



PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE URÂNIO ATÔMICAMENTE PÚROS NO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

- I — PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS
- II — OPERAÇÃO DA USINA PILOTO
- III — RESULTADOS ANALÍTICOS E QUALIDADE DO PRODUTO

FAUSTO W. LIMA e ALCÍDIO ABRÃO

Publicação I E A — N.º **42**
abril — 1961



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

PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE URÂNIO ATOMICAMENTE PUROS

NO

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Fausto W. Lima e Alcídio Abrão

PARTE I

PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS

PARTE II

OPERAÇÃO DA USINA PILOTO

PARTE III

RESULTADOS ANALÍTICOS E QUALIDADE DO PRODUTO

Publicação IEA nº 42
Abril 1961

Trabalho Apresentado no Terceiro Simpósio
Inter-Americano de Aplicações Pacíficas -
de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, -
julho, 1960.

CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS

Presidente: Almirante Otacilio Cunha

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: Prof. Antônio de Barros de Ulhôa Cintra

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

Presidente: Prof. Marcello Damy de Souza Santos

INSTITUTO DE ENERGIA ATOMICA

Diretor-Interino: Prof. L. Cintra do Prado

Conselho Técnico Científico:

Prof. Bernardo Geisel } pelo C.N.Pq
Ruy Ribeiro Franco }

Francisco J. H. Maffei } pela U.S.P.
J. Moura Gonçalves }

Divisões Científicas:

Física Nuclear- Chefe: Prof. M.D. Souza Santos

Física de Reatores- Chefe: Prof. P. Saraiva
de Toledo

Radioquímica - Chefe: Prof. Fausto W. Lima

Radiobiologia - Chefe: Prof. R.R. Pieroni

Engenharia Nuclear- Chefe: Prof. L.C. Prado

INDICE

PARTE I - -PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO DOS METODOS-

I	Histórico	1
II	Introdução	4
III	Trabalhos preliminares	7
IV	Experiências de purificação usando-se os radioisótopos dos elementos-impurezas	10
IV.1	Radioisótopos usados para as experiências de purificação	11
IV.2	Resultados experimentais	14
IV.3	Determinação do fator de descontaminação das terras raras nas colunas iônicas	18
V	Esquema do método de purificação	23
VI	Precipitação do diuranato de amônio (DUA)	23
VI.1	Modo operatório da precipitação do DUA	28
VII	Discussão e conclusões	28

PARTE II - -OPERAÇÃO DA USINA PILOTO-

VIII	Introdução	33
IX	Matéria prima	35
X	Materiais de construção	37
XI	Linha de produção	40
XII	Precipitação e filtração do DUA	45
XIII	Análises de controle para as operações da Usina	46
XIV	Drogas químicas usadas	47
XV	Consumo de drogas químicas	48
XVI	Discussão e conclusões	49

PARTE III - -RESULTADOS ANALÍTICOS E QUALIDADE DO PRODUTO

XVII	Introdução	53
XVIII	Equivalente em boro	54
XIX	Resultados analíticos do DUA produzido na Usina Pilôto	58
XX	Determinação do "equivalente em boro" para o urânio produzido na Usina Pilôto	60
XXI	Discussão	63

AGRADECIMENTOS

Desejamos consignar nossos agradecimentos ao Conselho Nacional de Pesquisas e à Comissão Nacional de Energia Nuclear pelas valiosas contribuições que permitiram a instalação e operação da Usina Pilôto; ao Prof. Marcello Damy de Souza Santos, pelo entusiasmo com que acompanhou nossos trabalhos e pelo apôio que nos deu, como Diretor do IEA, para o desenvolvimento dos mesmos; ao Prof. L. C. Prado, atual Diretor do Instituto, pelas discussões relativas ao trabalho e pela sua atuação para a apresentação dêste no 3º Simpósio Inter-Americano de Aplicações Pacíficas da Energia Nuclear; ao Prof. Paulo Saraiva de Toledo, Chefe da Divisão de Física de Reatores e ao Engº Azor C. Penteado, Chefe do Grupo de Operação do Reator, pela irradiação de amostras que foram utilizadas; à Fundação Rockefeller pela doação de equipamento de contagem e em particular ao Dr. Harry M. Miller Jr., daquela Fundação, pelo inestimável apôio que tem dado a um de nós (F.W.L.) desde há longos anos; ao Sr. Pedro Leão Barcellos Leite, do Corpo Científico do IEA, que participou do projeto de construção da Usina Pilôto e supervisionou a construção da mesma; ao Sr. José Ferreira, Chefe da Oficina Mecânica, e seus colaboradores, em particular ao Sr. Gilberto David, pela colaboração nas construção da Usina e no seu atual funcionamento; ao Engº Roberto Amaral e ao Sr. Takeshi Hioki pelo projeto e instalação da parte elétrica da Usina e ao Sr. Hioki também pelos cuidadosos desenhos desta publicação; à firma Elclor pela doação da canalização de plástico e pelos serviços de instalação desta canalização; ao Dr. Paulo Krumholz pela doação de compostos de terras raras, em particular óxido de európio, para os estudos mencionados na Part I; ao Dr. C. J. Rodden, Diretor do New Brunswick Laboratory, da USAEC, pela colaboração que nos deu efetuando parte das análises durante êste estudo; a Dna. Constância Pagano e Dna. Ursula Pfeiffer pelas determinações dos fatores de descontaminação em estudos sistemáticos e mais gerais do assunto, os quais estão para ser relatados em outras publicações.

Supervisiona a Usina, presentemente, o Engenheiro Milton Caetano Ferreroni e são Operadores os Srs. José Gurfinkel, Domingos Alves Cardoso e Alexandre A. Macor. As análises e determinações de laboratório são conduzidas pelos Srs. Angelo O. Butti e Paulo Pellegrino.

PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE URÂNIO ATOMICAMENTE PUROS
NO
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA*

Fausto W. Lima e Alcídio Abrão

PARTE I

PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO DOS METODOS

I-HISTÓRICO

Após o início do funcionamento rotineiro do Reator do Instituto de Energia Atômica, em 1957, e estando terminadas as experiências relativas ao tratamento de água para uso em instalações nucleares (1), iniciou a Divisão de Radioquímica do Instituto o estudo de uma série de problemas correlacionados, principalmente, com o reprocessamento de elementos combustíveis. Constituíram-se êstes estudos no desenvolvimento de técnicas de trabalho relativas às separações químicas de urânio e produtos de fissão, tório-232 e urânio-233, urânio-238 e plutônio-239, continuando a linha de trabalho iniciada por um de nós em 1956, (7).

A finalidade principal dêsses estudos era a de treinamento e formação de pesquisadores para virem a constituir um grupo de radioquímicos que então pudessem levar a cabo os problemas que fôsem atribuídos, à Divisão, pelo Instituto de Energia Atômica. Nessa ordem de idéias foram executados trabalhos que diziam respeito, principalmente, à separação de produtos de fissão (2) e (3), separação de materiais físséis (4) e análise de componentes, em concentrações muito baixas, em vários materiais (5) e (6).

*Trabalho apresentado no Terceiro Simpósio Inter-Americano de Aplicações Pacíficas da Energia Nuclear, Rio de Janeiro, julho de 1960.

2.

Em Setembro de 1959 dirigiu-se a Diretoria do Instituto de Energia Atômica à Chefia da Divisão de Radioquímica, consultando-a sobre a possibilidade de a Divisão iniciar estudos relativos à produção de compostos de urânio atômicamente puros e de ampliá-los, numa fase posterior, para a construção de uma Usina Pilôto que estudaria o processo, ou processos, sob o ponto de vista industrial.

Dois métodos em particular tinha a Divisão que considerar para início dos trabalhos em questão: ou resinas iônicas ou extração por solventes.

Várias foram as razões que nos levaram a optar pelo primeiro método, isto é, as resinas iônicas. Já era de nosso conhecimento que os métodos de extração por solventes vinham sendo estudados, por indústria particular, para o caso de terras e de tório, e portanto seria uma duplicação de esforços o dedicar-se a estes mesmos métodos. A nossa experiência com resinas era já bastante grande datando do mesmo de 1956 (7). Os estudos levados a efeito quando do treinamento para a formação do grupo de radioquímicos do IEA, conforme mencionado antes, tinham, em sua grande maioria, sido executados desenvolvendo-se as técnicas de resinas iônicas.

Uma instalação para trabalho com resinas pode ser feita de modo bastante mais simples, e com menor empate de capital, do que uma instalação para extração com solventes. Esta última exige equipamento de alta precisão mecânica, como por exemplo colunas pulsantes, praticamente todo êle de aço inoxidável. Isto evidentemente encareceria a instalação, além de exigir um tempo muito mais longo para a montagem, do que a instalação de resinas, para a mesma mão de obra.

Um levantamento prévio das possibilidades de fornecimento, pelo Parque Industrial de São Paulo, de materiais de construção, mostrou que no caso da instalação com resinas em que, praticamente, todos os componentes podem ser de materiais plásticos, seria extremamente fácil a aquisição desses componentes lançando mão daquele Parque Industrial.

Dever-se-ia ainda, no ataque ao problema, procurar-se uma solução que fôsse a mais versátil possível. O método a ser escolhido deveria ser tal que permitisse a produção não apenas de diuranato de amônio* que seria usado posteriormente para a produção do dióxido de urânio, mas também a produção de material que se prestasse à produção de urânio metálico, pelos metalurgistas, por redução com magnésio ou cálcio. Dever-se-ia considerar também a possibilidade de produção de material que pudesse ser facilmente transformado em hexafluoreto de urânio o qual serviria para os estudos de separação dos isótopos de urânio.

A solução adotada, é descrita no presente trabalho, permite que se obtenha não apenas o diuranato de amônio, atualmente em produção, mas também, com pequenas modificações no esquema inicial, fluoreto de uranila e tetrafluoreto de urânio. Este último composto de urânio é o necessário para a redução a urânio metálico, por calcio-termia ou magnesioterma, bem como pode ser usado como ponto de partida para a produção de hexafluoreto de urânio.

Estes dois últimos aspectos do problema ficariam bastante prejudicados se se adotasse a técnica de extração por solventes em virtude de não ser possível a redução direta do urânio de valência VI, no nitrato de uranila, que é o produto que se obtém quando se trabalha por extração com solventes, a urânio de valência IV para se formar o tetrafluoreto de urânio. É necessário primeiramente a conversão do nitrato de uranila a sulfato ou clorêto (20) ou então a transformação térmica do nitrato a óxido que seria atacado com ácido fluorídrico.

