AlCl}_3$  a 1839C,  $\text{FeCl}_3$  a 3199C, e  $\text{SiCl}_4$  a 579C. Deste modo pode-se separar o berílio dos demais constituintes do minério.

Os pesquisadores, Winters e Ynter nJ<sup>65</sup> realizaram a cloração com gás cloro e carbono a 800-10009C, formando cloretos de berílio, alumínio e silício que são condensados para recuperar o  $\text{BeC}^{\wedge}$ .

Uma outra alternativa é o aquecimento do berilo com carbono a 1400-17509C. A esta temperatura aproximadamente 50% da sílica é volatilizada como monóxido de silício, e o berílio, o alumínio e o resto do silício são convertidos a carbeto. O produto carbeto é mais susceptível à cloração que a mistura de berilo e carbono.

Apesar da grande diferença nos pontos de ebulição, não é possível a boa separação do alumínio e berílio pela condensação fracionada.

O fato de não se adotar comercialmente a cloração direta, deve-se a problemas técnicos associados à corrosão do equipamento, sem contar com a toxidez do cloreto de berílio.

#### 1.4.3.2. MÉTODO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTE PARA MINÉRIOS POBRES (12»13#30, 51)

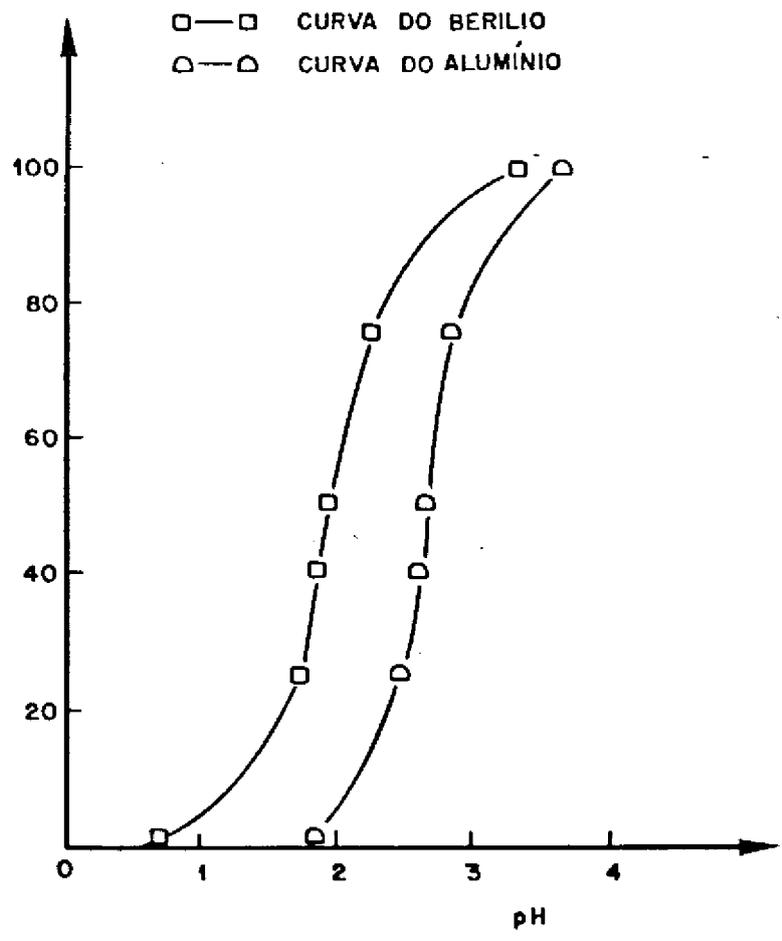
O processo de extração com solvente para minérios pobres é usado associado ao processo Sawyer - Kjellgrin. Inicialmente abre-se o minério com o processo sulfato com auxílio de carbonato de sódio ou óxido de cálcio, podendo-se extrair o óxido de berílio de um minério de baixo teor, porém a recuperação do berílio pelo método de precipitação é muito dispendioso, e um método efetivo e menos dispendioso de recuperação e purificação deste material é o processo por extração com solventes.

Estudos feitos por Hardy, Greenfield e Scargill<sup>12,13</sup>, para extração do berílio de soluções nítricas com dialquil fosfato indicou uma similaridade com o sistema nitrato de urânio.

O pesquisador Cattrall<sup>12,13</sup> fez a extração do berílio e alumínio de soluções de sulfato com soluções de di(2-etil hexil) fosfórico (EHPA) em querosene.

O berílio é extraído em pH mais baixo do que o alumínio como mostra a Figura 2. Pela figura 2 pode-se verificar que uma boa separação é alcançada trabalhando em pH em torno de 2.

Num outro processo o ferro é extraído por amina. A solução livre de ferro é ajustada para pH 2 com hidróxido de sódio e o berílio é então extraído com ácido monoalquil fosfórico.



**FIGURA 2 i** CURVAS DE EXTRAÇÃO DO BERILIO E ALUMÍNIO PELO EHPA.<sup>1\*</sup>

## 1.5. OBTENÇÃO DO METAL BERÍLIO (17 | 23 | 63)

O metal berílio foi obtido pela primeira vez em 1828, mas sua produção em escala comercial iniciou-se em 1926.

Muitos são os processos para produção de berílio metálico, porém somente dois se destacam industrialmente: a redução do fluoreto de berílio com magnésio e a eletrólise do cloreto de berílio em eletrólitos de cloreto fundido.

### 1.5.1. REDUÇÃO FLUORETO DE BERÍLIO COM MAGNÉSIO (17/23, 63)

O fluoreto de berílio pode ser obtido pela ação direta de gases de fluoreto em óxido de berílio a 2209°C, mas é geralmente obtido pela decomposição térmica do fluorberilato de amônio. O fluorberilato de amônio é obtido pela dissolução de hidróxido de berílio em bifluoreto de amônio.

O fluoreto de berílio é reduzido com magnésio a temperatura de 800 a 1000°C, sendo que os produtos obtidos dessa reação encontram-se no estado sólido. A redução é altamente exotérmica, exigindo um rigoroso controle. Deve-se utilizar uma quantidade menor que a estequiométrica de magnésio (usualmente 75%).

### 1.5.2. ELETRÓLISE DO CLORETO DE BERÍLIO <sup>(17, 23, 63)</sup>

O cloreto de berílio é obtido pelo aquecimento da mistura de óxido de berílio, de carbono e da passagem de cloro a temperatura de 600 a 800°C.

O eletrólito utilizado é uma mistura de cloreto de sódio e cloreto de berílio, ou uma solução eutética de cloreto de lítio, e cloreto de potássio. O catodo é geralmente de níquel ou ferro, e o ânodo de grafita. A temperatura de operação é aproximadamente 350 - 400°C do eletrólito NaCl-BeCl<sub>2</sub> e 450 a 550°C no eletrólito LiCl-KCl-BeCl<sub>2</sub>.

Este método é utilizado industrialmente, porém em menor escala que o processo de redução com magnésio..

### 1.6. PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS <sup>(22, 1\*0, 63)</sup>

O berílio, de número atômico 4 e massa atômica 9,013, possui apenas um isótopo estável Be. A mais importante propriedade nuclear deste é a sua baixa seção de absorção para neutros térmicos ( $\sigma^0 = 0,009$  barn). Além do isótopo estável, o elemento berílio tem mais seis isótopos radioativos com massa: 6, 7, 8, 10, 11 e 12. As principais propriedades nucleares são fornecidas na Tabela V.

TABELA V

PROPRIEDADES NUCLEARES DOS ISÓTOPOS DE BERÍLIO <sup>4</sup>Be, <sup>7</sup>Be, <sup>8</sup>Be, <sup>9</sup>Be, <sup>10</sup>Be, <sup>11</sup>Be, <sup>12</sup>Be

ISÓTOPOS	MEIA VIDA	MODO DE DECAIMENTO
<sup>4</sup> Be	0,4 seg	B <sup>+</sup>
<sup>7</sup> Be	53,6 d	EC
<sup>8</sup> Be	10 <sup>-16</sup> seg	2α
<sup>9</sup> Be	estável	
<sup>10</sup> Be	2,5 x 10 <sup>6</sup> a	B <sup>-</sup>
<sup>11</sup> Be	13,6 seg	B <sup>-</sup>
<sup>12</sup> Be	0,0114 seg	(3 <sup>-</sup> ), n

O berílio possui uma baixa densidade ( $1,85 \text{ Kg/cm}^3$ ), é um metal levíssimo e estável ao ar, apresenta altos pontos de fusão ( $1287^\circ\text{C}$ ) e de ebulição. ( $2970^\circ\text{C}$ ).

O elemento berílio encabeça o grupo dos alcalinos terrosos na tabela periódica, sua estrutura eletrônica é  $1s^2 2s^2$ , possuindo estado de oxidação dois. Embora usualmente iônico, muitos compostos de berílio tem caráter covalente, devido ao seu pequeno raio iônico ( $0,31 \text{ \AA}$ ) e a sua alta eletronegatividade ( $1,47$ ).

A oxidação do berílio sólido no ar inicia-se a  $700^\circ\text{C}$  e prossegue rapidamente até  $1000^\circ\text{C}$ . O brilho da superfície do metal puro a baixas temperaturas, persiste por vários anos.

A reação entre o berílio e nitrogênio inicia-se a  $900^\circ\text{C}$ , formando o nitreto de berílio ( $\text{Be}^3\text{N}_2$ ). Com a amônia observa-se uma reação enérgica mesmo a baixas temperaturas. O berílio não combina diretamente, com o hidrogênio. O hidreto ( $\text{BeH}_2$ ), tem sido preparado pela decomposição dos compostos organoberílio na forma sólida que se decompõem aproximadamente a  $200^\circ\text{C}$ .

O berílio finalmente disperso, reage vigorosamente com vapores de enxofre, selênio e telúrio produzindo sulfetos, selenetos e teluretos.

A reação do berílio fundido com carbono forma carbeto  $\text{Be}_2\text{C}$ , e em certas condições forma  $\text{BeC}$ .

O berílio dissolve-se em ácidos clorídricos, sulfúrico, em qualquer concentração e condições, e também é solúvel em ácido nítrico quente.

Berílio e alumínio são encontrados em uma mesma diagonal na tabela periódica, daí a semelhança nas propriedades químicas. Como o alumínio, o berílio dissolve-se em soluções concentradas ou diluídas e de álcalis quentes.

O berílio não reage em solução de hidróxido de amônio.

## 1.7. PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DE BERÍLIO

### 1.7.1. HIDRÓXIDO DE BERÍLIO, $\text{Be}(\text{OH})_2$

O hidróxido de berílio possui pelo menos duas formas, uma gelatinosa (a) e outra cristalina(3).

A forma gelatinosa (a) é produzida pela adição de quantidades estequiométricas de álcalis em uma solução fria de sal de berílio.

A forma granular (B) é obtida pela ebulição da solução de berilato ou pela precipitação da solução a quente com base.

O hidróxido de berílio pode também ser preparado pela eletrólise de solução de sais de berílio, que é um produto catódico, e a forma depende das condições de obtenção.

A forma gelatinosa (a) é instável, o qual é convertida para a forma cristalina (B), que é a forma estável. A solubilidade em álcali diminui quando da mudança para a forma cristalina.

Aquecendo-se, o hidróxido de berílio desidrata-se e converte-se a óxido de berílio.

### 1.7.2. OXIDO DE BERÍLIO, BeO

Somente um óxido de berílio é conhecido, BeO, que é preparado pela calcinação do hidróxido ou de um oxissal de berílio, tais como sulfatos, carbonatos ou nitratos.

O óxido de berílio é um excelente refratário, devido ao seu elevados pontos de fusão (25509C) , de ebulição (42609C) e boa estabilidade química (calor de formação = 143 Kcal/mol).

Possue forma cristalina hexagonal (tipo "wurtzita"). Sua densidade é 3,03 g/cm<sup>3</sup> . A sua condutividade térmica a 500°C é maior do que a do Al<sup>2</sup>O<sub>3</sub> e do MgO. O coeficiente de expansão térmica é moderada (10,8 x 10<sup>-6</sup> g de 25 a 10009C).

A solubilidade do óxido de berílio em água é extremamente baixa (0,002 a 0,008 mmoles de BeO/ litro de H<sub>2</sub>O) .

O contacto do óxido de berílio com vapor d'água resulta numa volatilização relativamente rápida com a elevação da temperatura. Esta reação ocorre a temperatura próximas a 12509C.

1.8. TOXIDEZ <sup>(17.23, 5)</sup>

1.8.1. DOENÇAS ATRIBUÍDAS AO BERÍLIO

Muitos trabalhos clínicos constataram certos sintomas por contato com o berílio ou seus compostos. O termo "beriliose" foi introduzido por Fabroni<sup>17, 23</sup>) em 1934, para doenças provocadas pelo berílio.

O berílio é um elemento bastante tóxico. O principal perigo do berílio e de seus compostos é a inalação deste material. Todos os compostos de berílio parecem ser perigosamente ativos. Porém o minério 'berilo' ( $\text{SBeO} \cdot \text{Al}^{\wedge} \text{O}^{\wedge} \cdot 6\text{SiO}_2$ ) não é considerado um material perigoso.

A manifestação dos efeitos do berílio sobre o homem pode ser divididos em três classes <sup>(17, 23)</sup> \

- (1) Beriliose aguda
- (2) Beriliose crônica
- (3) Dermatite

(1) Beriliose aguda

Manifesta-se com a irritação aguda das vias respiratórias, ocasionando pneumonia. É comumente causada pela inalação por um pequeno espaço de tempo de grandes concentrações de compostos solúveis de berílio (ao redor de  $100 \text{ ug/m}^3$  a  $1000 \text{ ug/m}^3$ ). -

Os sintomas da doença que em certos casos é fatal, podem surgir de imediato, ou num prazo de poucas semanas.

(2) Beriliose crônica

Os sintomas da doença são menos claramente definidos, usualmente envolvem perda de peso e apetite, tosse e fraqueza. Estes sintomas podem ser observados mesmo depois de quinze anos de cessados as exposições, pois tem o poder acumulativo. A concentração prevista seria de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 8 horas de contato.

(3) Dermatite

A dermatite de contato pode ocorrer em pessoas que trabalham com compostos solúveis de berílio, especialmente fluoreto de berílio. Os cristais sólidos desses compostos solúveis penetram na pele formando úlceras que persistem mesmo após a remoção de berílio.

A dermatite é controlada por uma boa higiene pessoal, lavando-se frequentemente as partes expostas do corpo.

### 1.8.2. LIMITES DE EXPOSIÇÃO

Observando-se manifestações do berílio no homem, foi possível reduzir a níveis satisfatórios, a concentração de berílio nos laboratórios e usinas.

Em 1948, a USAEC (United States American Energy Commission-Beryllium Advisory Committee) recomendou as seguintes normas:

- (1) A concentração do berílio na atmosfera da usina não deve exceder a  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  por 8 horas de trabalhos diários.

(2) A concentração não deve exceder  
a 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  por períodos curtos  
de trabalho»

(3) Nas vizinhanças da usina de com-  
postos de berílio a concentração  
não deve exceder a 0,01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

( 5 1 8 2 7 3 1 )  
1.9. USOS

O berílio tem utilização muito vasta. É usado na forma de metal, ligas e compostos. O metal berílio consome 10% de todo o berílio produzido, enquanto as ligas e o óxido de berílio consomem 75 e 15% respectivamente.

Como resultado das combinações das propriedades físicas, o berílio metálico tem inúmeras aplicações. É um metal levíssimo e estável ao ar, apresenta um alto ponto de fusão, alta rigidez e alto calor específico, o que torna o metal berílio aplicável na manufatura de sistemas de navegação militares, estruturas de satélites, instrumentos de veículos espaciais, discos de freios de aviões, estruturas e partes de mísseis e janelas para tubos de raios x.

