

REAPROVEITAMENTO DE VALORES NOS EFLUENTES LÍQUIDOS DAS UNIDADES-PILOTO DE URÂNIO E TÓRIO

Elaine Arantes Jardim e Alcídio Abrão
Diretoria de Materiais Nucleares, Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares - IPEN-CNEN/SP.

RESUMO

Apresenta-se um estudo para o reaproveitamento de valores nas soluções efluentes de rejeitos geradas nas unidades de purificação do urânio e de tório em operação no IPEN-CNEN/SP.

Dá-se ênfase ao aproveitamento do ácido nítrico livre e do ácido resultante dos nitratos nas soluções aquosas de refugo da coluna de extração do nitrato de urânio com solventes orgânicos, bem como do reaproveitamento do urânio nelas contido.

Igualmente procura-se aproveitar todo o ácido nítrico livre e o ácido obtido pelo tratamento dos nitratos no efluente aquoso da coluna de extração de tório, bem como a recuperação de tório residual e terras raras.

Estudou-se o reaproveitamento do filtrado de diuranato de amônio nuclearmente puro, o qual se constitui de nitrato de amônio com baixo teor de urânio e virtualmente livre de contaminação de descendentes naturais, especialmente o Rádio-226. Procurou-se adequar este nitrato de amônio para uso como fertilizante.

ABSTRACT

IPEN-CNEN/SP has been very active in refining yellowcake to pure ammonium diuranate which is converted to uranium trioxide, uranium dioxide, uranium tetra- and hexafluoride in a sequential way. The technology of the thorium purification and its conversion to nuclear grade products has been a practice since several years as well. For both elements the major waste to be worked is the raffinate from the solvent extraction column where uranium and thorium are purified via TBP-varsol in pulsed columns,

In this paper the actual processing technology is reviewed with special emphasis on the recovery of valuable products, mainly nitric acid and ammonium nitrate. Distilled nitric acid and the final sulfuric acid as residue are recycled. Ammonium nitrate from the precipitation of uranium diuranate is of good quality, being radioactivity and uranium-free, and recommended to be applied as fertilizer.

In conclusion the main effort is to maximise the recycle and reuse of the abovementioned chemicals.

I. INTRODUÇÃO

O IPEN-CNEN/SP vem trabalhando para o estabelecimento de uma tecnologia própria para urânio desde o final dos anos 50. Já no início dos anos 60 entrava em operação uma unidade piloto para a purificação de urânio /1/. Alguns anos mais tarde iniciavam-se também os trabalhos de pesquisa para a tecnologia de purificação de tório /2/. A matéria prima nos dois casos era proveniente da industrialização das areias monazíticas brasileiras, iniciada ainda pelas Indústrias Químicas Orquima, então uma organização particular. Alguns anos mais tarde o encargo desta industrialização passava para a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e hoje a empresa, com o nome de NUCLEMON, é uma das subsidiárias das Empresas Nucleares Brasileiras S.A. (NUCLEBRÁS).

Os primeiros trabalhos no IPEN iniciaram-se então com um concentrado de urânio na forma de diuranato de sódio (DUS), o qual foi até pouco tempo o único yellowcake disponível no Brasil. O IPEN virtualmente usou todo o concentrado de urânio produzido a partir de monazita, transformando-o em outros produtos de elevada pureza. Atualmente o concentrado de urânio aqui purificado é um diuranato de amônio (DUA) produzido pela NUCLEBRÁS em seu complexo industrial de Poços de Caldas. Este DUA apresenta-se também com ótimas qualidades químicas e de pureza muito boa, dentro das especificações internacionais como yellowcake. Da areia monazítica provém também o concentrado de tório, na forma de um hidróxido impuro, conhecido localmente como Torta-II e também, um produto de melhor qualidade, na forma de oxohidróxido de tório (OCTO). Há dois anos passou o IPEN a transformar uma terceira matéria prima de tório, um sulfato de tório cristalizado, de qualidades químicas e pureza muito boas.