Orientados pelas considerações expostas, a saber: (a) o processo de extração por solventes já vinha sendo examinado, na época, por indústria particular, para o caso de tório e terras raras; (b) a possibilidade de produção contemporânea de diuranato de amônio e de tetrafluoreto de urânio este, quando se fizesse necessário, com

*Diuranato de amônio é, algumas vezes, abreviado como DUA, neste trabalho; diuranato de sódio como DUS.

4.

uma pequena ampliação no processo; (c) a possibilidade de obtenção de compostos de uranila que permitissem a redução direta do urânio do grau de valência VI ao grau de valência IV; (d) a simplicidade da instalação de resinas quando comparada com a de solventes, decidiram os autores do presente trabalho pela técnica das resinas iônicas e assim tirar o máximo proveito da experiência acumulada desde o início do funcionamento do Reator, em 1957, e anteriormente (7).

II-INTRODUÇÃO

O uso de resinas iônicas para separação e concentração de urânio, imediatamente após a solubilização dos minérios uraníferos correspondentes, é já bastante divulgado. Em geral usam-se resinas aniônicas as quais são postas em contato com as soluções sulfúricas decorrentes do ataque ácido ao minério uranífero, ou com as soluções de carbonatos quando o ataque ao minério é alcalino. Os complexos negativos correspondentes contendo o grupamento uranila ligado a grupamentos sulfatos ou carbonatos, quando em contato com a resina aniônica, são absorvidos pela mesma ao passo que os ions positivos não o são. Efectua-se assim uma purificação do urânio relativamente aos elementos de carácter catiônico. Os elementos químicos que acompanham o urânio na rocha original, e que possam se apresentar na forma aniônica, serão também concentrados, em maior ou menor quantidade, pela resina que concentra o urânio. Fosfatos, silicatos, vanadatos, arseniados e arsenitos, clorêtos, molibdatos, boratos, cromatos, são formas aniônicas que concentram os respectivos elementos, juntamente com o urânio. Além disso, elementos metálicos tais como ferro e tório formam complexos negativos com os anions sulfato resultando daí numa concentração daqueles dois elementos juntamente com o urânio.

Estes dois elementos, tório e ferro, constituem problemas bastante sérios no que diz respeito à possibilidade de separação dos mesmos do urânio, quando se usa a técnica de resinas iônicas. Isto porque ambos formam complexos aniônicos com os mesmos

grupamentos que em geral são usados para a formação de complexos também aniônicos com o urânio e dessa maneira concentram-se com este elemento nas resinas aniônicas. Por outro lado, não é possível separá-los por meio de resinas catiônicas pois que ambos também se concentram na resina como cations juntamente com o urânio na forma de cation uranila.

O processo de purificação com o uso dos dois tipos de resinas, catiônico e aniônico, sofre sérios inconvenientes gerais. A capacidade de absorção das resinas aniônicas é bastante inferior à capacidade de absorção das catiônicas. Resulta daí, num processo desenvolvido à base das duas resinas, ser necessário o dôbro da quantidade de resina aniônica quando comparada com a quantidade de resina catiônica. Além do mais as resinas aniônicas são bastante instáveis, perdendo gradualmente a sua capacidade de absorção muito mais rapidamente que as catiônicas; como consequência é necessário uma reposição das mesmas antes que as catiônicas apresentem qualquer indicação de perda de capacidade. Além disso as resinas aniônicas são muito mais caras, por unidade de peso, que as catiônicas.

O desenvolvimento de um processo que permitisse o uso de apenas a resina catiônica e com isso tirar-se o máximo proveito das várias vantagens do trabalho com resinas sem as desvantagens sérias, e já mencionadas, que as resinas aniônicas introduzem, seria bastante útil. As vantagens de tal processo seriam: (a) u'a mesma instalação teria sua capacidade duplicada com a substituição da resina aniônica por outra catiônica; (b) o preço da instalação no que diz respeito ao empate de capital em resinas, seria reduzido em mais da metade; (c) a vida da instalação seria mais longa em virtude da resina catiônica não perder praticamente, a sua eficiência, o que não acontece com a aniônica; (d) o consumo de drogas químicas seria altamente reduzido em virtude da desnecessidade do uso de drogas para as várias operações de funcionamento da resina aniônica; em particular o consumo de ácido nítrico seria menor, desde que a eluição da resina aniônica é feita com este ácido; (e) as operações seriam extremamente simplificadas pois que as que se executam com as resinas aniônicas ficam eliminadas e substituídas pelas mesmas que já têm que ser

6.

executadas com a catiônica; isto, evidentemente, é uma grande vantagem sob o ponto de vista operacional reduzindo o número de recipientes para trabalho e o volume de líquidos a serem manuseados.

Tal processo poderia ser desenvolvido se fôsse possível colocar as impurezas, com caráter catiônico, que acompanham o urânio na matéria prima, numa forma aniônica ao mesmo tempo em que se conservasse o urânio na forma catiônica, como cation uranila, por exemplo, Dessa maneira apenas o cation uranila seria absorvido pela resina catiônica; as impurezas aniônicas que já se apresentassem na matéria prima como tais e aquelas que, embora normalmente catiônicas, fôssem tornadas aniônicas por algum artifício, passariam através da resina catiônica sem serem absorvidas, sendo então separadas do urânio. Evidentemente, a substância a ser escolhida como agente formador de anions para as impurezas de caráter metálico, deveria formar anions com o maior número possível desses elementos metálicos, sem, por outro lado, tirar do urânio ou do cation uranila esse caráter catiônico. O anion fluoreto, entre outros, pode eventualmente ser usado com a finalidade que se discute no momento, pois o mesmo forma com vários metais grupamentos com caráter aniônico. Por outro lado, entretanto, o ion fluoreto, dependendo da concentração em que esteja, pode complexar de maneira apreciável também o urânio, prejudicando assim a sua absorção pela resina.

O agente complexante que poderia solucionar o problema seria o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA), - em virtude de formar complexos negativos com a maioria dos metais, ou pelo menos complexos sem carga iônica como no caso do tório, e, ao mesmo tempo, não formar complexo com o cation uranila deixando-o nesta forma.

É sabido, porém, que o EDTA é um excelente agente complexante para alguns metais a valores de pH relativamente altos, com exceção de alguns casos como o do ion férrico, cúprico e tório em que a complexação é muito eficiente a baixos valores de pH. - Entretanto, não significa que não haja complexação, quando o pH do sistema é baixo, no caso dos demais cations. A chamada "constante de estabilidade a

parente ou efetiva" que é a constante de estabilidade do complexo no pH em que está a solução do mesmo (8), ainda é suficientemente alta para permitir uma complexação eficiente das várias impurezas catiônicas na solução do urânio. A observação desse fato foi que permitiu aos autores do presente trabalho o desenvolvimento do método que hoje é adotado pelo IEA para a purificação de urânio, partindo de diuranato de sódio de grau técnico. A matéria prima pode ser outra, inclusive a constituída por urânio irradiado, sendo o método, portanto, também aplicável para o caso de elementos combustíveis já queimados, ou seja, para o caso de reprocessamento de elementos combustíveis.

III-TRABALHOS PRELIMINARES

Os estudos iniciais relativos à purificação do urânio usando diuranato de sódio de grau técnico como matéria prima, foram feitos com colunas iônicas cujas dimensões eram 1,5 metros de comprimento e 5 centímetros de diâmetro. Nêstes estudos usou-se, preliminarmente, as duas qualidades de resinas, isto é, aniônica e catiônica sendo que a solução de carga era nitrato de uranila.

Foi no decorrer dêssas primeiras experiências que se observou que, com a passagem da solução de nitrato de uranila através da resina catiônica e, em seguida, do eluido desta através da resina aniônica, não era possível separar-se o ferro e o tório do urânio, com estas duas resinas.

Em síntese, as experiências levadas a efeito, consistiam na dissolução do diuranato de sódio impuro, com ácido nítrico, e passagem da solução nítrica primeiramente pela coluna catiônica. Eram retidos o urânio, na forma de cations uranila, e os demais cations que constituíam as impurezas do diuranato de sódio. Eliminavam-se assim as impurezas de caráter aniônico. Em seguida a resina catiônica, na qual estava retido o urânio e os cations que o acompanhavam inicialmente,

8.

era eluída por meio do anion sulfúrico. A solução de sulfato de uranila, e dos demais metais-impurezas, era passada então através da resina aniônica que então retinha os anions $UO_2(SO_4)_n^{2-2n}$ e os correspondentes daqueles metais cuja tendência para formação de anions com o grupo SO_4^{--} fosse grande. Estão nêsse caso, especialmente, os ions férrico e tório e o resultado é que, embora já se eliminasse, razoavelmente, nesta operação através da coluna aniônica vários metais, o tório e o ferro permaneciam, praticamente, na mesma proporção inicial, relativamente ao urânio, encontrada na matéria prima.

Uma escolha conveniente do eluente para esta coluna e das condições de eluição tais como pH, concentração, etc., poderia, eventualmente, permitir uma eluição seletiva do urânio. Entretanto, conquanto êste modo de trabalho não constitua impecilho nenhum quando se trabalha em pequena escala, como por exemplo em problemas analíticos, a sua realização prática quando em escala de produção propriamente dita, torna-se de execução muito difícil. Em particular o volume das soluções a serem manuseadas nas operações de eluição e consequentemente as posteriores, ficam extremamente grandes. Não sendo exequível, sob o ponto de vista de produção, a eluição seletiva, a separação do tório, ferro e outros cations que, eventualmente, também ficassem retidos como complexos aniônicos, deveria ser tentada na própria operação de saturação. Preferivelmente esta separação na operação de saturação deveria ter lugar na resina catiônica em virtude dos inconvenientes de trabalho com as resinas aniônicas, já apontados, quando as mesmas são comparadas com as catiônicas.

Mesmo que a idéia de se complexar as impurezas catiônicas com o EDTA, tornando-as assim ou aniônicas ou sem carga, não tivesse resultado completo no que diz respeito à eliminação da resina aniônica, essa complexação iria aumentar em muito o grau de purificação e facilitar as condições de trabalho das duas resinas, na hipótese de ainda se ter que usar também as resinas aniônicas. Em particular, tório, ferro, zircônio, háfnio, cobre e bismuto, cujas constantes de estabilidade com o EDTA são altas mesmo em valores baixos de pH, se-

riam impurezas metálicas as quais deveriam ser eliminadas com a complexação prévia dos elementos da solução a passar pela resina catiônica.