Na forma metálica, combina-se com outros metais, acrescentando melhores características a estes. A maior área do consumo do berílio é na forma de liga, em particular a liga de berílio e cobre. O berílio é o agente endurecedor do cobre mais eficaz que se conhece. Esta liga encontra uma vasta aplicação em condutores elétricos, aparelhos elétricos e de controle, equipamentos telefônicos e equipamentos miniaturizados. O bronze fosforoso pode ser considerado como um substituto potencial, porém com características inferiores.

As ligas de berílio e alumínio tem uma vasta aplicação na industria eletrônica e eletrotécnica.

As ligas de berílio e níquel possuem propriedades notáveis, assim, uma liga constituída por 1,9% de berílio, 0,5% de manganês e 97,6% de níquel pode ser laminada a frio. Esta liga possui também um grau muito elevado de resistência à corrosão.

As ligas são usadas em estruturas onde exista alta tensão e necessidade de alta resistência mecânica a elevadas temperaturas. Tornou-se precioso na fabricação de aviões supersônicos, mísseis e espaçonaves, não só nos revestimentos das naves, como também em seus elementos estruturais, nos freios, nas lâminas dos compressores dos motores a jato. As ligas contendo berílio não produzem faíscas por atrito, tornando-se muito apropriadas para equipamentos destinados ao manuseio de explosivos e combustíveis.

O principal uso do óxido de berílio é na indústria cerâmica, devido ao alto ponto de fusão (3257°C), densidade (3,025 g/cm<sup>3</sup>) e alta resistência ao ataque de inúmeros agentes químicos, sendo de grande interesse no setor refratário. Entretanto, devido ao alto custo é usado somente na forma de cadinhos, para aplicações altamente especializadas.

O óxido de berílio combina suas propriedades refratárias com alta condutividade térmica, alta resistência elétrica e excelentes propriedades dielétricas. Devido a sua alta condutividade térmica é utilizado em componentes de transmissão de calor, e em semicondutores, é também um componente básico para equipamentos elétricos modernos, sendo usado em antenas de microondas, em peças de giroscópios e em componentes de "laser".

Finalmente devido ao alto ponto de fusão do óxido, este pode ser usado no bocal de foguetes e em tubulações de termoelementos.

O berílio em todas as suas formas é um material caro e difícil de ser elaborado. É portanto evidente que o berílio é, e será usado somente em aplicações onde não haja substituto à altura.

<sup>A</sup> Tabela VI, mostra a previsão para os EUA, para a demanda de berílio até o ano 2000, em seus vários campos de utilização, e a Tabela VII, fornece a previsão para EUA, e o resto do Mundo na demanda de berílio em 1985 a 2000.

TABELA VI

DEMANDA DE BERÍLIO ATÉ O ANO 2000 EM TONELADAS CURTAS, NOS  
VÁRIOS CAMPOS DE UTILIZAÇÃO <sup>( 8 )</sup>

FINALIDADE	1977	PREVISÃO ATÉ O ANO 2000		
		BAIXO	ALTO	PROVÁVEL
ELÉTRICA	25	30	120	80
APLICAÇÃO NUCLEAR	13	10	40	15
AEROESPACIAL	12	10	40	20
COMPONENTES ELETRÔNICOS	11	15	60	50
OUTROS	-6	5	20	15
TOTAL	67	70	280	180

TABELA VII

DEMANDA DE BERÍLIO DE 1985 a 2000 EM TONELADAS CURTAS PARA  
OS EUA E OS DEMAIS PAÍSES ^

	PROVÁVEL			PREVISÃO PARA 2000	
	1977	1985	2000	BAIXO	ALTO
EUA	67	90	180	70	280
RESTO DO MUNDO	107	113	125	70	175
TOTAL	174	203	305	140	455

## CAPITULO II

USOS NUCLEARES <sup>(1, 17, 2)</sup>

## IT.1. INTRODUÇÃO

O berílio teve seu uso ampliado para a área nuclear, quando Chadwick usou amostras de berílio em suas experiências e provou a existência dos nêutrons.

Na fissão nuclear são produzidos dois a três nêutrons os quais são utilizados para o estabelecimento de uma reação em cadeia. No entanto, foi logo verificado que esses nêutrons são emitidos com uma energia cinética muito grande, que torna praticamente impossível a sua interação com os núcleos de  $^{235}\text{U}$  presentes. É necessário, portanto, reduzir sua velocidade, o que se consegue interpondo no caminho dos nêutrons materiais com os quais eles se choquem elásticamente, dissipando, em reações de espelhamento, a sua energia. Estes materiais são chamados de moderadores.

Como o fenômeno é regido pelas leis dos choques elásticos, é interessante que o material empregado para esse fim tenha seus átomos com baixa massa atômica, aproximadamente da mesma ordem da massa do neutrón, para que, do choque, resulte uma diminuição apreciável da energia cinética. Desse modo devem ser escolhidos, entre os

materiais de baixa massa atômica ou alto valor de decréscimo médio logarítmico da energia ( $\zeta$ ) que é dada pela expressão:

$$\frac{\text{Decréscimo médio logarítmico da energia}}{A} \quad (1)$$

onde: A é a massa atômica

Em consequência, os valores altos de  $E, i$  são obtidos para pequenos valores de A, isso porque a perda de energia cinética, por colisão, entre neutrons e núcleos será tanto maior quanto mais próximos forem as massas de colisão.

Assim, os principais materiais a serem utilizados seriam H, D, He, Li, Be, B, C, N e O. Porém outras grandezas definem as propriedades de um moderador. Como o poder de atenuação ( $K_{Es}$ ), que é dado pela expressão:

$$\text{Poder de atenuação} = \zeta_{Es} = \zeta \cdot p \cdot N_a \cdot \sigma_s \quad \ll 2.1$$

onde:  $E_s$  – secção de choque de espalhamento macroscópica  
 $P$  = massa específica  
 $N_a$  = número de Avogadro  
 $\sigma_s$  = secção de choque de espalhamento para nêutrons

A partir da expressão (2) podemos notar que a influência da secção de choque de espalhamento é muito grande.

Ainda pela expressão (2), e como os valores de A são pequenos, e o número de Avogadro é constante, assim sendo o poder de atenuação varia diretamente com a massa específica. Por isso, na relação de elementos

exclui-se aqueles que tenham baixa massa específica. É o caso, por exemplo dos elementos gasosos como hidrogênio, hélio, nitrogênio, e oxigênio. Para contornar estes inconvenientes pode-se usar compostos que sejam líquidos tais como  $H_2O$ ,  $D_2O$  e difenila.

Outra grandeza de importância seria a razão de moderação ( $r_m$ ), que é dado pela expressão:

$$\text{Razão de moderação} = r_m = \frac{r}{s} \cdot \frac{T_s}{\epsilon} = \epsilon \frac{\sigma_s}{\sigma_a} \quad (3)$$

onde:  $\sigma_a$  = secção de choque de absorção macroscópica  
 $\sigma_s$  = secção de choque de absorção

Vemos, então, que a razão de moderação dado pelo expressão (3), varia inversamente com a secção de choque de absorção. Essa propriedade faz com que sejam eliminados da relação aqueles elementos de alta secção de choque de absorção, tais como o lítio e o boro.

Além disso, outras propriedades devem ser levadas em consideração na escolha de um moderador, tais como propriedades termodinâmicas, resistência à radiação, resistência mecânica e à corrosão.

<sup>A</sup> Tabela VIII, relaciona os principais moderadores e os valores de seus principais parâmetros.

Outra aplicação encontrada para esses mesmos materiais é a de envolver o núcleo do reator, enviando de volta ao seu interior, por espalhamento, os nêutrons que se dirijam para fora do núcleo, e que se perderiam por fuga. Quando empregados com esse fim os materiais citados são denominados de refletores. Sendo válidas também as propriedades citadas anteriormente para os refletores.

<sup>A</sup> Tabela IX, fornece os valores do poder de reflexão de alguns refletores.

TABELA VIII

PRINCIPAIS MODERADORES E OS VALORES DE SEUS PRINCIPAIS PARÂMETROS <sup>(175)</sup>

Moderador	densidade <sup>3</sup> (g/cm )	decréscimo médio logarítmico da energia (E)	poder de :atenuação U Zs)	desção de choque de espalhamento (as) (barn)	secção de cho que de absor- ção (aa) (barn)	razão de moderação /E • Zs > Za ' v
Be	1,85	0,209	0,146	6,04	0,010	160
BeO	2,8	0,173	0,11	10,1	0,010	180
C	1,7	0,158	0,058	4,8	0,004	170
D <sub>2</sub> O	1,105	0,504	0,18	14,5	0,0005	5800
H <sub>2</sub> O	1,000	0,98	1,47	45	0,660	67
(CH <sub>n</sub> )	1,07	0,842	0,80	-	0,334n	62
Be <sub>2</sub> C	2,4	0,194	0,16	-	0,024	145

## TABELA IX

## PODER DE REFLEXÃO DE ALGUNS REFLETORES

REFLETOR	PODER DE REFLEXÃO (%)
ÁGUA PESADA	97
ÃGUA	82
GRAFITE	93
BERLLIO	89
OXIDO DE BERLLIO	93

## II.2. ESPECIFICAÇÕES DO ÓXIDO DE BERÍLIO PARA USO NUCLEAR

•Todo material a ser utilizado na área nuclear segue rigorosos controles de pureza. É o caso do óxido de berílio a ser utilizado na área nuclear. Pela expressão (3) é evidente que a razão de moderação de um moderador é inversamente proporcional a secção de choque de absorção. Impurezas no moderador com alta secção de choque de absorção para  $\bar{\nu}$  térmicos, diminui a razão de moderação. Portanto, especificações muito rígidas são estipuladas para os materiais a serem usados para esta finalidade.

A ASTM (American Society Testing and Materials) <sup>11</sup>, fornece estas especificações para o óxido de berílio.

Tabela X, fornece os limites máximos das impurezas no óxido de berílio.

A ASTM, também fornece o cálculo para o valor máximo de impureza no material a ser usado como refletor e moderador de neutrons térmicos. Este valor é calculado baseado em um fator designado de "Conteúdo Equivalente de Boro", (EBC - Equivalent Boron Content), que não deve exceder a 9 ppm no óxido de berílio. Calcula-se da seguinte maneira:

$$\underline{\text{EBC da impureza}} = \text{fator (EBC)} \times (\text{ppm da impureza}) \quad (4)$$

onde:

$$\text{fator (EBC)} = \frac{(\text{massa atômica do Boro}) \times (\sigma_a \text{ impureza})}{(\text{massa atômica da impureza}) \times (\sigma_a \text{ Boro})} \quad (5)$$

Sendo:  $\sigma_a$  = secção de choque de absorção para neutrons térmicos

TABELA X

## CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DAS IMPUREZAS (ppm) NO ÓXIDO DE BERÍLIO

ELEMENTO		CONCENTRAÇÃO MÁXIMA (ppm)
ALUMINIO	CAI)	100
BORO	CB )	3
CÁDMIO	CCd)	2
CÁLCIO	(Ca)	50
CROMO	(Cr)	20
COBALTO	(Co)	5
COBRE	(Cu)	10
FERRO	(Fe)	50
LÍTIO	(Li)	3
MAGNÉSIO	(Mg)	100
MANGANÊS	(Mn)	10
NÍQUEL	(Ni)	10
SILÍCIO	(Si)	150

A ASTM fornece ainda valores do fator EBC, para outras impurezas que são apresentadas na Tabela XI.

### II.3. APLICAÇÃO NUCLEAR DO BERÍLIO

#### II.3.1. MODERADORES E REFLETORES DE NEUTRONS (<sup>17</sup> <sup>33</sup> <sup>53</sup>)

O berílio foi empregado em paralelo com outros moderadores no reator de um submarino atômico americano "Seawolf", que foi resfriado com sal fundido. É também usado em certos reatores resfriados à água leve como MTR (Material Testing Reactor) em Idaho Falls nos EUA, no BR<sub>2</sub> na Bélgica, Silão em Grenoble na França.

Seu uso é muito restrito como moderador e refletor, devido ao custo elevado de sua obtenção, e alta toxidez de seus compostos. Sem contar com a volatilidade do óxido de berílio principalmente em contato com água a altas temperaturas.

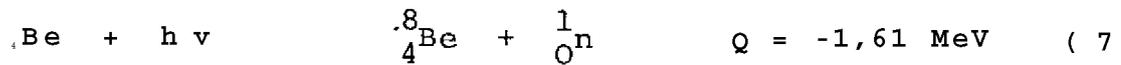
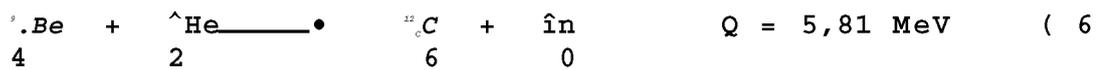
#### II.3.2. FONTES DE NEUTRONS <sup>17</sup> <sup>33</sup> <sup>53</sup>

As fontes de neutrons tem a função de assegurar a partida de reatores. As fontes de neutrons para uso industrial baseiam-se nas reações de partículas alfa ou de raios gama sobre alvos de berílio, ou óxido de berílio, isto é, as reações (a,n), (γ,n), conforme:

TABELA XI

## FATOR EBC PARA OUTRAS IMPUREZAS

IMPUREZAS	aa (barns)	MASSA ATÔMICA	FATOR EBC
ALUMÍNIO	(Al) 0 235	26,98	0,0001
BÁRIO	(Ba) 1 r2	137,34	0,0001
BORO	(B ) 759,0	10,81	1,0000
CÁDMIO	(Cd) 2450 0	112,40	0 3104
CÁLCIO	(Ca) 0 44	40,08	0,0002
CLORO	(Cl) 33 2	35,45	0,0133
CROMO	(Cr) 3 1	52,00	0,0008
COBRE	(Cu) 3,8	63 54	0 0009
COBALTO	(Co) 37, 2	58,,93	0,0090
GÁLIO	(Ga) 2,77	69,72	0,0006
FERRO	(Fe) 2,55	55,85	0,0007
LÍTIUO	(Li) 71, 0	6,94	0 1457
MANGANÊS	(Mn) 13,3	54,94	0 0034
MOLIBDÊNIO	(Mo) 2,70	95,94	0,0004
NÍQUEL	(Ni) 4,6	58,,71	0,0011
NITROGÊNIO	(N ) 1,85	14,01	0,0019
FÓSFORO	(P ) 0,190	30,,97	0,0001
SILÍCIO	(Si) 0,16	28,09	0,0001
PRATA	(Ag) 63,6	107,87	0,0084
ENXOFRE	(S ) 0,54	32,06	0,0002
ESTANHO	(Sn) 0,63	118,,7	0,0001
TUNGSTÊNIO	(W ) 18,5	183,85	0,0014
VANÁDIO	(V ) 5,06	50,,94	0 0014
ZINCO	(Zn) 1,10	65,37	0,002
SAMÁRIO	(Sm) 5820, 0	150,35	0,5513
EURÓPIO	(Eu) 4400, 0	151,96	0,4124
GADOLÍNIO	(Gd) 49000,,0	157,25	4,4380
DISPRÔSIO	(Dy) 930,,0	162,50	0,0815



A reação, dada por ( 6 ) foi empregada por Chadwick ( ) para produção de neutrons. As fontes . devem estar intimamente misturada aõ berílio. As fontes ot cõmumente usadas são de Radio, Polônio e Plutônio. Uma fonte bastante comum é a liga PuBe^\* Estas fontes tem elevada produção de neutrons, embora apresentem a desvantagem de os neutrons emitidos terem espectro relativamente largo de níveis de energia. Assim, as fontes de Pu-Be, Ra-Be e Po-Be tem larga utilização quando houver necessidade de feixes de neutrons de grande intensidade.