Para qualquer dos dois elementos, os trabalhos de purificação iniciaram-se com a transformação em seus correspondentes nitratos. Dispõe hoje o IPEN de uma unidade de demonstração para a purificação do urânio e uma unidade piloto para a purificação do tório, os dois processos químicos baseados na tecnologia de extração com solvente, usando-se como fase orgânica a mistura fosfato de tri-n-butila (TBP)- diluente este, nos dois casos, é o varsol. A tecnologia é a de colunas pulsadas, com discos perfurados. Tanto na extração do nitrato de urânio como na do nitrato de tório, na primeira coluna, conhecida como coluna de extração, resulta uma fase aquosa contendo as impurezas e algum urânio e tório. Estas soluções são conhecidas como refugado (refinate) e contém ainda virtualmente todo o ácido nítrico inicial, como ácido livre e como nitratos, além de apresentarem radioatividade pela presença de alguns descendentes das famílias naturais do tório e do urânio.

No caso da tecnologia do urânio, um dos produtos intermediários é o diuranato de amônio (DUA) de elevada pureza química, obtido pelo tratamento da solução de nitrato de urânio com amônia. A separação do DUA é feita por filtração. O filtrado é um nitrato de amônio contendo apenas traços de urânio e muito debilmente radioativo.

Este trabalho tem como finalidade principal a adequação e a resolução final para o reaproveitamento dos constituintes de valor contidos nos refugados e no filtrado de DUA e a deposição segura de resíduos radioativos.

II. O PROCESSO ATUAL DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO

Atualmente a unidade de demonstração de purificação de concentrado de urânio até elevado grau de pureza química tem suas operações iniciadas com o recebimento do yellowcake e terminadas com a produção do trióxido de urânio. As principais operações são:

1. recebimento, pesagem, amostragem e análise do concentrado;

2. dissolução e digestão do concentrado com ácido nítrico, a quente;
3. filtração e acerto da concentração de urânio e da acidez do nitrato de urânio;
4. purificação por extração com TBP-varsol em colunas pulsadas;
5. precipitação do urânio como diuranato de amônio (DUA)
6. filtração e secagem do DUA, seguida de calcinação a UO_3 .

Assim, na primeira fase do ciclo do combustível, da purificação do concentrado de urânio até a produção do trióxido, resultam três rejeitos. O primeiro é sólido e constituído pela torta residual gerada durante a digestão ácida. Este resíduo contém principalmente silício na forma de SiO_2 desidratado e algum material insolúvel. Esta torta, após lavagem com água para a eliminação do urânio e do ácido nítrico, não constitui problema, sendo seu teor de urânio muito baixo (menor que 0,05%) e seu nível de radioatividade também baixo, sendo a principal contribuição o tório-234 (24,1 d de meia vida), um descendente do urânio-238.

O segundo rejeito, considerado o mais sério, quer do ponto de vista econômico quer do ponto de vista ambiental, é o refugado da coluna de extração. Este rejeito contém algum urânio, todas as impurezas originalmente contidas no concentrado de urânio, entre elas ferro, sódio, amônio, terras raras e tório, cloreto, sulfato, fosfato e algum silício residual. O urânio aparece especialmente no início da operação da coluna de extração, quando o sistema de extração não atingiu ainda o equilíbrio e no momento em que se interrompem as operações de extração. Este refugado contém ainda virtualmente todos os descendentes da família natural do urânio, especialmente o primeiro descendente do ^{238}U , ou seja, o ^{234}Th .

No momento, enquanto não se tem o estudo completado para o reaproveitamento do ácido nítrico e do urânio, bem como o fluxograma para confinamento e deposição segura deste refugado, ele vem sendo tratado de maneira global. Isto significa que todo o refugado é tratado com hidróxido de sódio, precipitando-se as impurezas e o urânio, com prejuízo do ácido nítrico, o qual é depositado agora na forma de nitrato de sódio. Esta situação será completamente revertida quando o fluxograma de aproveitamento do ácido nítrico e do urânio estiver pronto.

O terceiro rejeito é líquido e se constitui no filtrado do diuranato de amônio e sua composição é virtualmente só nitrato de amônio com leve contaminação de urânio (menor que 20 mg U/L). Neste não se encontraram outros descendentes do urânio, pois estes ficam no rejeito (refugado) da coluna de extração. A preocupação maior é o rádio-226, não detectado no filtrado do DUA, o que significa segurança no seu uso como fertilizante.