Os resultados colhidos com as experiências levadas a efeito com as colunas de 1,5 metros de comprimento e 5 centímetros de diâmetro, e nos quais obtinha-se 150 gramas de U_3O_8 por operação, indicaram que a técnica de complexação das impurezas metálicas antes da passagem através da coluna de resina catiônica, parecia dar um produto já suficientemente purificado e dispensando assim o uso da coluna aniônica.- Uma constatação rigorosa dessa observação poderia ser feita analisando-se o urânio eluído da coluna catiônica quando a solução original era complexada com o EDTA antes da passagem pela coluna. Essas análises, entretanto, só seriam eficientes se pudessem ser levadas a efeito por espectroscopia ótica e de acôrdo com a técnica de "destilação com um carregador" desenvolvida por Scribner e Mullin conforme o indica Rodden (9), (10) e (11).

Não dispunha o IEA, entretanto, na época, de um espectrografo ótico. Sendo, sob o ponto de vista prático, inexequível uma análise química completa pelos métodos comuns quando o nível das impurezas era da ordem de partes por milhão, só nos restava lançar mão da técnica de marcação das impurezas com os isótopos radioativos respectivos. Tirar-se-ia proveito, assim, da alta sensibilidade inerente aos trabalhos com isótopos radioativos, o que no caso seria extremamente importante em virtude das quantidades de impurezas a controlar serem da ordem de partes por milhão, conforme dito antes. A determinação dos chamados "fatores de descontaminação", isto é, a relação entre a quantidade de impureza existente antes do processo da purificação e a quantidade existente após a purificação, ficaria muito fácil de ser feita, pois a relação entre quantidades (massas) poderia ser substituída por relação entre atividades. Além disso, poder-se-ia acompanhar em detalhe o andamento do processo localizando-se a impureza em qualquer fase do mesmo pelo uso de monitores de radioatividades, que seriam deslocados ao longo das colunas iônicas, ou por radioautografias.

IV-EXPERIÊNCIAS DE PURIFICAÇÃO USANDO-SE OS
RADIOISÓTOPOS DOS ELEMENTOS-IMPUREZAS

Para levar a efeito as experiências em ques tão montaram-se colunas catiônicas com as dimensões de 30 centímetros de comprimento por 3,5 centímetros de diâmetro. A resina usada era do tipo ca tiônica ácido-forte, Amberlite IR-120, forma amônio, com granulometria de 30 a 50 meshs. As colunas eram montadas de tal modo que as soluções efluen tes das mesmas eram encaminhadas a um tubo Geiger para líquidos, colocado num castelo de chumbo, para redução da contagem de fundo, de espessura de parede igual a 2,5 centímetros. O tubo Geiger estava ligado a um "rateme-- ter" (Tracerlab SC-40) e êste a um registrador automático (Bristol, 0,4 Se cond Dynamaster) o qual traçava a curva da atividade em função do volume de líquido percolado através da resina. A solução de nitrato de uranila a ser percolado através da resina era colocada num funil de separação sôbre a coluna e ligado à mesma por uma rolha de borracha.

As soluções de nitrato de uranila usadas co mo carga eram preparadas de modo a terem a concentração em U_3O_8 de 50 a 65 g/l usando-se 200 ml por experiência. A solução juntava-se o EDTA na forma do seu sal de amônio e o pH final era acertado para 2,5 com amoniaco ou á cido nítrico, dependendo do caso. A solução era deixada em repouso por uma noite, antes de iniciar-se uma experiência, para permitir a reação do EDTA com aquêles cations cujas velocidades de complexação são lentas.

O urânio usado para estas experiências rela tivas à descontaminação de cada cation tinha sido purificado préviamente - por extração com éter. Dessa maneira a quantidade de EDTA usada para com plexar as impurezas era calculada com um excesso de dez por cento sôbre a quantidade necessária para a complexação da impureza colocada e devidamen te marcada com o isótopo radioativo do elemento correspondente.

Após preparada a solução conforme descrito, a mesma era passada através da resina catiônica com uma vazão correspon den te a 0,5 litros por hora. Terminada a saturação a coluna era lavada com

250 ml de solução do sal de amônio de EDTA, na concentração de 100 mg/l, com pH igual a 2,5 e em seguida eluída com solução de sulfato de amônio 0,5 ou 1,0 molar, dependendo da impureza em estudo, e a pH igual a 1,8, e em seguida lavada com água. Terminadas as séries de operações obtinha-se o gráfico correspondente indicando o comportamento da impureza, devidamente marcada, nas várias fases das operações, a saber: saturação, lavagem com EDTA, eluição e lavagem com água. O urânio, nas várias soluções de eluição, era analisado precipitando-o como diuranato de amônio e calcinação a U_3O_8 . De cada fração tomava-se alíquotas que eram examinadas num espectrômetro de raios gama de um canal, (Nuclear Chicago, Model 182CA).

IV.1-RADIOISÓTOPOS USADOS PARA AS EXPERIÊNCIAS DE PURIFICAÇÃO

Não sendo prático, evidentemente, o estudo do comportamento de todas as impurezas marcando-as individualmente com os radioisótopos dos elementos correspondentes, como por exemplo marcar todos os elementos de terras raras, adotou-se a solução de estudar o comportamento de grupos de elementos, isto é, metais alcalinos, alcalinos - terrosos, terras raras, metais pesados, etc., marcando-os com um radioisótopo de um elemento representativo do grupo.

Para os alcalinos usou-se sódio-24. As várias partidas de sódio-24 eram preparadas por irradiação de cerca de 10 mg de clorêto de sódio, por períodos de tempo que variavam de uma a quatro horas, num fluxo de neutrons térmicos da ordem de 10^{12} neutrons/seg.cm². A atividade total juntada, quer para o sódio-24 quer para os demais radioisótopos, era tal de modo a se obter no "ratemeter" cerca de 500 000 à 750 00 impulsos por minuto. Essa atividade permitia um controle fácil das várias frações colhidas durante o andamento da experiência. Cada fração era examinada no espectrômetro de raios gama fazendo-se a varredura ao redor dos valores de energia correspondentes aos raios gama emitidos pelo radioisótopo em estudo. As áreas das curvas eram então comparadas com as áreas das curvas obtidas com padrões dos mesmos radioisótopos, podendo-se então determinar-se as quantidades das impurezas em cada fração.

O comportamento dos alcalinos terrosos foi examinado usando-se estrôncio-89 e estrôncio-90. A mistura dos dois isótopos foi obtida por separação de urânio irradiado, de acordo com o processo indicado por Glendenin (12). A técnica adotada para acompanhar o processo foi a mesma descrita para o caso do sódio, tão somente que as contagens, das várias frações, eram feitas em contadores Geiger e não em espectrômetro de raios gama.

Para o caso das terras raras usaram-se os isótopos európio-152 e neodímio-147. Os alvos para irradiação eram constituídos dos respectivos óxidos os quais eram postos em solução com ácido nítrico.

O exame do comportamento dos metais pesados foi feito por intermédio dos isótopos chumbo-210 e bismuto-210. - Ambos os radioisótopos foram fornecidos por "Canadian Radium and Uranium Corp", na forma de nitrato de chumbo enriquecido em chumbo-210, sendo que o bismuto-210 é o descendente do chumbo-210.

O zircônio e o háfnio foram estudados por intermédio do isótopo háfnio-181, pois nas condições de trabalho não há fracionamento desses dois elementos e dessa maneira o isótopo do háfnio marca ambos os elementos. O material para irradiação era óxido de zircônio, contendo 3% em háfnio, e o qual era posto em solução com ácido nítrico. Embora durante a irradiação formem-se também isótopos radioativos do zircônio, não se procurou acompanhar o processo por meio desses isótopos em virtude da pequena atividade dos mesmos quando comparadas com a do háfnio-181. Esta última é pronunciada em virtude da alta secção de choque do háfnio para a reação (n,gama), o que não acontece com o zircônio.

O estudo do comportamento do cobre foi feito com o isótopo cobre-64, sendo o alvo constituído por cobre metálico que era, após a irradiação, dissolvido em ácido nítrico.

O fósforo foi estudado por intermé

dio do fósforo-32, sendo que este era obtido de acordo com o processo - descrito em outra publicação (13).

Para o tório usou-se o tório-234, (UX_1), sendo que para aumentar a percentagem deste, e conseqüentemente a atividade, no urânio a ser submetido ao processo de purificação, fez-se extrações de UX_1 , de partidas de meio quilo de U_3O_8 , pelo método de Kraus e colaboradores (14), juntando-se o UX_1 extraído ao urânio a ser submetido à experiência de purificação.

As radiações usadas para acompanhar o andamento das impurezas são indicadas na Tabela I juntamente com as outras características nucleares dos isótopos utilizadas necessárias para a interpretação dos dados experimentais. No caso de elementos em que mais de um radioisótopo se forma, e sendo os mesmos gama emissores, escolheu-se o fotopico correspondente ao raio gama de maior percentagem para fazer-se a varredura no espectrômetro. Se por acaso a energia correspondente a este fotopico era próxima ou coincidente com as de alguns dos descendentes de urânio; escolhia-se a energia, do radioisótopo em estudo, do raio gama de percentagem imediatamente abaixo à referida anteriormente.

Tabela I

Radioisótopos usados para marcarem os elementos-impurezas no estudo do processo de purificação do urânio.