Nos casos em que seja necessária uma menor faixa de energia para os nêutrons obtidos, utiliza-se a reação ( Y,n) no berílio. A reação Be(Y,n) é endotermica e necessita de um foton de no mínimo 1,66 MeV de energia . Esta i a energia limiar mínima conhecida. Abaixo são apresentados valores de energias, limiares mínimas para outras reações nucleares similares.

$$\text{D} ( \text{T}, \text{n} ) \quad E_{\text{mín.}} = 2,33 \text{ MeV}$$

$${}^{17}_8\text{O} ( \text{T}, \text{n} ) \quad E_{\text{mín.}} = 4,14 \text{ MeV}$$

$${}^{13}_6\text{C} ( \gamma, \text{n} ) \quad E_{\text{mín.}} = 4,95 \text{ MeV}$$

$${}^6_3\text{Li} ( \gamma, \text{n} ) \quad E = 5,5 \text{ MeV}$$

Para as fontes de ftons de energia maiores que 1,66 MeV, para a reação Be ( $\gamma, n$ ) pode-se usar os seguintes isótopos:

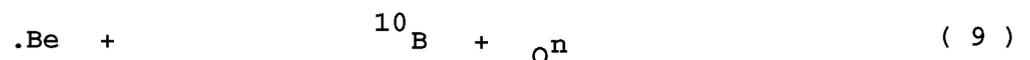
$${}^{90}\text{Y} = E = 1,84 \text{ MeV} , t_{1/2} = 108 \text{ dias}$$

$${}^{206}\text{Bi} = E = 1,9 \text{ MeV} , t_{1/2} = 6,3 \text{ dias}$$

$${}^{124}\text{Sb} = E = 1,69 \text{ MeV} , t_{1/2} = 60,3 \text{ dias}$$

Todavia a fonte de Antimônio é a mais empregada pela sua simplicidade de produção, além de possuir meia vida longa, e apresentar um baixo custo em sua produção e fornecer uma produção de neutrons relativamente elevada. Porém, as fontes Y possuem uma grande desvantagem que é a emissão de radiação  $\gamma$  de energia muito elevada, o que acarreta dificuldades no manuseio e medidas mais complicadas para proteção radiológica dos operadores.

Os neutrons também são liberados através de muitas outras reações, porém menos usadas, como as reações:



## CAPITULO III

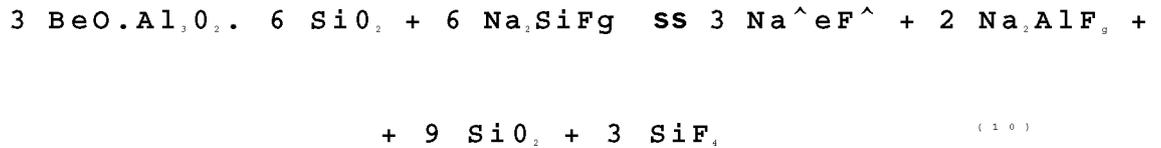
ABERTURA DO MINÉRIO BERILO COM AGENTE FLUORIZANTE: FLUORSILICATO DE SÓDIO ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )

## III.1. INTRODUÇÃO

São vários os métodos propostos<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100</sup>, para extração do berílio do berilo. O processo escolhido para este trabalho foi o processo fluoreto, devido à sua simplicidade, um número menor de etapas durante o processo, além de eliminar grande parte da sílica no processo, menores tempos e temperaturas de calcinação, condições menos problemáticas quanto à corrosão do equipamento e menor exposição ao material tóxico.

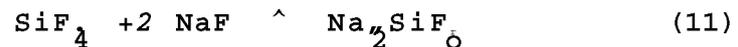
Este processo foi originalmente desenvolvido por Copaux<sup>1b</sup> e consiste na mistura do minério berilo finamente pulverizado com agente fluorizante, fluorsilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ). Com esses componentes, preparam-se pastilhas que são calcinadas aproximadamente a 780°C por 6 horas.

A reação, a seguir também designada de reação Copaux, ilustra os produtos formados durante a calcinação:

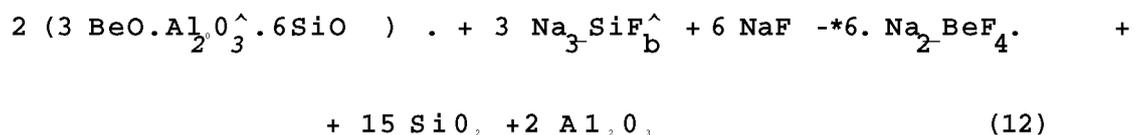


Entretanto, a reação Copaux é difícil na prática, devido à grande quantidade de gases de tetrafluoreto de silício produzido, que causam a perda excessiva do agente fluorizante.

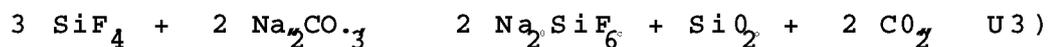
O pesquisador Claflin<sup>19</sup>, propôs um processo que diminui a perda de fluorsilicato. Esse processo baseia-se na recomposição de parte do fluorsilicato de sódio com fluoreto de sódio, impedindo também o escape de tetrafluoreto de silício, pois este reage com o fluoreto de sódio formando novamente o agente fluorizante, segundo a reação abaixo:



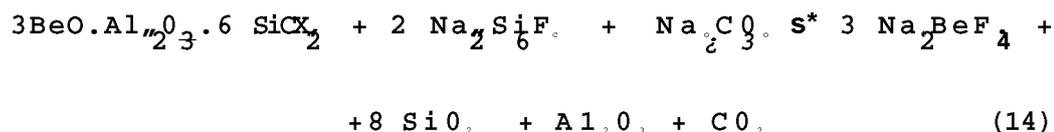
A reação sugerida por Claflin foi a seguinte:



O pesquisador Opatowski<sup>20</sup>, tornou o processo mais econômico, adicionando carbonato de sódio, que também elimina o escape de tetrafluoreto de silício, como segue:

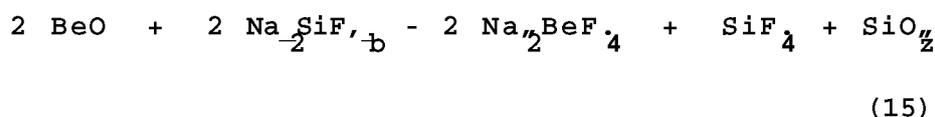


A reação modificada por Opatowski foi:



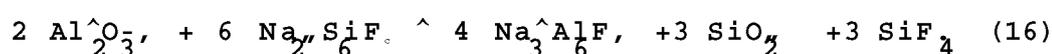
(«.1,

O investigador Ludkens estudou a decomposição e as reações do fluorsilicato de sódio com os componentes do berilo. Notou que o fluorsilicato de sódio se decompõe completamente a 62090 quando aquecido durante 4 horas. Aquecendo o  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  com  $\text{BeO}$ , obteve-se a seguinte reação :

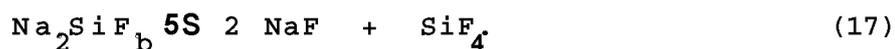


Porém não confirmou a formação de outros compostos tais como  $\text{NaBeF}^+$  e  $\text{BeF}_2$ .

Também aqueceu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nas proporções adequadas, e notou que apenas 25 a 35% do alumínio reage, conforme a seguinte reação:



Foi proposto o seguinte mecanismo de reação:



A sílica não reage com o fluorsilicato de sódio, mesmo com aquecimento.

A reação (14) dada por Opatowski, mostra que o alumínio presente no minério não reage com o agente fluorizante. No entanto, isso não ocorre na prática, pois 2/3 do flúor se combina com o berílio na forma solúvel e 1/3 está presente sob a forma insolúvel de  $\text{Na}^+\text{AlF}_6^-$ .

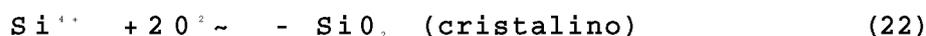
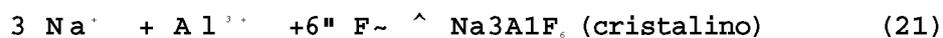
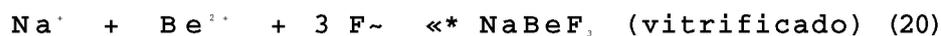
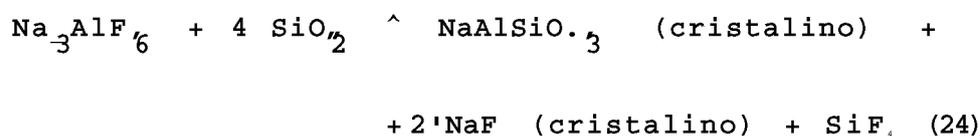
( )

Hyde, Robinson, Waterman e Waters<sup>15</sup>, sugeriram o mecanismo de reação durante a calcinação, e que esta reação ocorre em três estágios. No primeiro pode-se considerar o berilo como fornecedor dos íons  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , e  $\text{O}^{2-}$  e o fluorsilicato de sódio com íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ , e  $\text{SiF}_6^{2-}$ . A proporção de fluoreto de sódio para fluorsilicato de sódio é baixa e pouco tetrafluoreto de silício é perdido. Os produtos formados são fluorberilato de sódio ( $\text{NaBeF}_6$ ), criolita ( $\text{Na}^+\text{AlF}_6^-$ ) e a - cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ). Uma característica muito importante deste primeiro estágio é a formação de grande quantidade de berílio solúvel.

Durante o segundo estágio da reação a proporção de fluoreto de sódio para fluorsilicato de sódio é alta e esta mudança é acompanhada pelo aparecimento da albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

O terceiro estágio é marcado pelo decréscimo na disponibilidade de berílio na forma solúvel. Ocorre também um decréscimo na quantidade de criolita e cristobalita e um aumento na quantidade de albita e fluoreto de sódio. Sugeriu-se que o berílio se incorporou na estrutura da albita, portanto não é possível extraí-lo durante a lixiviação. Devido a isto, o terceiro estágio da reação de calcinação é inteiramente desvantajoso, portanto deve ser evitado.

A seguir, são propostas as reações dos três estágios:

19 Estágio:29 Estágio:39 Estágio: (em ausência de berilo)

A solubilidade do berílio na lixiviação depende da quantidade de fluoreto contido na solução, isto é, a razão molar entre F:Be na solução. Um estudo do sistema  $\text{NaF}-\text{BeF}_2-\text{H}_2\text{O}$  mostrou que quando a razão é 4 : 1, a solubilidade do berílio é 2,7g de BeO/litro. A solubilidade é reduzida quando a razão F:Be na solução é maior que 4 e aumenta quando a razão aumenta, abaixo de 4. Assim um licor de lixiviação contendo 5 gramas de BeO por litro tem uma razão molar de F : Be de 3,2 : 1.

Durante a lixiviação segundo o pesquisador Lundin ocorre a mudança do  $\text{NaBeF}_3$  formado durante a calcinação para os compostos  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  e  $\text{BeF}_2$ , em contato com a água.

O tempo de lixiviação deve ser mínimo, porque a sílica dissolve-se lentamente, em contato com a solução de fluoreto, por isso recomenda-se lixiviações rã

pidas e repetidas com pequenas quantidades de água, pois o fluoreto de berílio solúvel dissolve-se primeiramente e interfere com a lixiviação dos sais remanescentes, presumivelmente pelo efeito do íon comum.

'A solubilidade dos sais de berílio não aumenta com a elevação da temperatura da solução, portanto a lixiviação ocorre à temperatura ambiente.

A solução de lixiviação após a filtração é precipitada com hidróxido de sódio, obtendo-se o berilato de sódio e este, por aquecimento, passa a hidróxido de berílio, segundo as reações:



O processo industrial utilizado pela (i·?) Murex<sup>1</sup>, conforme a Figura 3, ilustra as etapas do processo fluoreto que utiliza como agente fluorizante, fluorsilicato de sódio e carbonato de sódio.

FIGURA 3

PROCESSO INDUSTRIAL DESENVOLVIDO PELA MUREX<sup>17</sup>

minério berilo

moagem

misturador

T

prensagem das pastilhas

forno de calcinação  
780°C - 6 horas

moagem a úmido

tanque de lixiviação

filtração

resíduo de  $\text{SiO}_2/\text{Al}$ .

tanque de precipitação  
pH 12

filtração

rejeito

precipitado re-dissolvido  
" a 500C

filtração

resíduo de  $\text{Fe}(\text{OH})$

ebulição por 1 hora a 100°C,  
re-precipitação do  $\text{Be}(\text{OH})^i$

filtração

secagem do precipitado

<sup>i</sup>  
calcinação a 800°C por 2 horas

$\text{BeO}$

## III..2. PARTE EXPERIMENTAL

### III.2.1. APARELHAGEM

#### III.2.1.1. PRENSA PARA PRODUÇÃO DAS PASTILHAS

Preparam-se pastilhas com uma mistura de berilo, fluorsilicato de sódio e carbonato de sódio . A compactação desta ocorreu numa prensa hidráulica manual da Indústria Farex, tipo PF-25.

O sistema é composto de uma matriz flutuante contendo uma molde de aço inox de diâmetro 10 milímetros, da Indústria Vigorelli. Utilizou-se como lubrificante para a mistura, estearato de zinco. Para a prensagem das pastilhas utilizou-se cinco toneladas de pressão.

#### III.2.1.2. EQUIPAMENTO PARA CALCINAÇÃO DAS PASTILHAS

O equipamento consiste de um tubo de aço carbono com uma extremidade fechada e a outra uma rosca com tampa. Esta tampa não veda totalmente, porém evita o escape de qualquer material sólido tóxico, durante a calcinação. No interior deste tubo, introduz-se a amostra numa navícula de aço carbono, que possui um aro soldado numa das ex

tremidades, de modo a ser introduzido e retirado do processo com o auxílio de um gancho.

A Figura 4, mostra o sistema utilizado para a calcinação.

#### III.2.1.3. FORNO PARA CALCINAÇÃO

Usou-se um forno da Indústria de Fornos e Estufas FEL Ltda, elétrico de forma cilíndrica, com 30 centímetros de comprimento e 7,6 centímetros de diâmetro interno; possui uma potência de 2 kW e voltagem de 220 volts. Adaptou-se um controlador de temperatura de 25 a 1200°C, da marca Engro série 6000 e mediu-se a temperatura através de um termopar de Cromel-Alumel (tipo K) da marca Omega. O termopar é acoplado ao controlador por meio de cabos de compensação.

#### III.2.1.4. CÂMARA DESCARTÁVEL

O minério berilo não é um material tóxico, porém quando calcinado com agentes fluorizantes torna-se altamente tóxico. Devido a este fato, foi necessário desenvolver um ambiente rigorosamente vedado para moagem do material após a calcinação.

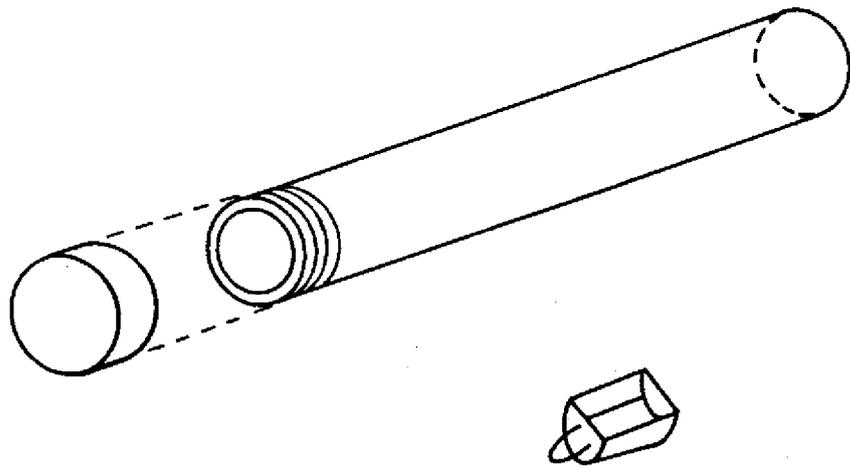


FIGURA 4 ! EQUIPAMENTO PARA CALCINAÇÃO

Desenvolveu-se uma câmara descartável, confeccionada com um saco plástico de polietileno, em cujas extremidades são moldados um par de luvas, também de polietileno, como é mostrado na Figura 5.