III. PURIFICAÇÃO DE TÓRIO

A unidade de purificação de tório opera com o mesmo princípio da unidade de purificação de urânio, isto é, sistema nítrico e extração com TBP-diluyente. Aqui também o diluyente é varsol e a concentração do TBP é de 45% (v/v). Esta unidade trabalha também com colunas pulsadas, sendo a primeira uma coluna composta /3/, fazendo as operações de extração e de lavagem; a segunda coluna faz a reversão do tório como nitrato. O refugado da primeira coluna contém principalmente o ácido nítrico em excesso, nitrato de tório não extraído e, principalmente, as terras raras que acompanham o tório. Este refugado está sendo trabalhado para o reaproveitamento do tório e das terras raras. Ele deve ser condicionado para ser submetido a nova extração com TBP-varsol. No momento há duas opções, enquanto não se tem o estudo definitivamente terminado. Na primeira o refugado é evaporado, com condensação do ácido nítrico para reaproveitamento, sendo o material con-

centrado por evaporação estocado para uso posterior. Na segunda opção o refugado é tratado com hidróxido de sódio e os hidróxidos de tório e terras raras armazenados, para posterior redissolução com ácido nítrico e reacerto para nova extração.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. Equipamento

Roto-evaporador modelo IKA, Janke & Kunkel, GmbH & Co.-Kg.

IV.2. Determinação da Concentração Total de Nitrato /6/

Coluna de vidro de 10 mm diâmetro, contendo 10 mL resina Dowex 50WX12 totalmente na forma H⁺. Pipetam-se 5 mL de refugado e diluem-se a 20 mL com água, percolando-se na resina e recolhendo-se o efluente diretamente em balão volumétrica de 100 mL. Lava-se a coluna até eliminação completa do ácido liberado e completa-se o volume. Titula-se uma alíquota do efluente com NaOH padronizado.

O ácido titulado corresponde à soma do ácido nítrico livre e dos nitratos.

IV.3. Determinação complexométrica de Tório

O método baseia-se na complexação do tório com ácido etileno diamino-tetraacético (EDTA) a pH 8,2, usando-se indicador misto de alizarina vermelha e azul de metileno /4/.

IV.4. Determinação voltamétrica de Urânio

Pipetam-se 10 mL da solução de urânio e extrai-se com TBP/éter de petróleo para separar o urânio das impurezas. Reverte-se o urânio com carbonato de sódio, neutraliza-se a solução com ácido sulfúrico, adiciona-se hidroxilamina para redução ferro-III e registra-se o voltamograma /5/.

IV.5. Recuperação do Ácido Nítrico

IV.5.1. Tabela 1.

Composição da Solução de Alimentação da Coluna de Extração de Urânio.

Nitrato de urânio (U g/L)	270 a 286
HNO ₃ livre (M)	0,7 a 1,5
Nitrato total (NO ₃ ⁻ , M)	4,7 a 5,0
Densidade (g/cm ³)	1,470 - 1,480

IV.5.2. Tabela 2.

Composição da Solução de Rejeito (Refugado) após a Extração do Urânio.

Nitrato de urânio (U g/l)	0,04 a 2,00
HNO ₃ livre (M)	0,60 a 1,40
Nitrato total (NO ₃ ⁻ , M)	3,0 a 3,5
Densidade (g/cm ³)	1,105 a 1,110

IV.5.3. Modelo A de destilação

Neste modelo faz-se a destilação após a adição de ácido sulfúrico concentrado ao refugado. Na tabela 3 está a evolução da destilação, procurando-se recuperar inicialmente a água (solução diluída de ácido nítrico) e em seguida obter o ácido nítrico de maior concentração possível.

Tabela 3 - Modelo A de destilação

Fração	Vol. (mL)	Temp. (°C)	Tempo (min)	HNO ₃ recuperado		
				Conc. (M)	nº mols	
1	50	133	5	0,12	0,006	
2	50	125	8	0,09	0,004	
3	100	117	15	0,11	0,011	
4	100	115	30	0,21	0,021	
5	61	696	15	0,39	0,024	
6	100	179	15	1,67	0,167	
7	91	191	8	4,34	0,395	
8	107	200	16	5,67	0,607	
9	37	230	55	0,76	0,028	
10*	81	200	20	0,07	0,006	
						1,269

Volume inicial: 500 mL refugado

H₂SO₄: 100 mL, adicionados antes da destilação

* após adição de 100 mL água

Ácido total recuperado: 2,54 mols/L refugado

Teste de nitrato no resíduo sulfúrico: < 100 mg/L

IV.5.4. Modelo B de destilação

Neste modelo faz-se a destilação como no modelo A, porém recolhendo-se apenas duas frações. No experimento da tabela 4 tem-se os dados.