Radioisótopos	Meia Vida	Fotópico ao redor do qual se fez a varredura
Na-24	15 horas	1,37 Mev
Hf-181	45 dias	0,133 Mev
Eu-152	13 anos	0,35 Mev
Nd-147	11 dias	0,53 Mev
Cu-64	13 horas	0,51 Mev (aniquilação)
Bi-210	5 dias	Contado em Geiger (15)
Pb-210	22 anos	Contado em Geiger (15)
Sr-89-90	51 dias e 28 anos	Contado em Geiger
P-32	14,3 dias	Contado em Geiger
Th-234	24,1 dias	0,09 Mev

IV.2-RESULTADOS EXPERIMENTAIS

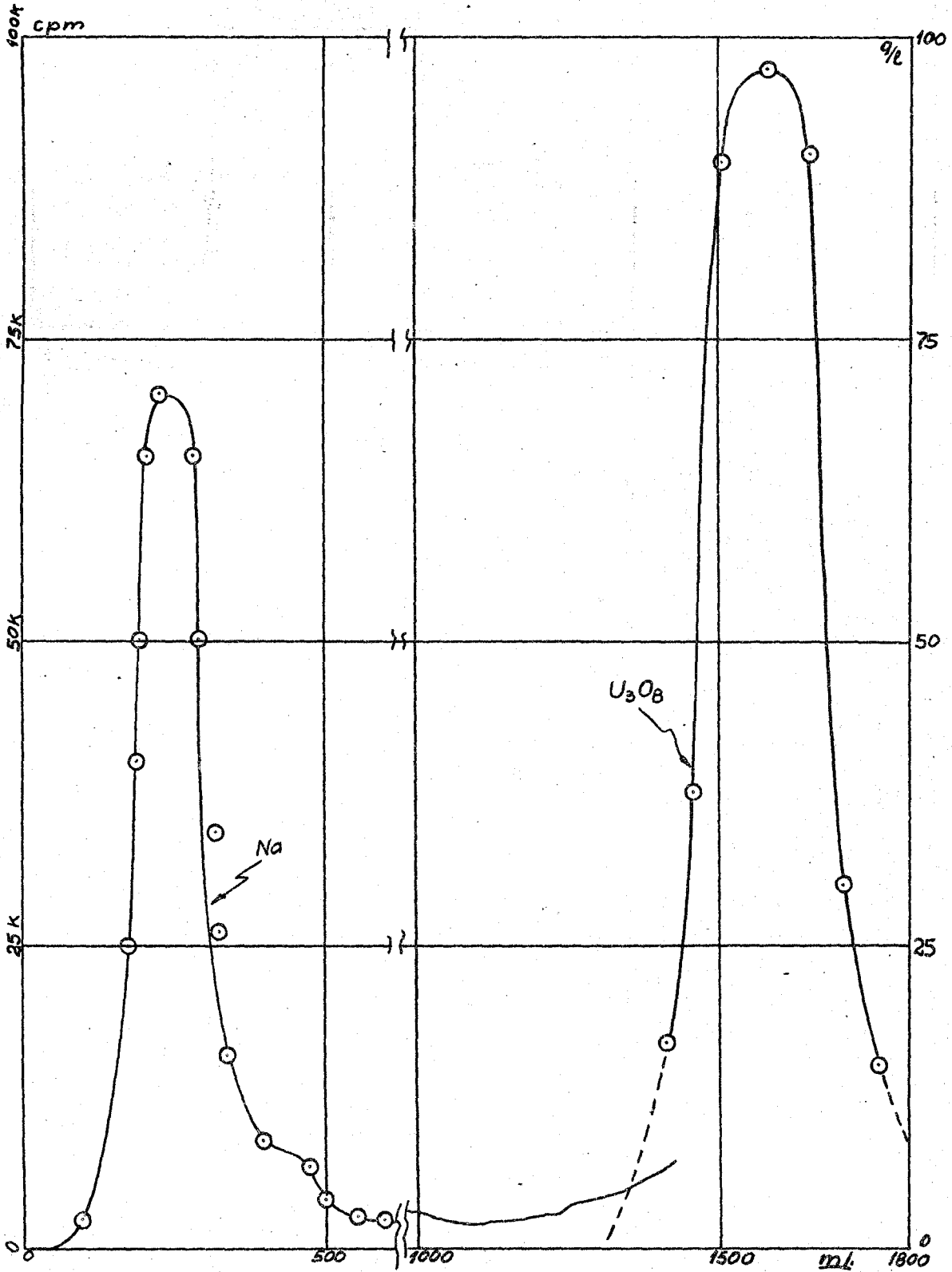
As curvas apresentadas nas Figuras de I à IX, com exclusão da VIII, indicam os resultados colhidos nas experiências conduzidas de acôrdo com a aparelhagem descrita em IV, isto é, a coluna de resina catiônica montada antes do contador Geiger para líquidos, este ligado a um "ratemeter" que por sua vez se achava ligado a um registrador. Quando as soluções que passavam pelo Geiger tinham material marcado, a curva correspondente da atividade em função do volume percolado através da resina era traçada no registrador. Tinha-se assim uma primeira informação como vinha se processando a purificação. Separavam-se as várias frações em função da operação, a saber: efluentes decorrentes da carga da coluna, lavagem da coluna com EDTA, lavagem com ácido nítrico diluído ou com água, dependendo do caso, e eluição.

A Figura I indica a descontaminação ou purificação do sódio, conforme se verifica, durante os 200 ml correspondentes à saturação da coluna elimina-se já algum sódio; a descontaminação, entretanto, é apreciável durante a lavagem com a solução de EDTA a 100 - mg/l quando toda a atividade, praticamente, é removida da coluna.

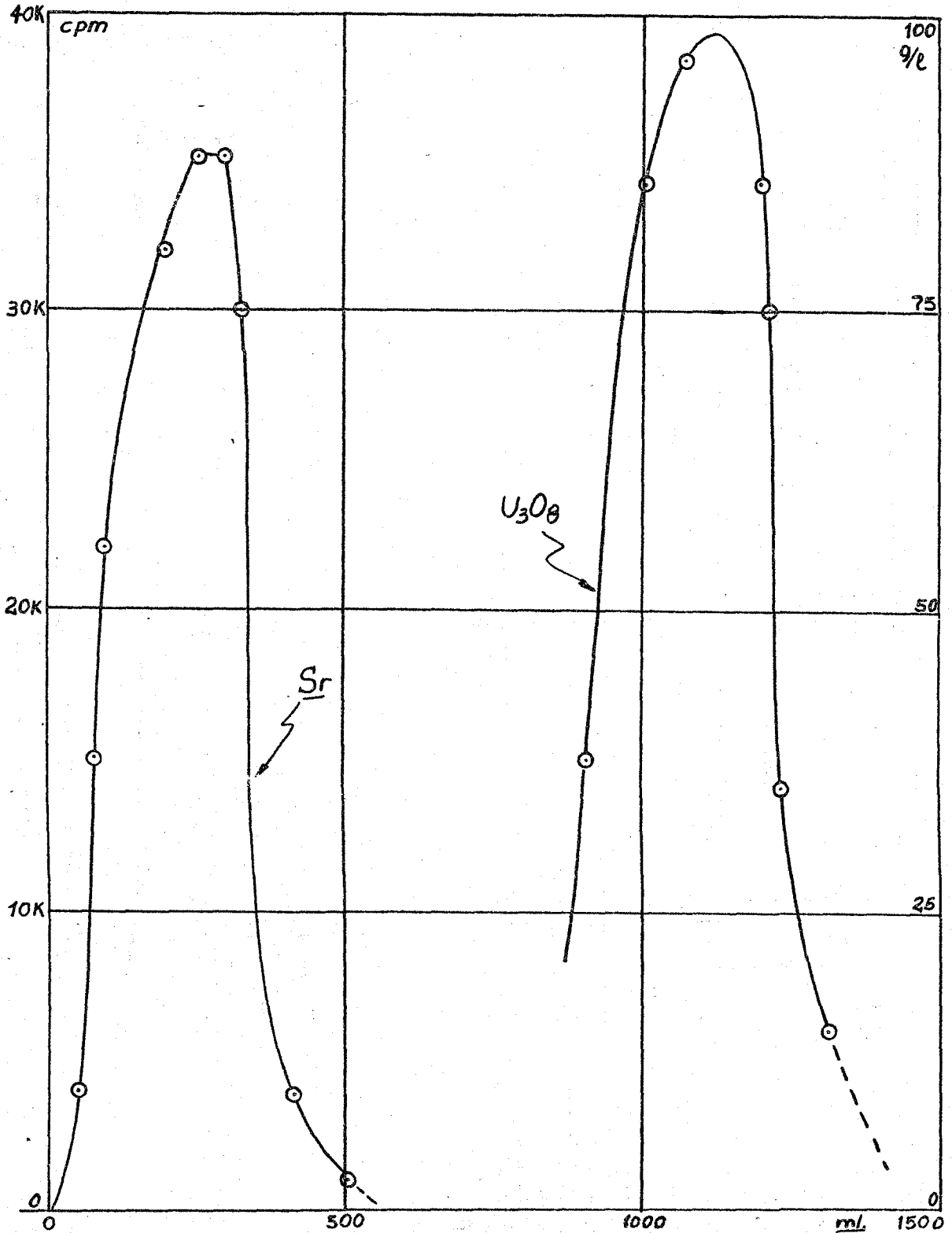
No caso dos metais alcalinos, como a constante de estabilidade dos mesmos com o EDTA é muito baixa, a complexação contribue pouco para a separação alcalino-urânio; esta se deve mais à baixa valência dos alcalinos dando como resultado uma absorção maior dos cations uranila, bivalentes. Entretanto, a associação do fato de ser fraca a tendência dos mesmos serem absorvidos pela resina e mais a complexação, embora pequena, com EDTA, resulta numa absorção praticamente nula, na resina, quando nas condições de saturação e com a concentração de urânio de 50 a 65 g/l.

A Figura II indica o andamento da experiência relativa à descontaminação dos alcalino-terrosos representados pelo estrôncio. Embora a valência desses elementos seja a mesma que

Descontaminação de Sódio
 $Na/U_3O_8 = 8\%$



Descontaminação de Estrôncio
 $Sr / U_3O_8 = 1\%$



a do cation uranila, a complexação dos mesmos com o EDTA já é suficientemente alta para permitir uma separação praticamente total durante a operação de saturação da resina e lavagem da mesma com a solução diluída do EDTA.

A descontaminação do cobre é apresentada na Figura III. Como no caso do estrôncio dá-se a purificação parte durante a passagem dos 200 ml iniciais correspondentes à saturação e o restante quando da lavagem da coluna com a solução diluída de EDTA.

Note-se que a eliminação do restante da impureza em estudo, após o que é eliminado durante a própria saturação, é feita por uma solução diluída de EDTA. Isto já indica que o cobre que é eliminado durante a lavagem deve se encontrar na forma de solução, combinado com o EDTA como complexo negativo, entre os grãos da resina e não absorvido na mesma pelo mecanismo de troca iônica; do contrário seria necessária uma concentração de EDTA muito maior que a de 100 mg/l, ou um volume muito grande desta solução, para eliminação da impureza durante a lavagem da coluna.