O material a ser moído foi introduzido por uma outra extremidade, que em seguida foi soldado, de modo a se obter um ambiente fechado para a moagem.

### III.2.2. REAGENTES

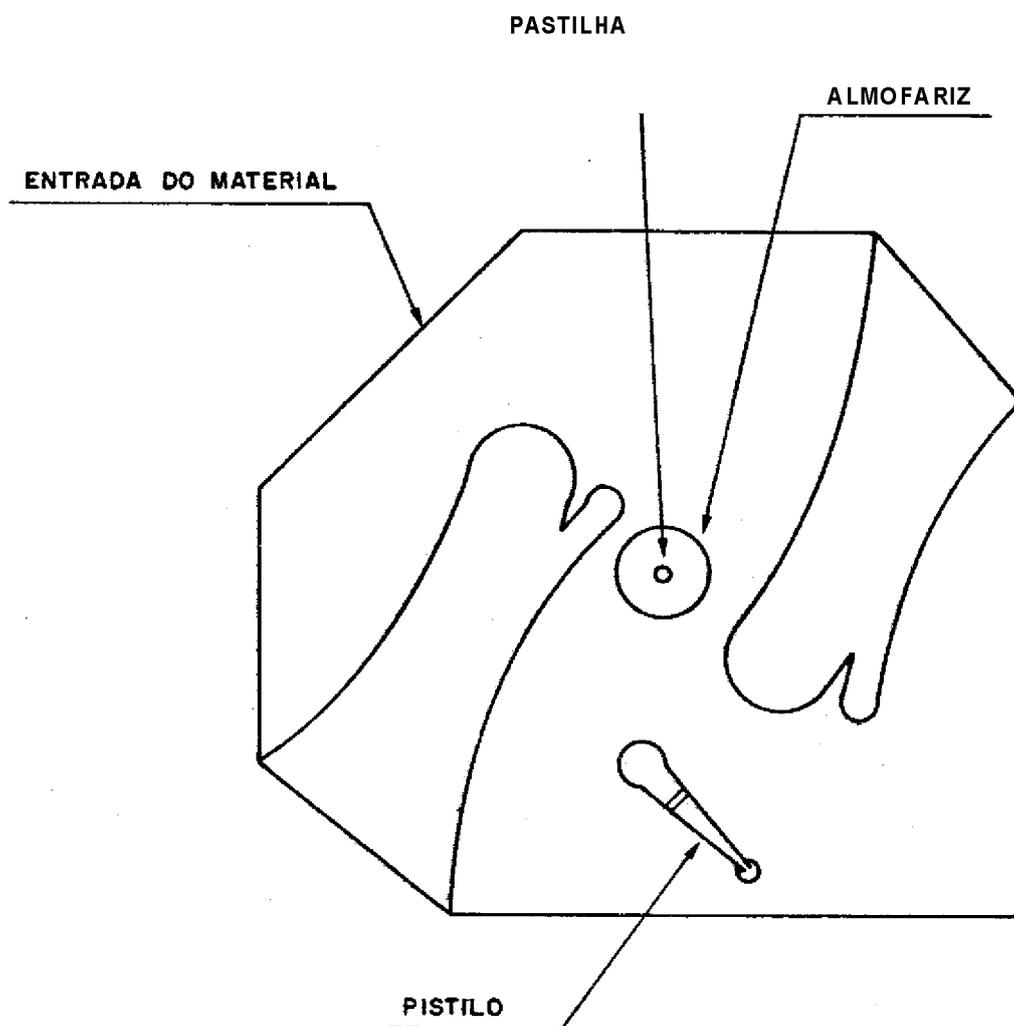
#### III.2.2.1. BERILO

O berilo foi fornecido pela NUCLEMON -Nuclebrãs de Monazita e Associados Ltda, de São Paulo, e é um produto de teor comercial. A análise de sua composição, fornecida pela Nuclemon, é mostrada na Tabela XII.

#### III.2.2.2. FLUORSILICATO DE SÓDIO ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )

O fluorsilicato de sódio utilizado foi de grau comercial.

Determinou-se o teor de fluorsilicato, pesando-se aproximadamente um grama de material de so-



**FIGURA 5".** CAMARA DESCARTÁVEL PARA MOAGEM DO MATERIAL.

TABELA XII

COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA DE BERILO (3 BeO.Al<sup>2</sup>.SiO<sub>2</sub>)

COMPOSIÇÃO. . . . .	PORCENTAGEM (%)
BeO	10,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8
H <sub>2</sub> O (140PC)	0,02
Perda ao fogo (900PC)	1,6

lubrificando em 50 mL de carbonato de sódio 3%, aqueceu-se para liberar  $\text{CO}_2$ . Filtrou-se o precipitado, lavou-se cuidadosamente com água, secou-se, calcinou-se a  $800^\circ\text{C}$  e pesou-se. Realizou-se a determinação do fluoreto presente no filtrado pela precipitação com  $\text{CaF}^+$ . O precipitado foi calcinado a  $600^\circ\text{C}$  e pesado. Com os resultados obtidos, determinou-se o teor de fluorsilicato. O material utilizado nas experiências possui um teor de 95% em  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

### III.2.2.3. DEMAIS REAGENTES

Os demais reagentes utilizados foram todos de grau analítico.

### III.2.3. PROCEDIMENTO

#### III.2.3.1. PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS

Sabendo-se o teor de fluorsilicato, pode-se calcular as quantidades estequiométricas dos reagentes, baseados na reação (14).

Variou-se a relação de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nas várias misturas. A composição das misturas são mostradas na Tabela XIII, havendo o uso em ligeiro excesso destes reagentes para descontar possíveis perdas do agente fluorizante por reação com outros constituintes do minério.

Os reagentes foram pesados segundo os valores calculados com um leve excesso dos agentes fluorizantes, misturados cuidadosamente e prensados na forma de pastilhas.

TABELA XIII

COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS<sup>i</sup> RELAÇÃO MOLAR, QUANTIDADE ESTEQUIOMÉTRICA TEÓRICA E QUANTIDADE ESTEQUIOMÉTRICA UTILIZADA

COMPONENTES DA MISTURA	MISTURA 1			MISTURA 2			MISTURA 3			MISTURA 4		
	Relação molar	quant, teórico (g)	quant, usada (g)	relação molar	quant, teórico (g)	quant. usada (g)	relação molar	quant, teórico (g)	quant, usada (g)	relação molar	quant, teórico • (g)	quant, usada
BERILO	1	1,0000	1,0000	1	1,0000	1,0000	1	1,0000	1,0000	1	1,0000	1,0000
FLUORSILICATO DE SODIO	3	1,0449	1,0449	2,6	0,9096	0,9550	2,3	0,8047	0,8457	2	0,6997	0,7700
CARBONATO DE SODIO	0		0,0197	0,4	0,0789	0,0793	0,7	0,1380	0,1450	1	0,1972	0,2169

### III.2.3.2. CALCINAÇÃO

'Realizou-se a operação de calcinação no interior de uma capela com exaustão.

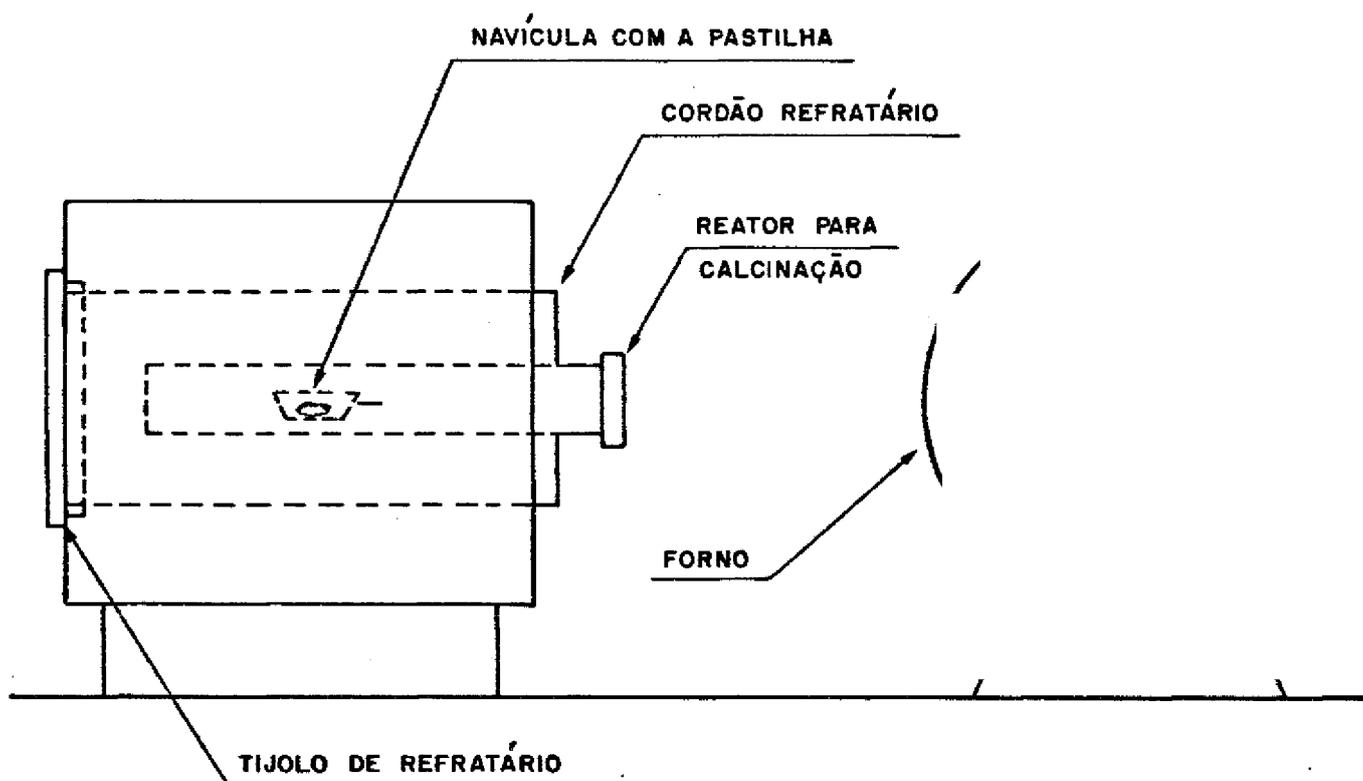
O arranjo da aparelhagem dentro do forno é mostrado na Figura 6.

Ao iniciar as experiências, o forno foi previamente aquecido a uma temperatura superior à desejada para a calcinação. Adotou-se este procedimento porque a introdução do equipamento para calcinação acarretava uma queda muito brusca na temperatura do forno. Desta forma, diminuiu-se o tempo para a obtenção da temperatura desejada.

Pesou-se a navícula sem a amostra dentro de um saco plástico. Em seguida, repetiu-se o mesmo procedimento, com a pastilha em seu interior.

A seguir, introduziu-se a navícula no tubo de calcinação. A calcinação ocorreu a temperatura de 780°C e o tempo variou de 3 a 8 horas. Transcorrido este tempo desligou-se o forno e a pastilha permaneceu dentro do sistema até que este atingisse a temperatura ambiente. Retirou-se a navícula com o auxílio de um gancho, tomando-se todos os cuidados para a proteção pessoal.

A navícula com a amostra calcinada foi colocada no interior de um saco plástico que foi novamente pesado, seguindo-se rigidamente as normas de seguran-



**FIGURA 61** ARRANJO DO EQUIPAMENTO DE CALCINAÇÃO DENTRO DO

### III.2.3.3. PROCESSAMENTO DO MATERIAL CALCINADO

"Retirou-se a navicula do plástico , colocou-se a amostra no almofariz contendo água destilada . Em seguida, introduziu-se a amostra na câmara de moagem e soldou-se a entrada. Todo o equipamento para moagem foi colocado dentro de uma capela com exaustão.

Iniciou-se a moagem, que é lenta e difícil, devido à dureza do produto de calcinação. Deve-se moer bem para se extrair com eficiência o berílio na forma solúvel.

Após a moagem o material foi lixiviado com pouca água e rapidamente, obtendo-se assim o fluorberilato solúvel.

Filtrou-se o produto de lixiviação de cor cinza em papel de filtro Whatman n9 42, lavou-se cuidadosamente com água, e o resíduo sólido descartado. Tratou-se o filtrado contendo fluorberilato de sódio solúvel com hidróxido de sódio (1 M), até que a solução atinja o pH de aproximadamente 12, precipitando então o hidróxido de berílio a frio. Filtrou-se o hidróxido de berílio na forma gelatinosa em papel Whatman n9 541. Lavou-se o precipitado cuidadosamente com água destilada. Solubilizou-se em hidróxido de sódio (1M) e aqueceu-se a 50°C, formando o berilato de sódio.

Esta solução foi filtrada em papel de filtro Whatman n9 541, para reter possíveis impurezas não solubilizadas com hidróxido de sódio. Desta forma, reteve-se uma parte das impurezas.

O filtrado foi aquecido até aproximadamente a 100°C, precipitando o hidróxido de berílio novamente, porém, agora na forma granular.

Filtrou-se esta solução, lavou-se e solubilizou-se o precipitado em ácido clorídrico, enviando-se em seguida para análise do teor de berílio no Grupo Analítico do Centro de Engenharia Química do IPEN.

#### III.2.3.4. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

A determinação do berílio na amostra foi feita pela precipitação na forma de fosfato<sup>61</sup>. O fosfato de berílio é subsequentemente calcinado a 950°C para pirofosfato e pesado.

#### III.2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são mostrados na Tabela XIV e na Figura 7.

Pela figura 7, verifica-se que a MISTURA 1 possui menor quantidade de carbonato de sódio, dando o menor rendimento na extração do berílio. Isto pode ser explicado pela perda do agente fluorizante (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), pela composição deste em fluoreto de sódio (NaF) e tetrafluorêto de silício (SiF<sub>4</sub>), como descrito na reação (11).