Tabela 4 - Modelo B de destilação

Fração	Vol. (mL)	Temp. (°C)	Tempo (min)	HNO ₃ recuperado		
				Conc. (M)	nº mols	
1	113	179	15	0,45	0,051	
2	380	230	45	3,28	1,245	
						1,296

500 mL refugado + 100 mL H₂SO₄

IV.5.5. Modelo C de destilação

Neste modelo faz-se a destilação do ácido diluído sem a adição de ácido sulfúrico, o qual é adicionado após recolher a primeira fração. Um exemplo deste modelo está na tabela 5.

Tabela 5 - Modelo C de destilação

Fração	Vol. (mL)	Temp. (°C)	Tempo (Min.)	HNO ₃ recuperado	
				Conc. (M)	nº mols
1	250	98-125	60	0,2	0,05
2	74	147	60	10,7	0,79
					0,84

350 mL refogado
 50 mL H₂SO₄ adicionados após a primeira fração
 Ácido nítrico total recuperado: 2,4 mols/L refogado
 Resíduo sulfúrico totalmente isento de nitrato
 Massa residual de sulfatos: 137 g, removidos com 30 mL água

Estes resultados para o modelo C foram confirmados pelo experimento da Tabela 6.

Tabela 6 - Modelo C de destilação

Fração	Vol. (mL)	Temp. (°C)	Tempo (Min.)	HNO ₃ recuperado	
				Conc. (M)	nº mols
1	385	120	70	0,17	0,07
2	118	120	125-140	11,87	1,40
					1,47

500 mL refogado
 50 mL H₂SO₄ adicionados após a primeira fração
 Ácido nítrico total recuperado: 2,94 mols/L refogado
 Resíduo sulfúrico isento de nitrato
 massa residual de sulfatos: 138 g, removidos com 70 mL água, dando vol. final de 100 mL, dos quais 50 mL sólidos e 50 mL solução. Nesta há 3 g U/L correspondendo a 0,30 g U/L no refogado.

IV.5.6. Resíduo sulfúrico

Este resíduo aparece após a destilação com ácido sulfúrico e pode ser removido com água, podendo-se adicionar apenas o suficiente para redissolver seletivamente o sulfato de urânio ou então dissolvê-lo quase totalmente e reciclá-lo à usina de concentrado de urânio para lixiviar o minério.

A massa do resíduo sulfúrico (276 g) corresponde, portanto, a um litro de refogado ou a 270 g de urânio purificado, i.e., uma relação mássica de U: resíduo sulfúrico de 1:1.

IV.6. Unidade Piloto de Purificação de Tório

Esta unidade trabalha com sistema químico parecido ao da purificação de urânio, fazendo-se a extração seletiva do nitrato de tório com uma fase orgânica constituída por TBP-varsol. A principal diferença é a coluna de extração composta, na qual se fazem sequencialmente as operações de extração e de lavagem.

A solução de alimentação tem a composição indicada na tabela 7, além de conter, em menor concentração, impurezas como ferro, titânio, zircônio e urânio.

Tabela 7 - Composição da solução de Alimentação de Tório

Nitrato de Tório (Th, g/L)	300
HNO ₃ livre (M)	0,8 a 1,2
Nitrato total (NO ₃ , M)	8 a 9
Densidade (g/cm ³)	1,450 - 1,700

IV.7. Reaproveitamento de Valores na Solução Residual de Tório

Trata-se da solução residual (refugado) da coluna de extração de nitrato de tório com TBP-varsol. A composição típica deste rejeito está na tabela 8.

Tabela 8 - Composição do Refugado de Tório

Nitrato de tório e de terras raras (R ₂ O ₃ , g/L) ..	5 a 10
Ácido Nítrico livre (M)	0,3 a 1,0
Nitrato total (NO ₃ , M)	3 a 3,5
Densidade (g/cm ³)	1,120 - 1,144
Outros componentes: nitratos de sódio, ferro, titânio, zircônio e urânio.	