A Figura IV refere-se à experiência da descontaminação tório-urânio. Também para este caso são válidas as observações feitas para o cobre, isto é, o tório que fica na coluna, após passagem dos 200 ml correspondentes à saturação, está na forma de solução - como complexo com o EDTA, ocupando o volume livre da coluna. Os mesmos fatos são observados também na descontaminação bismuto-urânio, Figura V, bem como na descontaminação háfnio-urânio e zircônio-urânio, Figura VI. ©

O estudo da descontaminação chumbo-urânio não pode ser feito da mesma maneira como fôra feito, até aqui, para os outros elementos em virtude do isótopo de chumbo usado para marcar o sistema, chumbo-210, não ser diretamente acusado pelo contador Geiger para líquidos, de paredes de vidro. As radiações acusadas pelo contador são as partículas emitidas pelo bismuto-210, descendente do chumbo-210 (beta menos de 1,17 Mev). Para se estudar o sistema chumbo-urânio pode-se apro

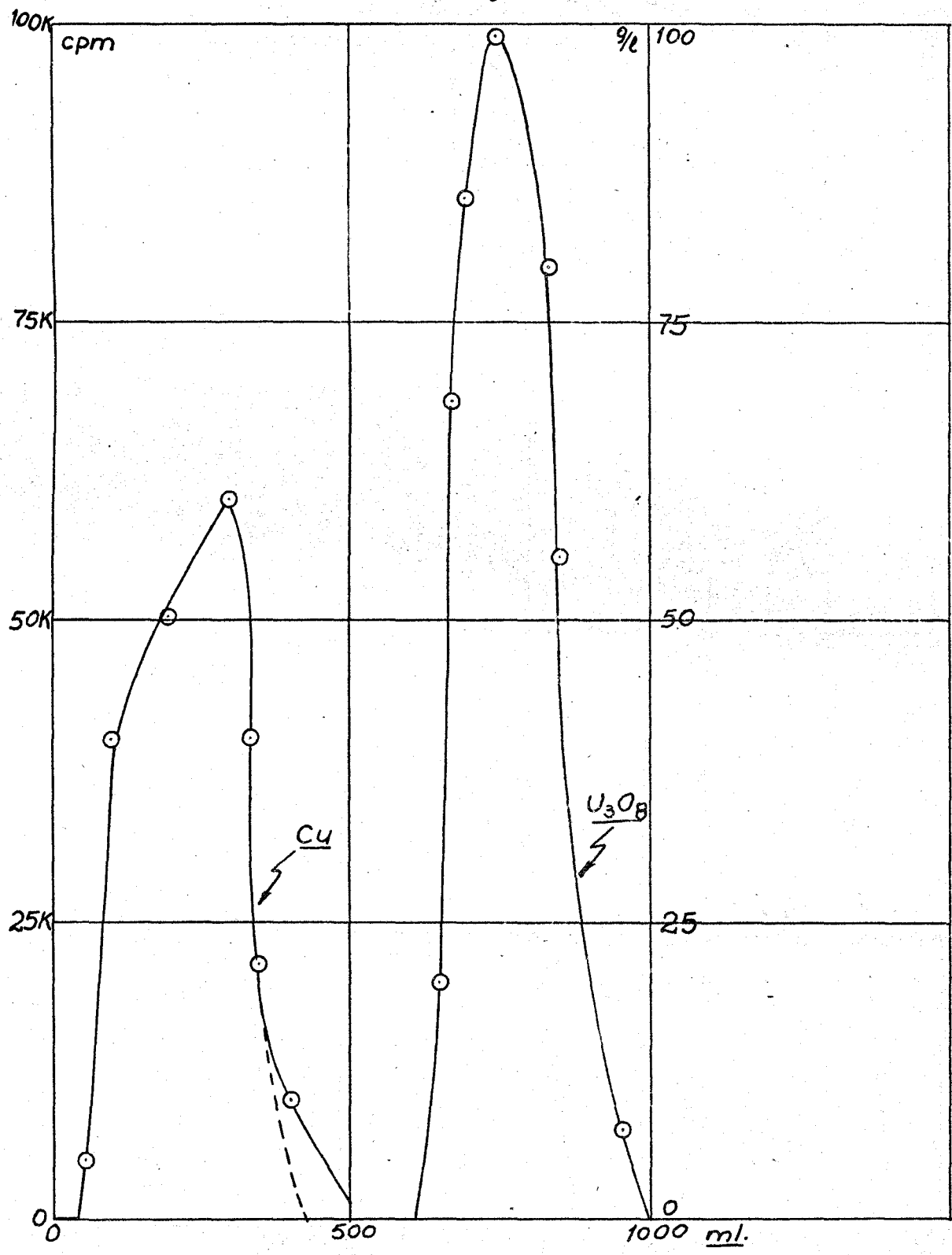
veitar a mesma experiência bismuto-urânio, examinando-se as várias frações coletadas, isto é, efluentes decorrentes da carga, lavagem com EDTA e eluido; a quantidade de chumbo em cada fração é calculada, conforme exposto em (15), pela medida da atividade do bismuto-210 presente. A fração mais interessante de ser estudada é a fração "efluente" isto é, a solução que passa pela resina durante a absorção do urânio e mais a lavagem com a solução de EDTA a 100 mg/l.

Se nessa solução estiver todo o bismuto-210 inicialmente colocado, como aliás está indicado na Figura V, e se nessa fração não houver aumento ou diminuição de atividade em função do tempo, é porque a situação de equilíbrio secular $Pb-210 \rightarrow Bi-210$, existente na solução da carga, não foi modificada. Isto é, a proporção do número de átomos de chumbo para número de átomos de bismuto não foi alterada, e tendo sido completa a eliminação de bismuto, também o foi a de chumbo. O exame desta fração, em função do tempo, indicou exatamente tal fato, isto é, não houve alteração no equilíbrio secular e portanto na proporção inicial do número de átomos de chumbo para número de átomos de bismuto. A curva da Figura V indica, conseqüentemente, não só a descontaminação do bismuto como também a do chumbo.

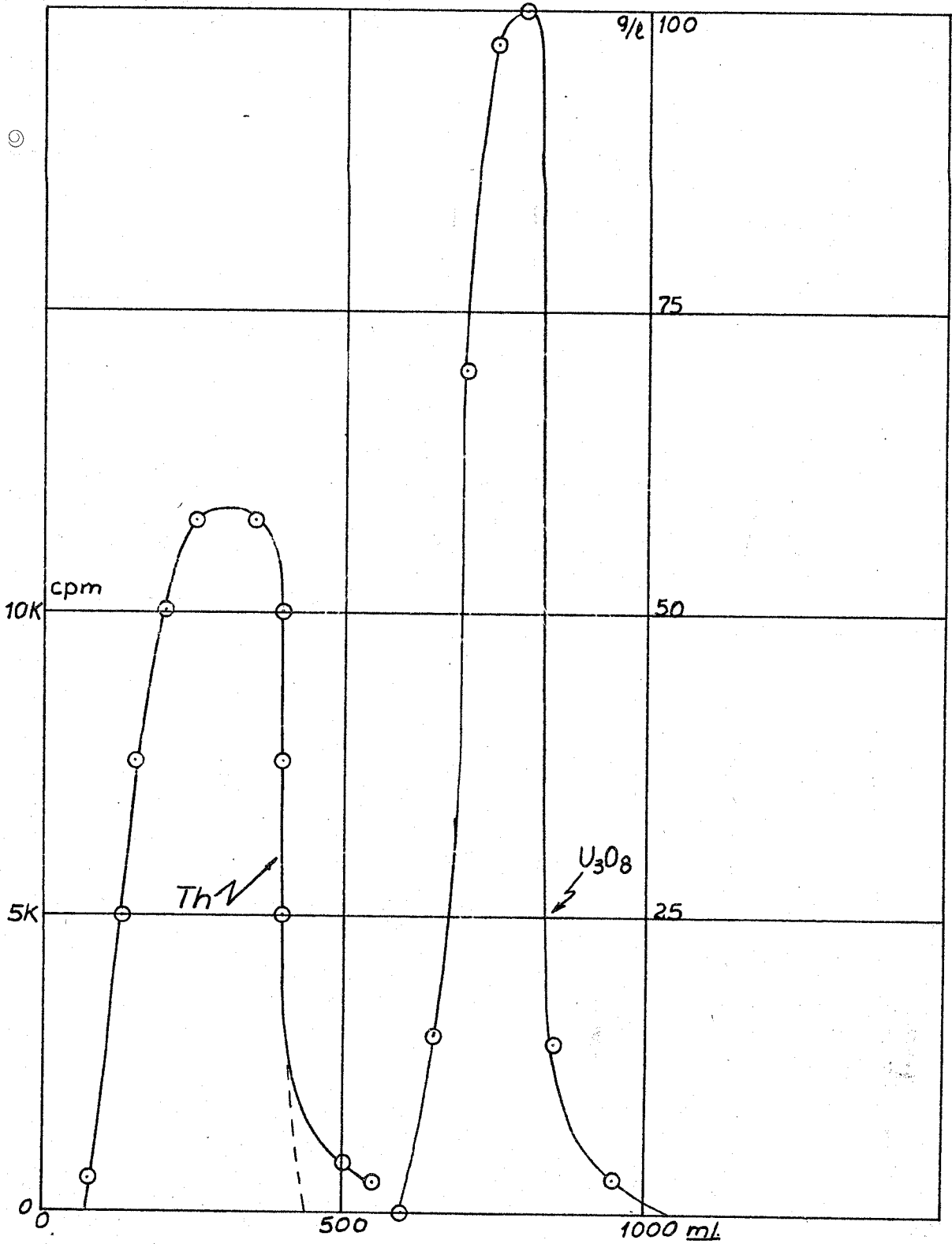
As curvas representadas na Figura VII, relativas ao estudo da descontaminação das terras raras, são extremamente interessantes e ilustrativas indicando que, contràriamente ao que se passa com as impurezas examinadas até aqui, não há separação das terras do urânio durante a saturação, que é quando convém que se efetue a purificação. As curvas em questão mostram que os complexos das terras com o EDTA são rompidos durante a saturação, nas condições de trabalho, deixando as terras na forma catiônica e esses cations, trivalentes em maioria, são absorvidos facilmente pela resina, até preferencialmente aos cations uranilas bivalentes. A passagem de um contador Geiger ao longo da coluna indica que, após a saturação, a atividade está concentrada nas partes superiores da mesma.