TABELA XIV

RENDIMENTOS DE EXTRAÇÃO DO BERÍLIO DO BERILO, EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE CALCINAÇÃO,  
TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO FIXA A 780°C

TEMPO DE CAL INAÇÃO DIVERSAS \ / <sub>h</sub> ) MISTURAS	3	4h:30	6	8
	BERÍLIO EXTRAÍDO (%)			
MISTURA 1	51,5	67,8	58,7	
MISTURA 2	57,8	67,2	75,0	66,6
MISTURA 3	73,6	71,2	83,3	66,2
MISTURA 4	64,4	65,8	80,5	90,0

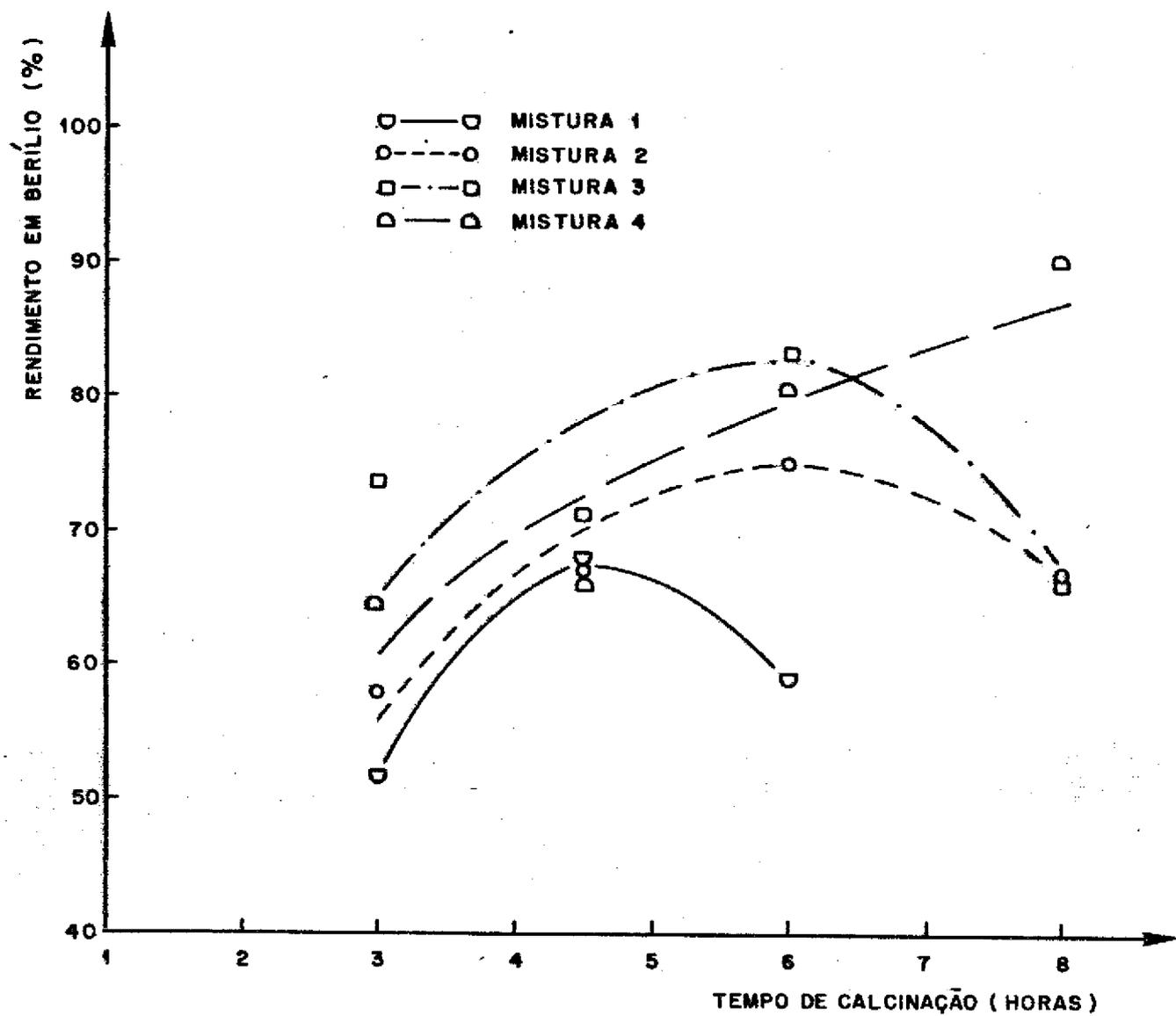


FIGURA 7: RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DO BERÍLIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CALCINAÇÃO

A MISTURA 2, possui um pouco mais de carbonato de sódio, mas ainda em quantidades insuficientes para evitar as perdas, pois o rendimento é baixo.

As MISTURAS 3 e 4 possuem os maiores rendimentos, devido às maiores quantidades de carbonato de sódio, próximas ao estequiométrico da reação citada em (14), pois o carbonato de sódio em quantidades adequadas elimina as perdas com o escape de tetrafluoreto de silício.

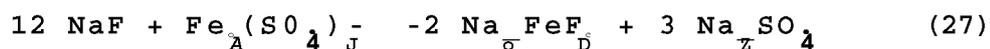
As MISTURAS 1,2 e 3, há um decréscimo no rendimento da extração do berílio com o aumento no tempo de calcinação. Isto é explicado pela incorporação do berílio à estrutura da Albita, proposto na reação em •(24), impossibilitando sua lixiviação. Não ocorre porém na MISTURA-4 o mesmo, pois este ainda tem quantidade suficiente de fluorsilicato, para evitar a incorporação do berílio.

## CAPITULO IV

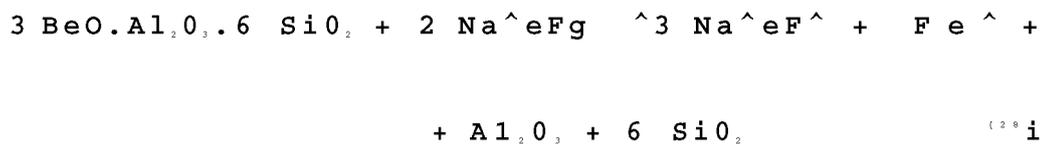
### ABERTURA DO MINÉRIO BERILO COM AGENTE FLUORIZANTE: FLUORFERRATO DE SÓDIO (Na<sup>+</sup>FeFg)

#### IV.1. INTRODUÇÃO

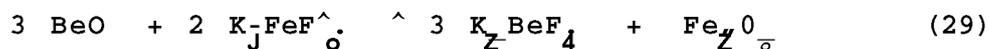
O processo Copaux<sup>^</sup>, aprimorado por Opatowski<sup>^21^</sup>, que só utiliza como agente fluorizante o fluorossilicato de sódio, tem a desvantagem da perda total do flúor na forma de fluoreto de sódio, o qual se perde no efluente após a precipitação do hidróxido de berílio. Um método para recuperar este composto foi desenvolvido por Kawecki<sup>^23^</sup> que precipitou o fluoreto na forma de fluorferrato de sódio também conhecida como criolita de ferro (Na<sub>3</sub>FeFg) com adição de sulfato férrico, Fe<sub>2</sub>(SO<sup>^</sup>)<sub>3</sub>, no efluente de fluoreto de sódio (NaF), conforme a reação a seguir:



A reação do fluorferrato de sódio assemelha-se à reação com fluorsilicato de sódio, como mostra a reação abaixo:



O pesquisador Ludekens<sup>k1</sup>, também estudou as possíveis reações do fluoreto férrico de potássio e notou que este reage com o óxido de berílio a 620°C, de acordo com a reação a seguir:



Não ocorreram porém reações entre  $\text{K}_3\text{FeF}_6$  e alumina ou com a sílica. Portanto a seletividade deste agente fluorizante é maior.

Na prática 60 a 70% de fluorsilicato de sódio é substituído pelo fluorferrato de sódio recuperado do efluente de fluoreto de sódio.

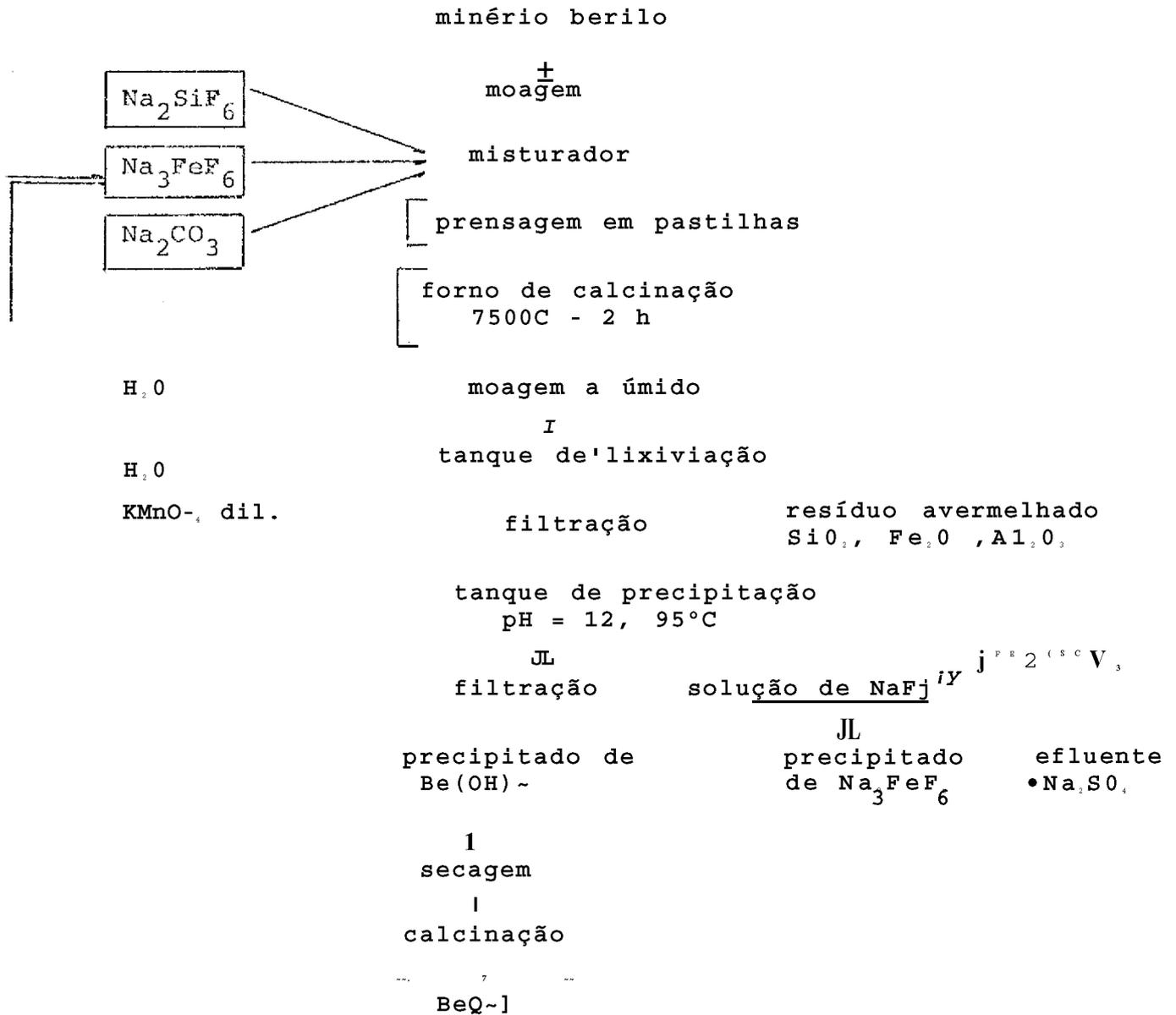
O processo usando conjuntamente flúor silicato e fluorferrato de sódio mostrou ser mais seletivo que o processo utilizando apenas fluorsilicato de sódio. Uma das vantagens descritas por Kawecki<sup>13\*</sup>, foi que a sílica contida no produto final foi substancialmente diminuída.

Para a etapa de calcinação são necessários menores tempos e temperaturas de calcinação, de 750°C e 2 horas respectivamente. As etapas de lixiviação e precipitação assemelham-se muito ao processo Copaux<sup>10\*</sup>. Porém na etapa de lixiviação introduz-se permanganato de potássio 2%, para oxidar os íons ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), tornando-os insolúveis e os retendo na etapa de filtração.

O processo industrial desenvolvido pela Beryllium Corporation of America, conforme a Figura 8 ilustra as etapas do processo fluoreto que usa como agentes fluorizantes, fluorsilicato, fluorferrato e carbonato de sódio. Também mostra a etapa de recuperação do agente fluorizante.

FIGURA 8

ESQUEMA DO PROCESSO INDUSTRIAL DESENVOLVIDO PELA BERYLLIUM CORPORATION OF AMERICA <sup>(19)</sup> \*



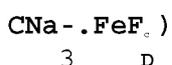
## IV.2. PARTE EXPERIMENTAL

### IV.2.1. APARELHAGEM

Utilizou-se os mesmos equipamentos usados no processo descrito no capítulo III. Porém a compactação das pastilhas contendo fluorferrato ocorreu sob quatro toneladas de pressão.

### IV.2.2. REAGENTES

#### IV.2.2.1. FLUORFERRATO DE SÓDIO OU CRIOLITA DE FERRO



Preparou-se o fluorferrato de sódio a partir do fluoreto de sódio comercial e de uma solução de cloreto de ferro.

Dissolveu-se o fluoreto de sódio em água, com auxílio de agitação magnética e aquecimento. Após a dissolução, adicionou-se quantidades estequiométricas da solução de ferro, obtendo-se um precipitado de criolita de ferro fino e branco, filtrou-se, lavou-se o precipitado cuidadosamente e secou-se em estufa a 110°C.

#### IV.2.2.2. DEMAIS REAGENTES

Os demais reagentes usados foram os mesmos do processo do capítulo III.

#### IV.2.3. PROCEDIMENTO

##### IV.2.3.1. PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Calculou-se as quantidades de reagentes baseando-se nos melhores rendimentos obtidos pelo processo Copaux-Opatowski (Capítulo III), ou seja, a da MISTURA 3 (relação molar:  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 = 1$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 2,3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,7$ )

Segundo a literatura<sup>7,23</sup>, o percentual de substituição de fluorsilicato de sódio por fluorferato de sódio é em torno de 60%. Sendo assim, prepararam-se duas amostras, em uma mistura (MISTURA 5), o percentual de substituição do fluorsilicato de sódio foi de 70% e na outra mistura (MISTURA 6), foi de 60%.

Calculou-se a quantidade de  $\text{Na}^{\wedge}\text{FeFg}$  segundo a reação (28) e variou-se a relação de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  todos em função do percentual de substituição. A composição das misturas são mostradas na Tabela XV, havendo o uso de um pequeno excesso de fluorsilicato de sódio. Os reagentes foram pesados segundo os valores calculados com excesso do fluorsilicato, foram misturados cuidadosamente e prensados na forma de pastilhas.

#### IV.2.3.2. CALCINAÇÃO

A etapa de calcinação foi semelhante à do processo que só utiliza fluorsilicato de sódio para a abertura do minério, porém, o processo requer temperaturas e tempos de calcinação mais baixos.

Variou-se o tempo de calcinação de 1 a 3 horas e a temperatura de 750°C a 710°C.

#### IV.2.3.3. PROCESSAMENTO DO MATERIAL CALCINADO

A princípio o processamento do material após a calcinação foi semelhante ao processo anteriormente descrito.

TABELA XV

COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS: RELAÇÃO MOLAR, QUANTIDADE ESTEQUIOMÉTRICA TEÓRICA E QUANTIDADE ESTEQUIOMÉTRICA UTILIZADA

COMPONENTES DA MISTURA	MISTURA 5		MISTURA 6			
	relação molar	quantidade estequiométrica teórica (g)	quantidade usada (g)	relação molar	quantidade estequiométrica teórica Cg)	quantidade usada (g)
BERILO		1,000	1,000		1,000	1,000
FLUORSILICATO DE SÓDIO	0,69	0,241	0,253	0,92	0,322	0,338
FLUORFERRATO DE SÓDIO	1,61	0,715	0,715	1,38	0,613	0,613
CARBONATO DE SÓDIO	0,21	0,041	0,041	0,28	0,055	0,055

A temperatura de calcinação de 750°C, ocorria a fusão da pastilha, acarretando perdas de material em virtude de ficar retido parte da amostra na navícula, e de sua difícil moagem. Utilizando-se temperaturas um pouco mais baixas evita-se este problema.

As pastilhas contendo fluorferrato de sódio são mais fáceis de moer. Após a moagem do material, este sofreu uma lixiviação com pouca água e introduziu-se permanganato de potássio 2%. Esta solução de cor avermelhada foi filtrada em papel de filtro Whatman nº 42, lavado cuidadosamente com água destilada, sendo retido o resíduo sólido o qual foi descartado. O filtrado contendo fluorberilato de sódio foi aquecido e tratado com hidróxido de sódio (1M), até precipitar o hidróxido de berílio granular. Filtrou-se a solução em papel de filtro nº 541, lavou-se cuidadosamente o precipitado com água destilada. Este precipitado de hidróxido de berílio foi solubilizado em ácido clorídrico e enviado para análise no Grupo Analítico do Centro de Engenharia Química, para determinar o teor de berílio na solução.