Radioatividade. A solução é radioativa, contendo os descendentes naturais da família do tório, Rádio-228 (mesotório, 6,7 anos) é o contribuinte mais preocupante.

Como para o urânio o objetivo aqui também é recuperar todo o ácido nítrico livre, converter todos os outros nitratos em ácido nítrico pela adição de ácido sulfúrico, reaproveitar o tório residual e as terras raras e confinar o resíduo último, radioativo pela presença do próprio tório e de seus descendentes, de maneira segura.

IV.8. Modelo de Destilação

Aproveitando-se agora da experiência adquirida com os estudos de recuperação do ácido nítrico no refugado de urânio o modelo mais conveniente é destilar uma fração maior, com muito pouco ácido nela contido, a qual poderá ser usada como água de alta pureza no processo e a destilação de uma segunda fração contendo o ácido nítrico. Esta é obtida após a adição suficiente de ácido sulfúrico. O resíduo final, sólido, na forma de sulfatos de tório, terras raras, sódio e outras impurezas, pode ser retirado com auxílio de pouca água, embalado e armazenado (dependendo da decisão de se aproveitar mais tarde o tório e as terras raras) ou então depósito definitivamente em sítio especial.

Os resultados de um experimento modelo acham-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Destilação de Ácido Nítrico no Refugado de Tório

Fração	Vol. (mL)	Temp. (°C)	Tempo (Min)	HNO ₃ recuperado		Resíduo	
				Conc. (M)	nº mols	Vol. (mL)	massa (S)
1	350	25-118	120	0,037	0,13	50	114
2	145	130-133	120	9,35	<u>1,36</u>	-	-
					1,49		

Água para retirar o resíduo: 70 mL. Volume sólidos + solução = 120 mL, volume do resíduo sólido: 50 mL

IV.9. Reaproveitamento do Filtrado do Diuranato de Amônio

O filtrado do diuranato de amônio representa uma solução de nitrato de amônio de elevada pureza, contendo uma concentração de urânio muito baixa e virtualmente sem outros contaminantes radioativos, especialmente rádio. Este radioisótopo está abaixo de 1 pCi/L tendo sido removido durante a extração do urânio para a produção do yellowcake.

Estuda-se o uso deste efluente como fertilizante. Na tabela 10 está a sua composição.

Tabela 10 - Composição do Filtrado de Diuranato de Amônio

Nitrato de Amônio (g/L)	67 a 70
Alcalinidade (M)	0,017
Densidade (g/cm ³ , 28°C)	1,023
Urânio (mg/L)	2 a 10
Rádio-226 (pCi)	1

A destilação deste efluente, até a temperatura de 130°C, resultou num volume de 960 mL de destilado por litro de filtrado. O resíduo, após cristalizar, tem massa de 67,6 g por litro de filtrado.

CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

O refugado das colunas de extração, no caso do urânio e no caso do tório, é o principal rejeito a ser considerado e reciclado. Após o tratamento com ácido sulfúrico para destilação do ácido nítrico, o refugado do urânio, agora na forma de sulfatos, poderá retornar à lixiviação do minério de urânio. Esta recomendação ainda não está em prática mas deverá ser a resolução adotada, com a qual não haverá resíduos a serem depositados.

O IPEN-CNEN/SP vem trabalhando ativamente, em escala laboratorial, para desenvolver o processo químico para a deposição de rejeitos na primeira parte do ciclo do combustível. Exige-se cada vez mais um melhor gerenciamento para reduzir sua produção, diminuir a quantidade de resíduo a ser depositado e tornar máxima a reciclagem e reuso de materiais e reagentes, como é o caso típico do ácido nítrico. Esta iniciativa deverá ser transferida para as unidades piloto e mais tarde para as unidades industriais.

Da purificação do concentrado de urânio até a produção de UO₃ o refugado de maior importância é o da coluna de extração, no qual deverá ser recuperado todo o ácido nítrico livre e transformados os nitratos em ácido nítrico com o uso de ácido sulfúrico. Este resíduo sulfúrico deverá ser reciclado e usado diretamente na lixiviação do minério de urânio. Com este processo fica virtualmente eliminado o resíduo da coluna de extração de urânio.