Para se ter uma idéia mais preci-

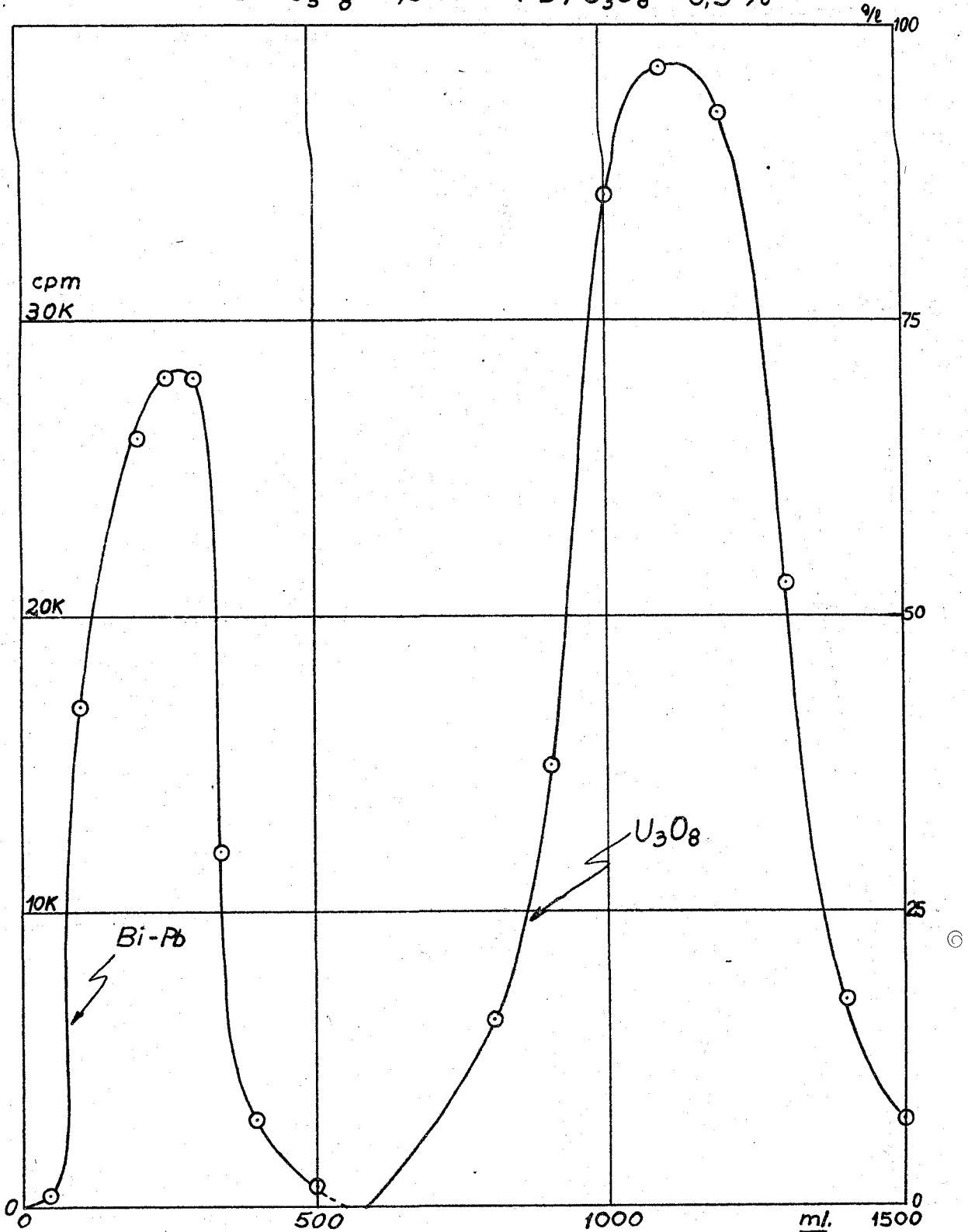
Descontaminação de Cobre
 $Cu/U_3O_8 = 1\%$



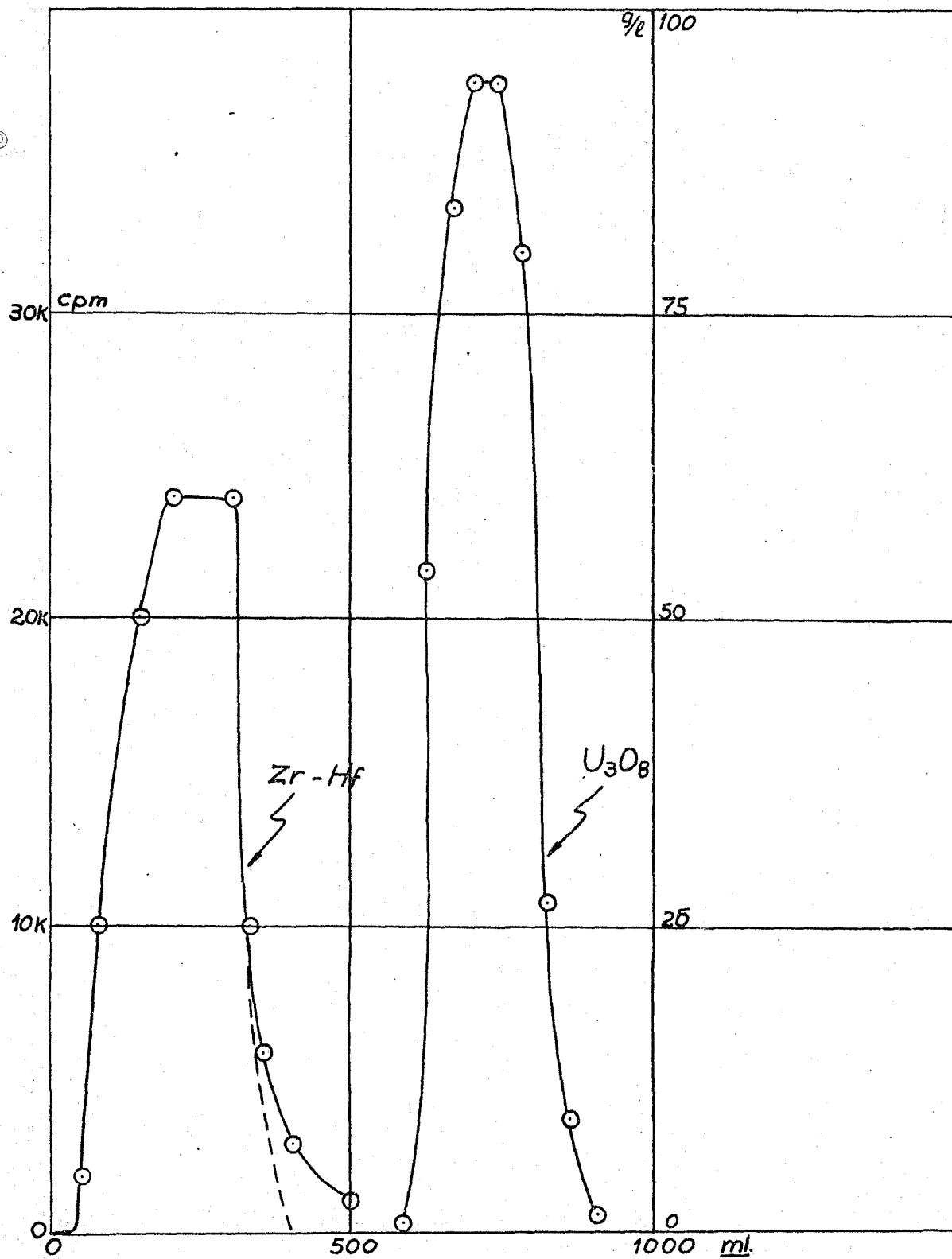
Descontaminação de Tório
 $ThO_2/U_3O_8 = 1\%$



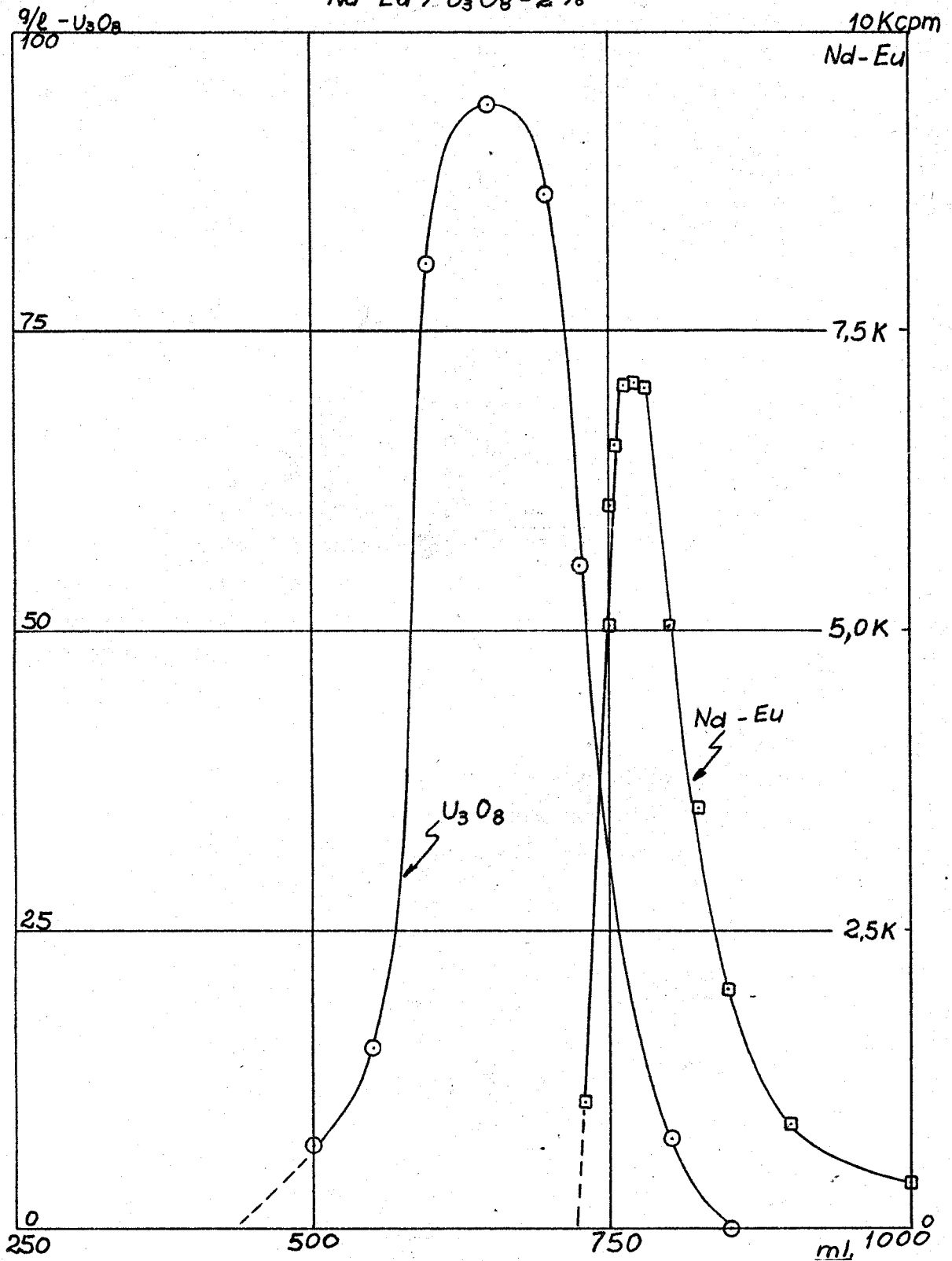
Descontaminação de Bismuto e Chumbo
 $Bi/U_3O_8 = 0,5\%$ $Pb/U_3O_8 = 0,5\%$



Descontaminação de Zircônio e de Hafnio
 $Zr/U_3O_8 = 2\%$ $Hf/U_3O_8 = 0,06\%$



Descontaminação de Neodímio e Európio
 $Nd-Eu / U_3O_8 = 2\%$



sa da distribuição das terras ao longo da coluna fizeram-se radiografias, Figura VIII, de colunas iônicas nas quais se haviam passado soluções de nitrato de uranila e nitrato de európio, este último marcado com seu isótopo radioativo, e complexadas com EDTA, de acordo com a técnica de trabalho descrita no Capítulo IV. Ao mesmo tempo fizeram-se radioautografias de colunas idênticas às primeiras mas nas quais se fez passar apenas a solução de nitrato de uranila sem o nitrato de európio marcado. A finalidade da radioautografia desta última coluna era a de obter a impressão, na chapa fotográfica, eventualmente causada pelos descendentes do urânio. As chapas correspondentes às soluções de nitrato de uranila apenas, sem o nitrato de európio marcado, não se apresentaram impressionadas e dessa maneira o exame da chapa correspondente à solução que continha o európio marcado indicava a distribuição deste último na coluna. As colunas usadas para as experiências de radioautografia tinham 17 centímetros de comprimento e 2 centímetros de diâmetro. As chapas correspondentes mostravam-se impressionadas, a partir do topo da coluna, ao longo de 9 centímetros, apenas. A mesma informação, embora menos precisa, era obtida correndo um contador Geiger ao longo da coluna. Isto indicava o rompimento do complexo EDTA-terra no pH de saturação, isto é, 2,5.