#### XV.2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A porcentagem dos rendimentos da extração do berílio após a calcinação da MISTURA 5 variando-se o tempo e a temperatura da calcinação, são mostrados na Tabela XVI e nas Figuras 9 e 10.

Segundo os resultados apresentados na Figura 9, observa-se que a temperatura de 730°C há um acréscimo de rendimento com o aumento no tempo de calcinação (de 2 a 3 horas), e a temperatura de 750°C, permaneceu quase constante (de 1 a 3 horas).

TABELA XVI

RENDIMENTOS DE EXTRAÇÃO DO BERÍLIO DO BERILO, EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DA MISTURA 5\*

---

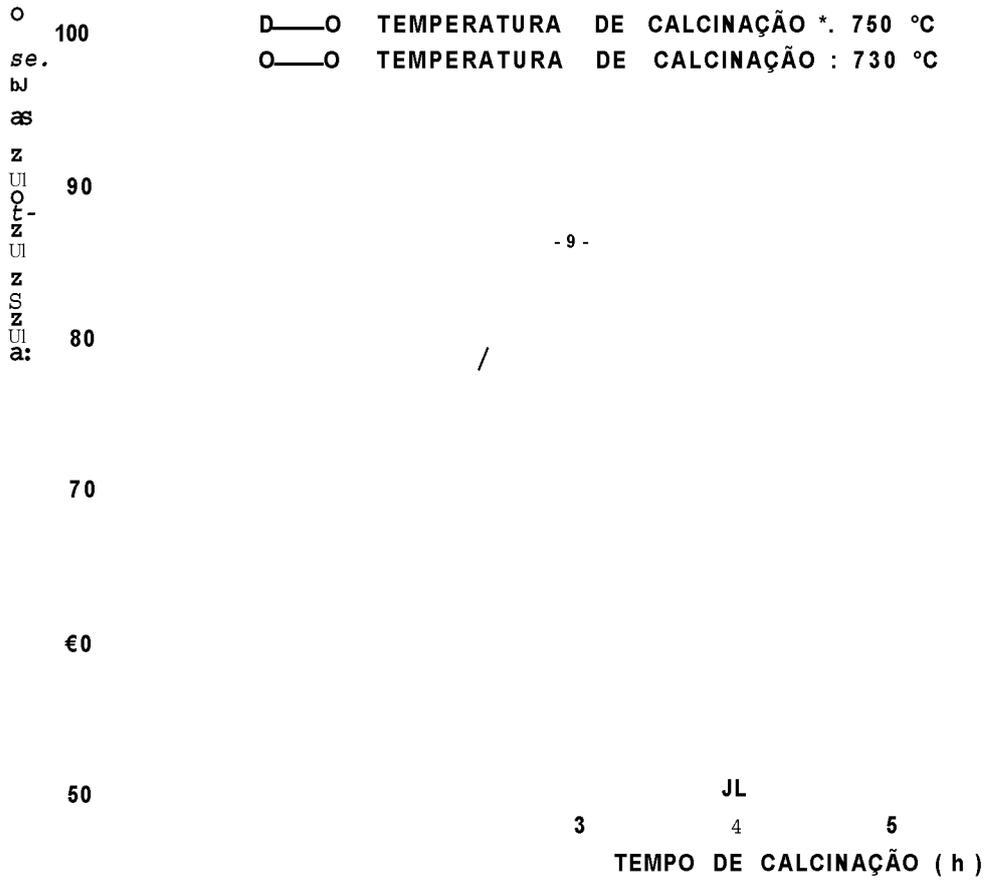
MISTURA 5

---

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	RENDIMENTO (%)
750	1	85,9
750	2	87,0
750	3	86,5
730	2	73,1
730	3	87,2
710	2	65,4

---

\* Na MISTURA 5, o percentual de substituição do fluorsilicato por fluorferrato foi de 70%.



**FIGURA 9 I** PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO BERÍLIO DA MISTURA 5 EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CALCINAÇÃO.

Na Figura 10, nota-se que há um acréscimo no rendimento com o aumento na temperatura de calcinação (de 710 a 750°C), quando o tempo de calcinação é de duas horas e quase nenhuma variação com três horas de calcinação, quando a temperatura varia de 730 a 750°C.

A percentagem dos rendimentos de extração do berílio após a calcinação da MISTUPA. 6, variando-se o tempo a temperatura de calcinação, são apresentados na Tabela XVII e na Figura 11.

Na Figura 11, há um acréscimo no rendimento em função do aumento na temperatura de calcinação (de 730°C a 750°C) em duas horas de calcinação, e um decréscimo no rendimento quando se aumenta o tempo de calcinação para três horas, variando a temperatura de 730 a 750°C.

Notou-se nesta mistura a queda no rendimento à temperatura de 750°C e tempo mais prolongado de calcinação. Este pode ser atribuído à incorporação do berílio na rede da Albita em (24), devido a maior proporção de fluorsilicato de sódio.

Dos resultados apresentados verificou-se a interligação entre o tempo e a temperatura de calcinação, observando-se que a temperaturas mais altas pode-se usar tempos mais curtos e vice-versa.

À temperaturas iguais ou superiores a 750°C ocorre fusão das pastilhas, por isso recomenda-se temperaturas um pouco inferiores a 750°C.

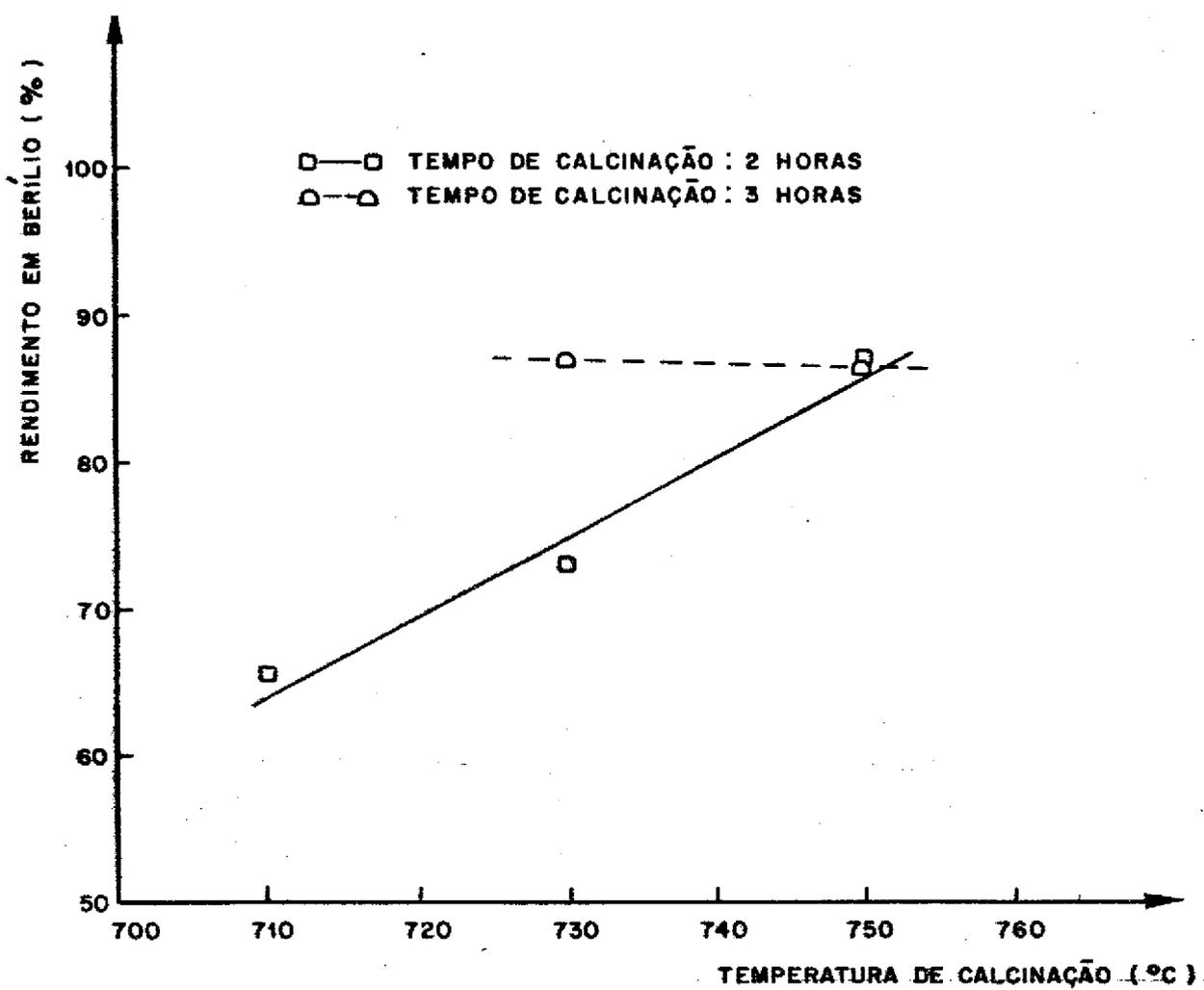


FIGURA 10". PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO BERÍLIO OA MISTURA 5 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO.

TABELA XVII

RENDIMENTOS NA EXTRAÇÃO DO BERÍLIO DO BERILO, EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DA MISTURA 6\*

MISTURA 6

---

TEMPERATURA (PC)	TEMPO (h)	RENDIMENTO (%)
750	2	85,2
750	2	85,7
750	3	74,5
740	2	79,0
730	2	78,3
730	3	84,8

---

\* Na MISTURA 6, o percentual de substituição do fluorsilicato por fluorferrato foi de 60%

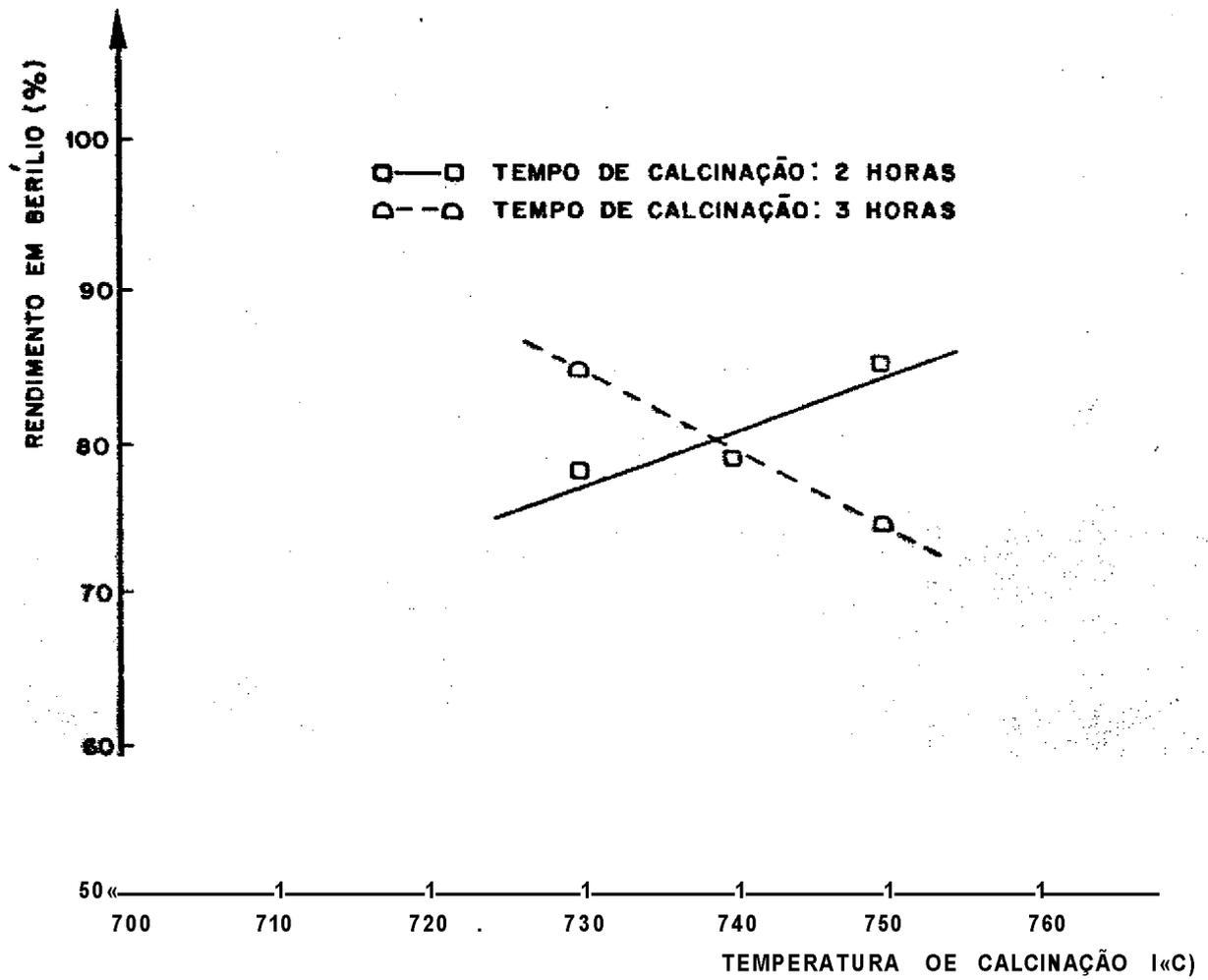


FIGURA 15'. PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO BERÍLIO DA MISTURA 6 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO.

## CAPITULO V

### PURIFICAÇÃO DO BERÍLIO

Na área nuclear o berílio é usado como fonte de neutrons, moderador e refletor de neutrons térmicos.

Entre os vários parâmetros que definem as características de um moderador, destaca-se a baixa secção de choque de absorção para neutrons térmicos. Todavia, as impurezas contidas aumentam o valor deste parâmetro, portanto o berílio puro de grau nuclear necessita de uma etapa de purificação.

Foram muitos os processos desenvolvidos para a purificação do berílio, e os métodos atuais utilizam vários destes processos combinados para obter o produto com grau de pureza desejada.

## MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO (10 3h h5 )

## V. I. MÉTODOS POR DESTILAÇÃO

A purificação por destilação requer o uso de compostos de berílio que são razoavelmente estáveis à temperatura de destilação e devem ter pressão de vapor apreciavelmente diferente daquela dos compostos análogos das impurezas. São utilizados para este fim, compostos de acetato básico, acetilacetato, fluoreto e cloreto de berílio. Dentre estes, o primeiro é o mais usado.

## V.1.1. ACETATO BÁSICO DE BERILIO

A reação do ácido acético com hidróxido, nitrato, ou cloreto de berílio produz acetatos básicos de berílio<sup>(34, 45)</sup>,  $[\text{Be}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]_3 \cdot \text{BeO}$ . Com pontos de fusão a 238°C e ebulição a 330°C, à pressão atmosférica. Sendo que, ao vácuo, sublima-se a 95°C. O composto é insolúvel em água fria e álcool, mas é solúvel em muitos solventes orgânicos, especialmente em clorofórmio na extensão de até 33,3g de acetato por 100 g de clorofórmio. A evaporação desta solução forma cristais de acetato básico de berílio.

Devido a essas propriedades, o berílio pode ser separado de muitos elementos pela destilação, sublimação ou extração com clorofórmio do acetato básico de

berílio. O acetato básico de zinco sublima junto com o de berílio e somente o acetato de ferro é extraído pelo clorofórmio. A destilação e extração com clorofórmio do acetato básico é um método eficaz para purificar os compostos de berílio.

Entretanto, a operação industrial é complicada pela sua toxicidade e por não ser fácil a conversão do acetato básico para óxido. Todavia este processo é empregado para fabricação de padrões espectrográficos.