Demonstrou-se que a recuperação do ácido nítrico no refugado é virtualmente completa, podendo-se recuperar 185 gramas de ácido nítrico na concentração de 10 a 11M por litro de refugado às custas de 50 mL de ácido sulfúrico conc. (90 g H₂SO₄). O consumo otimizado de ácido é de um litro H₂SO₄ conc. para 10 litros de refugados.

O segundo rejeito líquido proveniente da purificação do urânio é o filtrado do diuranato de amônio, o qual não apresenta maiores dificuldades. O nível de radioatividade é muito baixo e a concentração de urânio também, permitindo seja o mesmo usado para fins agrícolas, como fertilizantes, dependendo apenas de uma concentração por evaporação para se atingir uma concentração de aproximadamente 200 g NH₄NO₃/L ou então cristalizá-lo. Neste rejeito a preocupação maior seria a presença de rádio-226 (1600 a), mas praticamente este radioisótopo natural está

ausente, tendo sido removido durante o tratamento da lixívia sulfúrica para a obtenção de concentrado na forma de diuranato de amônio, i.e., o rádio é confinado na própria usina de produção do concentrado. No filtrado do diuranato de amônio nuclearmente puro, obtido após a purificação do urânio por extração com solventes, a atividade específica é menor que 1 pCi/L. Este valor permite o uso deste rejeito com toda a segurança. O uso econômico deste rejeito é altamente recomendável, sendo sua produção estimada em 700 gramas para cada quilo de urânio purificado.

O rejeito da coluna de extração de tório contém ácido nítrico livre, nitratos alcalinos e nitrato de tório. Procura-se aqui, como no caso do urânio, aproveitar todo o ácido livre e transformar os nitratos em ácido livre e também reciclar o tório residual e reaproveitar as terras raras que se concentram neste refugo. No momento, embora os primeiros ensaios de laboratório estimulem a introdução desta tecnologia para a recuperação econômica dos valores, o rejeito de tório está sendo alcalinizado com hidróxido de sódio e os hidróxidos de tório e terras raras armazenados para futuro aproveitamento, com prejuízo do ácido nítrico nele contido.

Em resumo, o IPEN-CNEN/SP vem trabalhando com a filosofia, em todos os processos envolvendo urânio e tório, de tratar os efluentes radioativos gerenciados dentro dos requisitos mais rígidos e procurando manter a exposição à radiação em níveis tão baixos quanto razoavelmente possíveis. O programa de laboratório para estes experimentos tem sido tão bem sucedido que se espera em futuro próximo todos os rejeitos líquidos sejam tratados convenientemente para a recuperação econômica de seus valores, especialmente ácido nítrico livre e os nitratos, estes convertidos também em ácido nítrico livre, bem como devolver os resíduos de urânio na forma de sulfatos e ácido sulfúrico para o reaproveitamento na mina. Este último rejeito é reciclado para o tratamento de minério no próprio local de produção do yellowcake.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Lima, F.W. e A.Abrão - Produção de Compostos de Urânio Atomicamente Puros no IEA. IEA, S.Paulo, 1961 (Publicação IEA 42).
- [2] Álvaro Ikuta - Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear. Estudo do sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-TBP-Varsol}$. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP, S.Paulo, Junho de 1976.
- [3] Kromek, I. Bekefi e Álvaro Ikuta - Contribuição Técnica para Projeto e Operação de Colunas Pulsadas - S.Paulo, IEA, Julho 1976 (Informação IEA-50).
- [4] Rogers, D.R. and W.B. Brown - Indirect determination of thorium with ethylenedinitrilo-tetraacetic acid. In: Anal. Chem., 35 (09):1261, 1963.
- [5] Fátima M.S. Carvalho e Alcídio Abrão - Determinação de microquantidade de urânio em tório por polarografia de gota pendente. In: Anais Assoc. Bras. Quim. 33 (1-4) 37-41, 1982.
- [6] M.A.F. Pires, L.T. Atalla e A.Abrão - Separação de nitrato em compostos de urânio por troca iônica, sua determinação espectrofotométrica e por cromatografia de íons. IPEN, 1985 (Publ. IPEN-90).