Experiências idênticas à descrita foram então repetidas, sendo que, entretanto, a solução de nitrato de uranila e nitrato de európio não era tratada previamente com o EDTA. As radioautografias mostraram a mesma distribuição que antes.

Estas experiências vieram a indicar uma possível mudança no modo de se proceder à purificação do urânio. Desde que as condições de saturação da coluna eram tais que não permitiam uma estabilização conveniente do complexo EDTA-terra, tentou-se eliminar as terras e o tório, do urânio, passando-se a solução de nitrato de uranila, sem ser tratada com o EDTA, primeiramente por uma pequena coluna catiônica na forma hidrogênio e em pH em redor de 1,7. Marcando-se as soluções com tório-234, isto é, UX_1 , conforme já descrito, foi possível observar-se, pela mesma técnica de radioautografia, que não apenas as terras, mas que também o tório era absorvido preferencialmente no topo da coluna.

18.

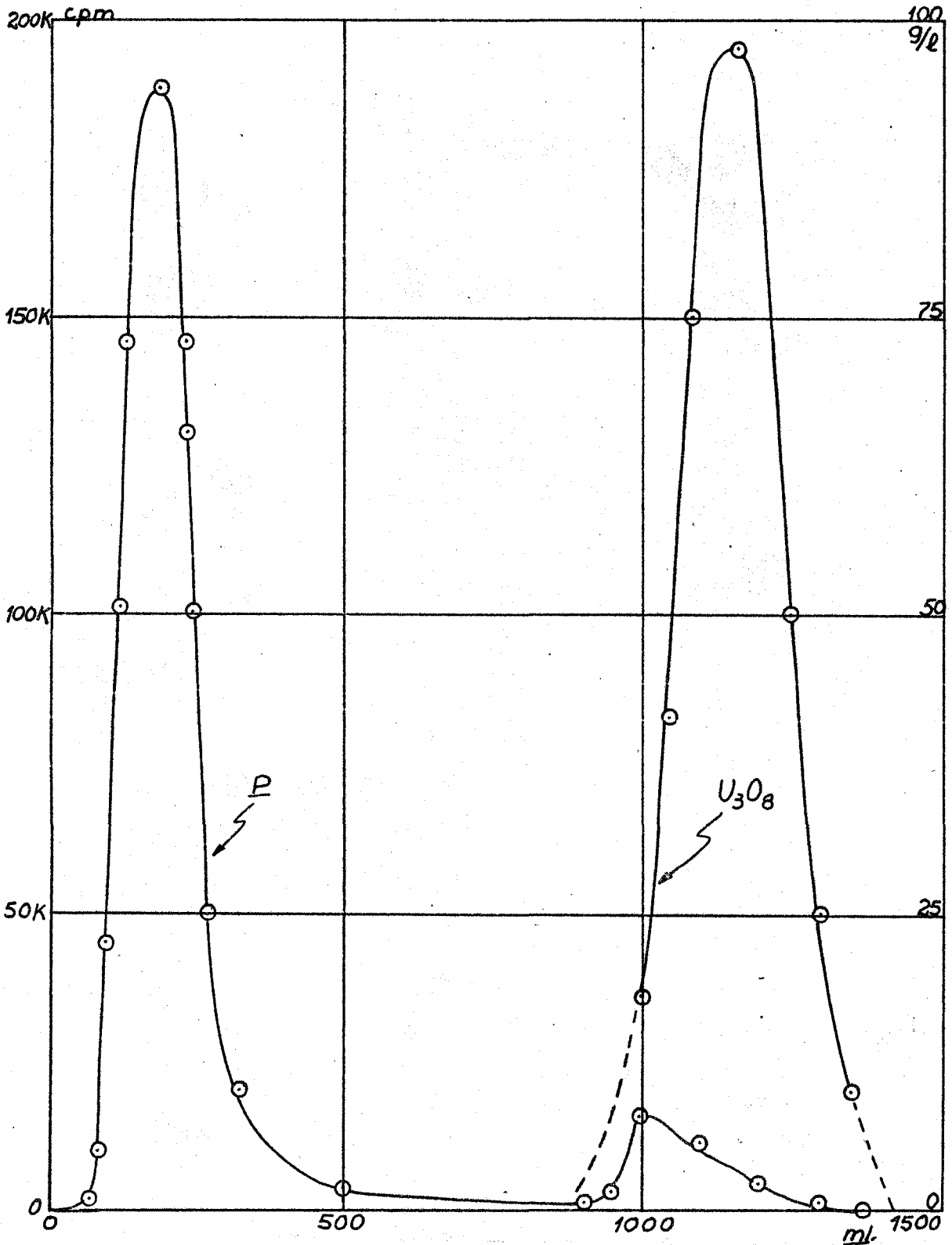
Observou-se, além disso, que numa operação conforme a descrita, e com ma térias primas contendo até 5% de tório (expresso em ThO_2) e até 0,5% de terras raras (expressas em óxido), era possível a eliminação completa do tório e das terras numa pequena coluna a qual absorvia apenas 15% do urânio da solução de carga. As condições das soluções de saturação eram pH de 1,7 a 1,8 e concentração de urânio, expressa em U_3O_8 , de 50 a 65 g/l. Dessa maneira obtinha-se 85% do urânio da solução original já completamente livre de tório e terras.

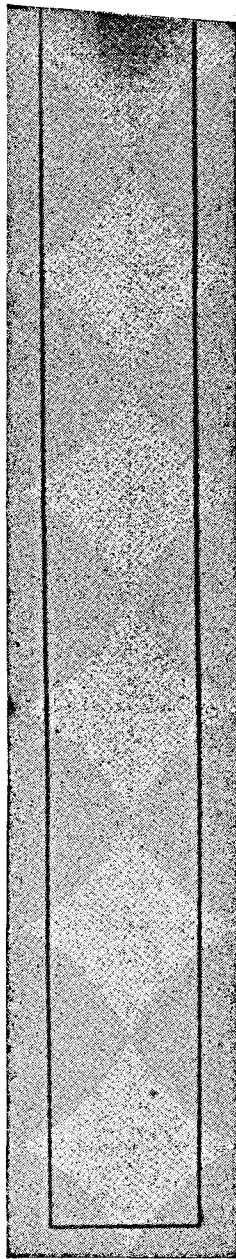
A Figura IX ilustra o estudo relativo à contaminação de fósforo na fração correspondente à eluição do urânio. O problema da contaminação do urânio pelo fósforo pode estar ligado a dois fatos: ou há uma absorção física, sem troca iônica, do fósforo pela resina, ou há formação de fosfato de urânio insolúvel. A absorção física do fósforo pela resina catiônica existe realmente, o que foi constatado passando-se uma solução de fosfato de sódio, marcado com fósforo-32, através de uma resina catiônica na forma amônio. Este fósforo, na forma de fosfato, pode, entretanto, ser eliminado com uma lavagem da resina com ácido nítrico 0,2 molar. Esta concentração do ácido nítrico remove apenas uma pequena quantidade do urânio absorvido a qual depois é reciclada.

IV.3-DETERMINAÇÃO DO FATOR DE DESCONTAMI- NAÇÃO DAS TERRAS RARAS NAS COLUNAS.

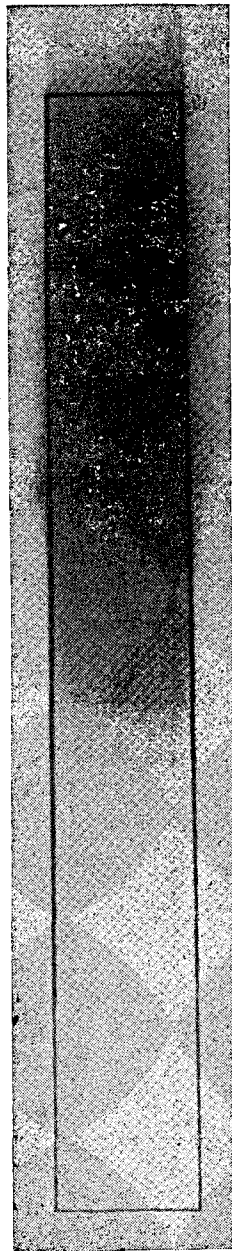
As experiências correlacionadas com o estudo da descontaminação das terras raras, relativas às radioautografias da Figura VIII, mostram ser possível uma descontaminação urânio-terras e urânio-tório adotando-se a técnica de colunas catiônicas: numa primeira - coluna passando a solução sem complexação com EDTA e numa segunda passando-se o efluente da primeira após complexação com o EDTA, sendo a finalidade desta segunda coluna a descontaminação das demais impurezas, quer catiônicas quer aniônicas. Embora estas experiências sejam bastante ilustrativas, especialmente as correspondentes às radioautografias, não se tem uma idéia quantitativa do fator de descontaminação que se pode obter com esta técnica.

Descontaminação de Fósforo
 $P / U_3O_8 = 0,01\%$





1



2



3

- 1 — Coluna na qual se passou Urânio e Tório sem EDTA. Tório acumula-se no topo da coluna.
- 2 — Coluna na qual se passou Urânio e Európio sem EDTA. Európio acumula-se no topo da coluna.
- 3 — Coluna na qual se passou Urânio e Európio com EDTA. Európio acumula-se no topo da coluna.