#### V.1.2. AC ETILACETONATO DE BERÍLIO

Combes<sup>15</sup>, em 1894, foi o primeiro a preparar acetilacetato de berílio,  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , complexo formado entre o agente quelante acetilacetona com o íon berílio. Este complexo possui pontos de fusão de  $108^\circ\text{C}$  e de ebulição de  $270^\circ\text{C}$ . Entretanto, não é um método seletivo para separar o berílio de outras impurezas, porque a acetilacetona forma complexos com mais de sessenta metais.

#### V.1.3. CLORETO DE BERÍLIO

Este método se baseia nas diferenças de temperaturas de condensação dos cloretos voláteis. O ponto de fusão do cloreto de berílio é  $405^\circ\text{C}$  e o de ebulição é  $488^\circ\text{C}$ .

Ê um método aparentemente simples, mas ê muito delicado para ser conduzido em escala industrial, devido aos contaminantes introduzidos pelos materiais usados na construção da aparelhagem, reagentes e principalmente devido à toxicidade dos compostos de berílio.

#### V.1.4. FLUORETO DE BERÍLIO

A Brush Beryllium Company, tentou a purificação do fluoreto de berílio pela sublimação sob vácuo ou à pressão reduzida, porém, não conseguiu produzir um produto puro em escala piloto. Por isso, este método foi abandonado.

#### V.1.5. GASES REDUTORES

Um método francês <sup>26</sup>, desenvolvido em 1938, usou um gás redutor como o monóxido de carbono ou hidrogênio, fazendo-o passar, a quente, através de um ~~extrato~~ extrato de berílio impuro. As impurezas foram eliminadas e um óxido de berílio puro foi conseguido. Porém, este método não ê recomendado para eliminar pequenas quantidades de impurezas.

#### V.1.6. DESTILAÇÃO DO METAL BERÍLIO

O pesquisador Sinelnikov<sup>55</sup>, em 1958, descreveu a produção em escala comercial do metal berílio de alta pureza, na URSS. Porém, não obteve muito sucesso, devido à contaminação por impurezas externas introduzidas pelos materiais dos equipamentos e reagentes.

#### V.1.7. PURIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE BERÍLIO COM VAPOR D'ÁGUA

Algumas observações, incluindo a de Norton<sup>56</sup>, em 1947, notou que o óxido de berílio é totalmente volátil quando aquecido ao ar a temperaturas menores de 1800QC. Berkman e Simon<sup>57</sup>, em 1948, descobriram que parte de uma amostra de óxido de berílio foi arrastado por vapores de água aproximadamente a 1000°C.

Os pesquisadores, Hutchison e Malm<sup>58</sup>, em 1948, verificaram que a razão de volatilização do óxido de berílio na presença de vapor d'água aumenta com o aumento da temperatura. Uma patente desenvolvida por eles, em 1950, sugeriu que o transporte do óxido de berílio pelo vapor d'água a altas temperaturas pode ser empregado para um processo de purificação.

## V.2. MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO

No caso do berílio, este método pode ser aplicado devido as grandes diferenças de solubilidade e existentes nos compostos em diferentes condições, tais como a variação do pH, da temperatura e da concentração da solução. São características especiais de certos sais de berílio como hidróxido, nitrato, sulfato e oxalato.

### V.2.1. PRECIPITAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE BERÍLIO

O hidróxido de berílio é precipitado de soluções aquosas pela amônia. Este método separa berílio de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Estes últimos podem ser arrastados nesta precipitação. O alumínio, ferro, cromo e outros elementos são precipitados juntamente com o berílio. Todavia, em presença de EDTA, que complexa muitos elementos e não o berílio, pode-se assim separar as impurezas do hidróxido de berílio por este processo. Várias precipitações são requeridas para melhorar a qualidade do produto final. Utiliza-se na prática a precipitação do hidróxido de berílio associado a outros processos de purificação.

### V.2.2. CRISTALIZAÇÃO DO NITRATO DE BERÍLIO

Os pesquisadores Sieverts e Petzold<sup>10</sup>, em 1933, estudaram o sistema  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  e Nowassellowa e Nogorskaya<sup>11</sup>, em 1935, determinaram a solubilidade do nitrato de berílio. A solubilidade é de 64% a 60°C decresce a 52% a 20°C e ainda cai para 29% a 20°C na presença de ácido nítrico 50%.

A cristalização do nitrato ocorre em um meio com alta concentração de ácido nítrico, porém é considerável a evolução de fumos nitrosos.

Atualmente não se tem registro de processos industriais de purificação baseados na cristalização do nitrato.

### V.2.3. CRISTALIZAÇÃO DO SULFATO DE BERÍLIO

A cristalização do sulfato de berílio é um dos métodos industriais usados para purificação do berílio.

O sistema  $\text{BeO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , foi estudado por Parson<sup>12</sup>, em 1904 e por Campbell, Sukawa e Kōpp<sup>11</sup>, em 1951, e a solubilidade do sulfato foi determinada, de 45% a 100°C, decresce para 29% a 25°C e ainda para 12% a 25% na presença de ácido sulfúrico 23% e a solubilidade cai ao mínimo, ou seja para 0,9% em presença de ácido sulfúrico 66%.

#### V.2.4. CRISTALIZAÇÃO DO OXALATO DE BERÍLIO

A cristalização do oxalato de berílio,  $\text{BeC}_2\text{O}_4$ , de soluções aquosas também é um método industrial de purificação do berílio, usado pela Beryllium Corporation.

Muitos dos oxalatos das impurezas são menos solúveis na água do que o oxalato de berílio, porém em algumas situações os oxalatos das impurezas são mais solúveis em soluções contendo excesso de Ion oxalato, devido a formação de complexos. De acordo com o pesquisador Sturm, a filtração das soluções de oxalato de berílio antes da cristalização, é um método efetivo na remoção da sílica.

Os pesquisadores Parson e Robinson (1954), prepararam  $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pelo tratamento do carbonato de berílio com um excesso de ácido oxálico. Com a evaporação, o ácido oxálico cristaliza-se primeiro, mas repetidas recristalizações não completam a remoção de todo o ácido oxálico. Portanto, é difícil obter o oxalato de berílio livre de ácido oxálico.

#### V.3. MÉTODO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO

Para purificação do berílio por extração líquido-líquido é necessário o uso de um composto que seja muito mais solúvel em um solvente e insolúvel no outro, que os compostos análogos das impurezas,

Este método é usado para remover certos elementos que podem interferir no processo final de purificação, portanto é usado em pequena escala. Também requer um ambiente fechado com temperatura adequada para evitar a volatilização dos compostos tóxicos de berílio.

#### V.3.1. ACETATO BÁSICO DE BERÍLIO (CLOROFÓRMIO - ÁGUA)

A alta solubilidade do acetato básico de berílio em clorofórmio (33,3g de acetato/100g de clorofórmio), tem sido usado como um processo de extração para purificação do berílio.

Os pesquisadores Haber e Van Oordt<sup>29</sup> em 1904, purificaram acetato básico pela extração com clorofórmio e constataram a sua solubilidade em acetona, benzaldeído, ácido monocloroacético fundido, ácido malônico e eter acético. Estes também podem ser usados como solventes.

Este método é utilizado para obtenção de padrões espectrográficos.

#### V.3.2. ACETILACETONATO DE BERÍLIO

A extração do acetilacetato de berílio, por complexos formados pelo agente quelante, acetilacetona, com o Ion Be, foi usado em métodos de separação analítica. Todavia a acetilacetona forma compostos com aproxi-

madamente sessenta metais, portanto, devem ser estabelecidas condições convenientes para separação seletiva do berílio de outros metais.

O pesquisador Steinbach<sup>6</sup>, em 1953, estudou a distribuição dos metais no par acetilacetona-água e obteve a curva de extração em função do pH. Notou que o berílio e o alumínio são separados quantitativamente pelo ajuste de pH, e que Be pode ser quantitativamente separado do Mg, Co(II), Hg, Ni e Na porque estes cinco elementos não são extraídos pela acetilacetona.

Bolomey e Broido<sup>(7)</sup>, usou a extração<sup>-i</sup> do acetilacetato de berílio em benzeno para separar Be do lítio.

### V.3.3. SAIS DE BERÍLIO EM ÁCIDO CARBOXILICO E PERFLUORCARBOXILICO

A extração do butirato de berílio de soluções aquosas de clorofórmio, etilacetona, etil éter, benzeno e tetracloreto de carbono foram estudados por Sundaram e Banerjee<sup>8,9</sup>, em 1953. A máxima extração (90 a 94%) foi obtida com clorofórmio em soluções a pH 9,3 - 9,5. Banerjee, Sundaram e Sharma<sup>10</sup> em 1954, separaram o berílio do alumínio e ferro na presença de etilenodiamintetraácetico (EDTA) pela extração com clorofórmio.

Mills e Whetsel<sup>11</sup> em 1955, estudaram a extração pelo éter de sais de ácido perfluorobutílico para separar o Be, Fe(III) Al, Cr (III) e UO<sub>2</sub>(II) de cations monovalentes e divalentes.

Sturm e Whetsel em 1960 empregaram este processo usando EDTA para complexar as impurezas interferentes para preparar o óxido de berílio puro.

#### V.4. MÉTODOS POR TROCA IÔNICA

Utiliza-se o método de troca iônica em separações quantitativas do berílio principalmente para fins analíticos quando se necessita separá-lo de outros íons, envolvendo pequenas quantidades de material. Todavia pode ser usado como estágio preliminar para remover certos elementos que podem interferir no processo final de purificação.

Os pesquisadores Kraus, Nelson, Clouhg e Carlston<sup>38</sup>, em 1955, estudaram a sorção de íons metálicos em soluções de cloreto de lítio pela resina trocadora aniônica Dowex-1. A absorção do Be (II) em solução concentrada de cloreto de lítio foi suficiente para permitir a separação dos metais alcalinos, magnésio e outros.

O pesquisador Honda<sup>39</sup> em 1950, separou sais de lítio, berílio e alumínio pela sucessiva eluição na coluna trocadora catiônica com HCl 0,1N, CaCl<sub>2</sub> 0,05N, e HCl 4N. O primeiro efluente continha lítio, o segundo berílio e o terceiro alumínio.

Nadkarni, Varde e Athavale<sup>40</sup>, em 1957, separaram berílio de ferro, alumínio e titânio pela passagem de solução de EDTA e água oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) através de uma coluna trocadora catiônica de resina Amberlite IR.-120. O berílio foi retido enquanto outros íons metálicos aparecem no efluente.

Uma separação quantitativa de todos os alcalinos terrosos incluindo o rádio foi desenvolvido por Milton e Grummit <sup>h</sup>, em 1957, com eluição por 5 horas da resina Dowex-50 com lactato de amônio.

#### V.5. EXPERIMENTAL

Dentre os vários métodos propostos escolheu-se o método de precipitação e cristalização do sulfato de berílio. Este processo é recomendado após a retirada do berílio do minério pelo processo fluoreto por Hutter e Pingar <sup>\*)</sup>, sendo usado em escala industrial pela Pêchiney Company na França, além de ser um método que acarreta menos problemas quanto ao perigo da toxicidade do berílio.

##### V.5.1. PROCEDIMENTO

Ao concentrado obtido pelo processo fluoreto, aquecido, adicionou-se hidróxido de amônio até que atinja pH 2, introduziu-se em seguida EDTA, para complexar as impurezas presentes. Aqueceu-se esta solução até aproximadamente a temperatura de ebulição e adicionou-se hidróxido de amônio 20% precipitando o hidróxido de berílio. Este foi filtrado e cuidadosamente lavado com água destilada.

Este precipitado foi solubilizado em ácido sulfúrico concentrado. Reduziu-se então o volume a quase secura, lixiviou-se com água, pois o sulfato de berílio é solúvel na mesma e a sílica insolúvel. Filtrou-se esta solução, o volume foi reduzido novamente e adicionou-se ácido sulfúrico concentrado até atingir a concentração de ácido sulfúrico livre de 66%. Nestas condições a solubilidade do sulfato de berílio é mínima e assim obtém-se os cristais de sulfato de berílio. Filtrou-se em cadinho de "gooch" com placa porosa de vidro e lavou-se cuidadosamente com ácido sulfúrico (2:11 a frio (0°C) . Obtendo-se assim o sulfato de berílio purificado.

#### V.5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O concentrado de berílio obtido após a abertura do minério foi analisado espectrograficamente e os resultados e as especificações da ASTM <sup>^</sup> são mostradas na Tabela XVIII. Pela tabela nota-se que a pureza do concentrado é razoável, embora algumas impurezas tais como Al, Fe, B e Si excedam os limites estabelecidos. O concentrado foi então submetido a um ciclo de purificação. O sulfato de berílio purificado foi transformado em óxido e analisado por espectrografia novamente. Os resultados dessas análises são apresentadas na Tabela XIX.

Pode-se verificar que a maioria das impurezas foram reduzidas a níveis recomendados exceto o silício que permanecem acima do nível (obtido = 195 ppm, recomendado = 150 ppml. Embora todos os equipamentos usados fossem cuidadosamente limpos e usassem os reagentes químicos de grau analítico aumentaram os teores de cobre e zinco. Este aumento e a não redução do silício poderia ser atribuído às impurezas presentes nas substâncias químicas usadas no ci-

## TABELA XVIII

CONCENTRAÇÃO DAS PRINCIPAIS IMPUREZAS NO OXIDO DE BERÍLIO  
 ANTES DA PURIFICAÇÃO

ELEMENTO		CONCENTRAÇÃO CONC. (ppm) RECOMEN! • (PP*!} DADA PELA ASTM <sup>(1)</sup>	
ALUMÍNIO	(Al)	400	100
BORO	(B)	> 20	3
CÃDMIO	(Cd)	< 0,4	2
CROMO	(Cr)	17	20
COBALTO	(Co)	N.D. < 2	5
COBRE	(cu)	5	10
FERRO	(Fe)	> 200	50
MAGNÉSIO	(Mg)	37	100
NÍQUEL	CNil	N.D. < 10	10
SILÍCIO	(Si)	> 500	150
SÓDIO	(Na)	< 50	
ZINCO	(Zn)	19,6	

N.D. Não Detectado

TABELA XIX

CONCENTRAÇÕES DAS IMPUREZAS NA AMOSTRA OBTIDA APÓS A ETAPA  
DE PURIFICAÇÃO

ELEMENTO		CONCENTRAÇÃO (ppm)
ALUMÍNIO	CAI)	45
BORO	(B)	2,85
CÁDMIO	(Cd)	< 0,4
CROMO	(Cr)	N.D. < 10
COBALTO	CCo)	N.D. < 2
COBRE	(Cu)	39,5
FERRO	(Fe)	< 5
MAGNÉSIO	(Mg)	< 10
NÍQUEL	(Ni)	N.D. < 10
SILÍCIO	(Si)	195
SÓDIO	(Na)	< 50
ZINCO	(Zn)	22

N.D. Não Detectado

cio de purificação.

Um segundo ciclo de purificação diminuiria o teor de silício, porém aumentaria o das outras impurezas, portanto, foi considerado dispensável um novo ciclo de purificação usando os mesmos reagentes, e é imperativo o uso de reagentes químicos de pureza certificado e controlado para melhorar a pureza do produto.

Calculou-se o valor de EBC total baseados nas impurezas presentes após a purificação fornecidos pela Tabela XIX e o fator EBC pela Tabela XI. Obteve-se um valor de 3,1 ppm para o óxido de berílio analisado. Este valor é menor do que o recomendado pela ASTMP de 9 ppm, podendo então ser este considerado nuclearmente puro.

## VI. CONCLUSÃO

O processo fluoreto mostrou ser um método eficiente para obtenção do berílio a partir do minério berilo. Foram empregados dois agentes fluorizantes, flúor silicato de sódio e fluorferrato de sódio a fim de atacar o berilo e retirar deste o berílio.

Os experimentos usando apenas o primeiro agente fluorizante mais carbonato de sódio mostraram os melhores rendimentos a calcinação de 780°C por 6 horas, com a mistura contendo a proporção de 1 mol de berilo, para 2,3 moles de fluorsilicato de sódio e 0,7 moles de carbonato de sódio.

Não se recomenda tempos longos de calcinação, pela possibilidade de ocorrer a inclusão do berílio na rede cristalina da albita e o berílio modifica-se para a forma não lixiviável, constatado nas experiências com tempo de calcinação de 8 horas.

Substituindo-se parcialmente o flúor silicato de sódio por fluorferrato de sódio, mostrou ser um processo mais eficiente que o anterior, além de usar temperaturas e tempos de calcinação mais baixos, ao redor de 750°C e 2 horas respectivamente. Este processo tem outra vantagem sobre o anterior, que é o de recuperar parte do flúor perdido após a precipitação do hidróxido de berílio, no efluente

precipitando-o novamente na forma de fluorferrato de sódio. Foram feitas substituições de 70 e 60% de fluorferrato por fluorsilicato de sódio e ambos mostraram bons rendimentos.

Através destes estudos constatou-se a interligação entre o tempo e a temperatura de calcinação. Quando aumenta-se o tempo de calcinação pode-se diminuir a temperatura de calcinação e vice-versa. Em virtude da fusão das pastilhas quando a temperatura de calcinação foi de 750QC, recomenda-se temperaturas um pouco inferiores a esta. Para evitar qualquer inclusão do berílio na rede da albita recomenda-se o porcentual de substituição de 70%.

O concentrado obtido nas várias experiências tem uma alta pureza podendo ser usado para fins metalúrgicos, mas para ser usado na área nuclear foi necessário um ciclo de purificação. Desenvolveu-se um processo de precipitação e cristalização para esta finalidade. Diminuiu-se a maioria das impurezas em um ciclo de purificação, todavia os teores de cobre e zinco aumentaram. Este aumento foi atribuído as substâncias químicas usadas no processo de purificação. No entanto, o produto obtido foi adequado para uso nuclear.

Um segundo ciclo de purificação diminuiria os teores das impurezas, porém, este foi considerado dispensável, em vista do uso dos reagentes. Recomenda-se a utilização de reagentes químicos de pureza certificado e controlado para obter o produto de elevada pureza.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- d )  
 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. Standard for nuclear-grade beryllium oxide power. 1977 (ANSI/ASTM/C/708 72a) In: 1980 ANNUAL boock of ASTM standards, part 45: Nuclear - standards, p.389-392.
- <sup>2</sup> ^ANUÁRIO mineral brasileiro, 1980. Brasilia, DNPN, 1980.
- <sup>3</sup> ^BANERJEE, S.; SUNDARAM, A.K.; SHARMA, H.D. Extraction of cations as salts of fatty acids. II. Analytical and chromatographic separation of beryllion from iron and aluminium. Analytica Chim. Acta 10:256, 1954.
- 'BAYALISS, R.K. & DERRY, R. High temperature studies in the extraction of beryllium. J. Appl. Chem. , i6\_:114-21, 1966.
- <sup>5</sup> ^BERYLLIUM minerals-bertrandite now established. Ind. Miner. (London) , 55-63, Jun. 1980 .
- <sup>b</sup> ^BERKAMAN, M.G. & SIMON, S.L. The volatilization of beryllia in water vapor. Argone. III., Argone National Lab., Jul.1948 (ANL-4177) apud MOORE, R.E. Purification of beryllium compounds : a literatura survey. Oak Ridge, Tenn. , Oak Ridge National Lab., Jun. 1960. (ORNL-2938) .
- (7)  
 'BOLOMEY, R.A. & BROIDE, A. The preparation of carrier-free radioberyllium obtained from lithium. Oak Ridge National Lab., Dec. 9, 1948. (ORNL-196) apud MOORE, R.E. Purification of beryllium compounds: a literature survey. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun. 16, 1960. (ORNL-2938).
- is)  
 "BRANCO, P.M. Dicionário de mineralogia. Rio de Janeiro, Sem editor, 1979.

'BUSSY, A.A.B. F. Chi. Med., 4:453, 1928 apud DARWIN, BUDDERY, J.H. Beryllium London, Butterworths, 1960. (Metallurgy of the rarer metals, 7).

(i o)

CAIRO, A.E. & CRESPI, M.B. Purification of beryllium oxide. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceeding of the international conference on... held in Geneva, 8-20, Aug., 1955, v.8. Production tecgnology of the material used for nuclear e-nergy. New York, N.Y. 1955, p.603-8.

' CAMPBELL, A.N.; SUKAWA, A.J.; KOOP, J. The hydrates of beryllium sulfate. J. Am. Chem. Soc. 73:2831, 1951.

(a 2)

CATTRALL, R.W. The extraction of beryllium and alumi-  
num from aqueous sulfate solutions with di (2-ethy  
hexyl) phosphoric acid. Australian J. Chem., 14(1):  
163-6, Feb. 1961.

(J 3)

CATTRALL, R.W. South Australian Dep. of Mines, Report R.D.86, 1958, apud EVEREST; D.A. The Chemistry of beryllium. New York, N.Y., Elsevier, 1964.

(J \*)

CHADWICK, J. Proc. Roy. Soc. A 136; 692,0932 apud DAR-  
WIN. G.E & BUDDERY, J.H. Beryllium London, Butter-  
worths, 1960. (Metallurgy of the rarer metals, 7).

(as)

COMBES, A. Sur la valence du glucinium et la formule de la glucine. Compt rend., 119:1221, 1957 apud MOORE, R.E. Purification of beryllium compounds: a literature survey. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge Na-  
tional Lab., Jun. 1960. (ORNL-2938).

(2 6)

COPAUX, H. C.R.Accd Sei. Paris, 16|:610, 1919 apud DARWIN, G.E. & BUDDERY, J.H. Beryllium, Butter-  
worths, 1960. (Metallurgy of the rarer metals, 7).

(jy)

DARWIN, G.G. & BUDDERY, J.H. Beryllium London, Butter  
worths, 1960, (Metallurgy of the rarer metals, 7).

<sup>(18)</sup> DIAS, J. Perfil analítico do berílio. Rio de Janeiro, DNPM, 1973. (Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral, Boi.5).

<sup>(19)</sup> ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 1.929.014. CLAPLIN, H. 1933 apud DARWIN, G.E & BUDDERY, J.H. Beryllium London, Butterworths, 1960. (Metallurgy of the rarer metals, 7) .

(20)

ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2.209.131. OPATOWSKI, R.A. 1941 apud DARWIN, G.E. & BUDDERY, J.H. Beryllium. London, Butterworths, 1960. (Metallurgy of the rarer metals, 7) .

<sup>(21)</sup> ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2.312.297. KAWECKI, H.C. 1943 apud DARWIN, G.E & BUDDERY, J.H. Beryllium London, Butterworths, 1960. (Metallurgy of the rarer metals, 7) .

(22)

- EVEREST, D.A. Beryllium-9. In: BAILAR, J.C.; EMELÉUS, H.J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A.F. Comprehensive Inorganic chemistry. Oxford, Pergamon, 1973, v.1, p.531-90.

(23)

EVEREST, D.A. The chemistry of beryllium. Amsterdam, Elsevier, 1964.

(24)

FABRONI, S.M. Med, d. Lavoro 24:474, 1933; 25:441, 1934. apud DARWIN, G.E. & BUDDERY, J.H. Beryllium. London, Butterworths, 1960. (Metallurgy of the rarer metals, 7) .

(\* 5)

FRANCO, R.R. Comunicação pessoal.

<sup>(26)</sup> FRANÇA. French Patent 827.315. Beryllium and its compounds. Ap. 25, 1938 apud MOORE, R.E. Purification of beryllium compounds: a literature survey. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun. 16, 1960. (ORNL-2938) .

FULLERTON-BATTEN, R.C. & HAWK, J.A. A review of present and future applications of beryllium. In: ROYAL SOCIETY. Beryllium-4: conference on... London, 4-7 October, 1977. London, 1977. p.49/9-49/21.

d)

GLASSTONE, S. Principles of nuclear reactor engineering. Princeton, N.J., D. Van Nostrand, 1955.

9)

HABER, F. & VAN CORDT, G. Uber Beryllium verbendunger. Z. Anorg. Ohem. 4f:465, 1904 apud MOORE, R.E. Purifications of beryllium compounds: a literature survey. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun 1960. (ORNL.2938).

^HARDY, C.J.; GREENFIELD, B.F.; SCARGILL, D. The solvent-extraction of beryllium from aqueous solutions of mineral acids by alkyl esters of phosphoric acid. J. Chem. Soc. 1:174-82, 1961.

^HAYES, E.T. Progressos recentes na tecnologia do berílio. Metalurgia, 26:767-70, 1970.

"^HONDA, M. Ion exchange resin applied to chemical analysis. VIII. Separation of ions by means of the difference of adsorptive properties according to electric charge. J. Chem. Soc. Japan, .7\_I<sup>18</sup>, 1950 apud Chem. Abstr. 45:5053, 1951.

3)

HUTCHISON, C.A. & MALM, J.G. The volatilization of beryllium oxide in the presence of water. J. Am. Chem. Soc. 2i<sup>1338-9</sup> 1949.

' ^HUTTER, J.C. & PINGARD, L. Production of pure beryllium oxide. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy; proceedings of the international conference.. held in Geneva, 8-20, August 1955, v.8: Production technology of the material used for nuclear energy. New York, N.Y. 1955. 609-13.

(35) HYDE, K.R.; ROBISON, P.L.; WATERMAN, M.J.; WATERS, J.M.  
Structural evidence on the beryl-sodium fluorsilicate  
the reaction. J. Inorg. Nucl. Chem. 1|:237-44, 1966.

(36) KIRK, R. & OTHMER, D. Encyclopedia of chemical techno-  
logy • New York, N.Y. Interscience, 1948. v.2, p.490-  
509.

(37) KIRK, R. & OTHMER, D. Encyclopedia of chemical techono-  
logy. New York, N.Y. Interscience, 1964. v.3, p.450-  
80.

(38) KRAUS, K.A.; NELSON, F. CLOUGH, F.B.; CARLSTON, R.C.  
Anion exchange studies. XVI.Adsorption from lithium  
chloride solutions. J. Am. Chem. Soc. 2 Z : 1 3 9 1 - I 9 5 5 -

(39) LEBEAU, P. Ann. Chim. (Phys), 1|:495, 1899 apud DARWIN,  
G.E & BUDDERY, J.H. Beryllium. London, Butterworths,  
1960. (Metallurgy of the rarer metals, 7).

(40) LEDERER, CM.; HOLLANDER, J.M.; PERLMAN, I. Table of  
Isotopes 6. ed. New York, N.Y., John Wiley & Sons,  
1967.

Ui) LUDEKENS, W.L.W. Ph.D Thesis, London, 1950 apud DARWIN,  
G.E. & BUDDERY, J.H., Beryllium. London. Butter-  
worths, 1960. (Metallurgy of the rarer metals, 7).

r<sup>2</sup>) "LUNDIN, H. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 41:671, 1945  
apud. DARWIN, G.E. & BUDDERY, J.H. Beryllium. London,  
Butterworths, 1960. (Metallurgy of the rarer metals,  
7).

U3) MILLS, G.F. & WHETSEL, H.B. The use of perfluorocarbo-  
xylic acids as separating agents. J. Am. Chem. Soc.,  
22=4690, 1955.

MILTON, G.M. & GRUMMIT, W.E. Ion exchange methods for  
alkaline earth separation. Can. J. Chem. 35\_:541,  
1957.

MOORE, R.E. Purification of beryllium compounds a literature survey. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun. 1960. (ORNL-2938).

<sup>(4b)</sup> NADKARNI, M.N.; VARDE, M.S.; ATHAVALE, V.T. The separation of beryllium from iron, aluminium and titanium by ion exchange, and its application to the analysis of beryl. Analytica Chim. Acta, 11:421, 1957.

U?)

NORTON, F.H. Pure beryllium oxide as a refractory. J. Am. Ceram. Soc., 38:242, 1947.

NOWASSELOWA, A.W. & NOGORSKAYA, N.D. L'équilibre dans le système  $G1(NO_2)_2 - HNO_3 - H_2O$ . Bull. Soc. Chim. Ser.5, 2:967, 1935 apud MOORE, R.E. Purification of beryllium compounds: a Literature survey. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun. 16, 1960 (ORNL-2938).

(.9)

PARSONS, C.L. Equilibrium in the system  $BeO - SO_3 - H_2O$ . J. Am. Chem. Soc., 26:1433, 1904.

tso)

PASCAL, P. Nouveau traite de chimie minérale. Paris, Masson, 1958 Tome IV.

(sa)

RITCEY, G.M. & ASHBROOK, A.W. Solvent extraction-principles and application to process metallurgy. Amsterdam, Elsevier, 1979. part II. (Process metallurgy, 1).

(s2) SANTOS, T.D.S.; HAYDT, H.M.; FREITAS, C.T. Fabricação de fontes de neutrons contituidos por anti-monlò de berilia. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Jul. 1967. (IEA.Pub-146).

(531

SAUTERON, J. Les combustibles nucléaires. Paris, Hermann, 1965. p. 77 e 85.

SIEVERTS, A. & PETZOLD, W. Binare Systeme: Nitrate von Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems -und Wasser. II.  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Z. anörg. ehem. glg, 49, 233, 1933 apud MOORE, R.E. Purification of beryllium compounds: a literature survey. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun. 16 1960. (ORNL-2938).

Css)

SINELNIKOV, K.D., IVANOV, V.E.; AMONENKO, V.M., BURIAKOV, V.D. Refining beryllium and other metals by condensation on heated surfaces. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second... international conference on... held in Geneva, 1-13 September, 1958, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p. 295-301.

C<sub>56</sub>)

SNELL, F.D.; ETTRE, L.S.; HILTON, C.L. Encyclopedia of industrial chemical analysis. New York, N.Y. v. 7 p. 103-141.

1-<sup>1</sup> STEINBACH, J.F. Acetylacetone as an analytical extraction agent. University of Pittsburgh. (Thesis). New York, N.Y. USAEC New York Operations Office, 1953. (NYO-6347).

<sup>(56)</sup> STOKINGER, H.E. Beryllium - its industrial hygiene aspects. New York, N.Y., Academic, 1966.

<sup>(59)</sup> SUNDARAN, A.M. & BANERJEE, S. Extraction of cations as salts of fatty acids: I. Beryllium as butyrata. Analytica Chim. Acta., |:526, 1953.

<sup>60</sup> IVAUQUELIN, L.N. Ann. Chim. (Phys) 2|:155, 170, 259, 1798, 30: 82, 1799. apud DARWIN, G.E. & BUDDERY, J.H. Beryllium. London Butterworths, 1960.

<sup>61</sup> VOGEL, A.I. A text-book of qualitative chemical analysis including semimicro qualitative analysis. 3.ed. London, G. & C. Green and Co, 1945. p.583.

VOROB'EVA, O.I. Zhur Neorg. Khim. 1:516, 1956 apud  
EVEREST, D.A. The chemistry of beryllium. Amsterdam,  
Elsevier, 1964.

ZELIKMAN, A.N.; KREIN, O.E.; SAMSONOV, G.V. Metallurgy  
of rare metals. Jerusalem, Israel Program for Scien  
tific Translation, 1966.

WHITE, D.W. & BURKE, J.E. The metal beryllium. Cleve  
land. Ohio, American Society for metals, 1955.

WTNTERS, R.W. & YNTEMA, L.F. Trans. Am. Electrochem.  
Soc., jy|:205, 1929 apud DARWIN, G.E. & BUDDERY, J.H.  
Beryllium. London. Butterworths, 1960 (Metallurgy  
of the metals, 7).

WÜHLER, F. Pogg. Ann 13:577, 1828 apud DARWIN, G.E. &  
BUDDERY, J.H. Beryllium London, Butterworths, 1960.  
(Metallurgy of the rarer metals, 7).