Em particular para as terras raras é necessário obter-se o fator de descontaminação neste estágio do processo pois as análises espectrográficas de que nos podíamos valer, são executadas de tal forma que os elementos de terras raras não são analisados. Os demais elementos de importância, excetuando-se também o fósforo, são analisados por espectrografia ótica pelos Laboratórios americanos de que nos temos valido. Por essa razão os fatores de descontaminação para esses elementos, que não as terras raras e o fósforo, podem ser obtidos a partir dos dados analíticos espectrográficos; o fator de descontaminação para o fósforo pode ser obtido pelas análises efetuadas em nossos Laboratórios, pelo Método de Diluição Isotópica, desenvolvido por Lima e Tognoli Atalla (19).

Para se determinar o valor numérico do fator de descontaminação relativo às terras, usando-se as técnicas das duas colunas, planejou-se uma série de experiências em que fosse possível medir a quantidade de európio retido na primeira coluna, antes de se adicionar EDTA à carga, e a quantidade de európio retido na segunda coluna, quando havia a complexação prévia com EDTA antes da saturação. Duas colunas catiônicas foram condicionadas com ácido sulfúrico um molar e lavadas com água. Na primeira passou-se 600 ml de solução de nitrato de urânio, na concentração de 57 gramas por litro, e pH igual a 1,9; na segunda coluna passou-se solução idêntica à primeira mas tendo európio marcado. As condições de saturação no que diz respeito a pH e concentração são tais que apenas uma pequena parte do urânio da solução é retida na primeira coluna, e dos 34,2 gramas de U_3O_8 existentes na carga, 22,9 gramas saem no efluente. A coluna que não recebe a solução com európio marcado é utilizada para se obter a atividade devida exclusivamente aos descendentes de urânio e descontar esta da atividade correspondente da solução que continha o európio marcado. De cada uma das soluções foram tiradas alíquotas de 2 ml para contagem; esses 2 ml são diluídos a 50 ou 100 ml e desta solução é que se toma 1 ou 2 ml para contagem, dependendo da atividade. A Tabela II indica as atividades da carga e dos efluentes em ambas as soluções. Dessa maneira é possível, por diferença, calcular-se a atividade correspondente ao európio que foi retido na coluna e a atividade correspondente ao euró

20.

pio que passou, no efluente, junto com os 22,9 gramas de U_3O_8 não absorvidos nesta coluna. As atividades em questão já são referidas aos volumes totais, isto é, 600 ml.

Tabela II

Determinação do fator de descontaminação, para európio, na passagem pela coluna catiônica, sem complexação do európio com EDTA. $Eu_2O_3/U_3O_8 = 0,15\%$

	Com Eu ipm	Sem Eu ipm	Diferença	FD
Carga	142×10^6	1×10^6	141×10^6	
Efluente	616×10^3	600×10^3	16×10^3	9×10^3

A penúltima coluna da Tabela II indica que a atividade da carga, devida ao európio, é de 141×10^6 ipm e que a atividade do európio nos efluentes é de 16×10^3 ; o fator de descontaminação, que é o quociente desses dois números, será portanto 9×10^3 .

Para se estudar agora se é possível a eliminação completa do európio que eventualmente ainda contaminasse a solução do urânio efluente da primeira coluna prepararam-se duas soluções de nitrato de uranila, na concentração de 50 gramas por litro, pH igual a 2,5. Ambas foram tratadas com EDTA na proporção de 4%, calculado sobre o U_3O_8 . A uma das soluções foram adicionados 50 miligramas de nitrato de európio marcado, (pesado como Eu_2O_3), sendo que à segunda solução não se acrescentou európio pois a mesma iria servir como padrão para descontar as atividades devidas aos descendentes do urânio. As soluções foram passadas através das colunas de resinas catiônicas condicionadas com solução de nitrato de amônio a pH igual a 2,5. A Tabela III indica os resultados obtidos, sendo que as atividades são referentes aos volumes totais usados, isto é, 450 ml para cada solução. Na penúltima coluna da Tabela III verifica-se que a atividade da carga, já descontada a contribuição devida aos descendentes do urânio, é 275×10^6 ipm e a atividade nos efluentes

é $1,5 \times 10^6$ ipm. Portanto ficam na coluna, em atividade de európio que contamina o urânio, $273,5 \times 10^6$ ipm.

Tabela III

Determinação do fator de descontaminação do európio na passagem pela resina catiônica, com complexação európio-EDTA. $\text{Eu}_2 \text{O}_3 / \text{U}_3 \text{O}_8 = 0,15\%$

	Com Eu ipm	Sem Eu ipm	Diferença ipm	FD
Carga	276×10^6	$0,8 \times 10^6$	275×10^6	1,0
Efluente	2×10^6	$0,5 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$	
			$273,5 \times 10^6$	

O fator de descontaminação, que é o quociente do número correspondente à atividade do európio na carga para o número correspondente à atividade do európio que ainda contamina o urânio, portanto na coluna de resina, é igual a 1. Isto é, tratando-se com EDTA a solução a ser processada pela coluna de resina catiônica não há possibilidade de separação das terras conforme já se tinha visto pelas radioautografias. O meio para melhorar a descontaminação seria ou conduzir a experiência na primeira coluna, quando a solução não é tratada com EDTA, de modo tal a elevar-se o fator de descontaminação para maior que 10^4 ou conduzir a experiência de tal forma a manter o fator de descontaminação da primeira coluna na ordem de 10^4 e procurar-se obter uma descontaminação adicional ao se fazer a eluição da segunda coluna, ou ao se precipitar o diuranato de amônio após a eluição. ©

Um fator de descontaminação total da ordem de 10^4 é conveniente para a matéria prima que está em uso no IEA, em virtude de da mesma ter a percentagem de terras igual a 0,2%. Dessa maneira, um fator total de descontaminação igual a 10^4 daria o produto final com 0,2 ppm em terras raras, o que é um nível ótimo desses elementos em materiais atômicamente puros.

22.

Conseguiu-se também uma descontaminação praticamente completa das terras que eventualmente contaminam o urânio na segunda coluna, procedendo-se à eluição desta coluna com solução 0,5 molar de sulfato de amônio e a pH igual a 1,8. Se a concentração do sulfato de amônio eluente fôr igual a um molar já não há descontaminação adequada das terras, saindo as mesmas misturadas com urânio na solução da segunda coluna, conforme foi mostrado na Figura VII.

A Tabela IV traz os resultados que conseguimos relativamente à descontaminação do európio com a técnica de eluir-se a coluna com solução de sulfato de amônio 0,5 molar. Nota-se que a atividade do eluido (frente e corpo), que são as frações onde sai o urânio, é apenas a atividade correspondente aos descendentes do urânio, isto é, cerca de $0,5 \times 10^6$ ipm. A atividade alta, correspondente ao európio marcado, só sai na cauda da eluição.

O fator de descontaminação portanto será o quociente da atividade na carga para a atividade do eluido (frente e corpo), isto é, 3×10^3 .

Tabela IV

Determinação do fator de descontaminação do európio por eluição com solução de sulfato de amônio 0,5 molar. $\text{Eu}_2 \text{O}_3 / \text{U}_3 \text{O}_8 = 1,5 \text{ ppm}$

	Com Eu ipm	Sem Eu ipm	Diferença (atividade devida só ao Eu) ipm	FD
Carga	276×10^6	$0,8 \times 10^6$	275×10^6	3×10^3
Eluido (frente e corpo)	$0,6 \times 10^6$	$0,5 \times 10^6$	$0,1 \times 10^6$	
Eluido (cauda)	275×10^6	-	275×10^6	

O conjunto de experiências descritas neste Capítulo IV permitem estabelecer então o esquema, que será apresentado em seguida, para purificação do urânio.

V-ESQUEMA DO METODO DE PURIFICAÇÃO

A solução nítrica do urânio impuro, na concentração de 50 a 65 g/l, e a pH igual a 1,7 ou 1,8, é primeiramente passa da através de uma pequena coluna catiônica (massa da resina, cêrca de 20% da resina de purificação pròpriamente dita) na forma hidrogênio. Após acertar o pH da solução efluente para 2,5 com amoníaco ou ácido nítrico, a mesma é tratada com a solução do sal de amônio de EDTA, também a pH igual a 2,5 e sendo a concentração de EDTA tal que corresponda a 5% relativamente ao urânio, expresso como U_3O_8 . Essa solução é então passada pela segunda resina catiônica. A resina, após saturação com os cations uranila, é lavada com solução do sal de amônio de EDTA na concentração de 100 mg/l e a pH igual a 2,5. Após a lavagem com a solução de EDTA lava-se ainda a coluna com solução de ácido nítrico 0,2 molar com a finalidade de eliminar-se o fósforo que ficara físicamente absorvido na resina.

A eluição dessas resinas é feita com solução de sulfato de amônio 0,5 molar a pH igual a 1,8. A solução de sulfato de uranila obtida da eluição da segunda coluna é então encaminhada para a precipitação do urânio na forma de diuranato de amônio. Quanto à solução proveniente da eluição da primeira coluna é a mesma encaminhada para reciclagem.

VI-PRECIPITAÇÃO DO DIURANATO DE AMONIO

A recuperação do urânio das soluções provindas das colunas poderia ser feita, eventualmente, por precipitação com peróxido de hidrogênio. A reação é muito específica e dessa maneira obtem-se uma purificação adicional do urânio. Por outro lado há o inconveniente de ser o reagente bastante caro, além do conhecido característico de má filtrabilidade do precipitado formado. A precipitação com amoníaco é menos específica mas também pode, em determinadas condições, conduzir a uma purificação adicional do urânio. Conquanto possam surgir sérias dificuldades, sob o ponto de vista tecnológico, relativas à má filtrabilidade do precipitado

formado por reação com amoníaco, encontramos condições de precipitação em que a filtrabilidade do precipitado é excelente sem, por outro lado, prejudicar as condições necessárias dos precipitados de diuranato de amônio para a boa redução posterior a dióxido de urânio; isto seria problema altamente importante para quando se passasse às instalações de caráter de U s i n a P i l ó t e e não mais em escala de laboratório.

Experiências de laboratório mostraram que quando a precipitação era levada a efeito usando-se solução de hidróxido de amônio, e não amoníaco gasoso, o precipitado formado tinha péssimas características de filtrabilidade, quer com a precipitação levada a efeito a frio, quer a quente. Entretanto, se o amoníaco era introduzido, nas soluções quentes de sulfato de uranila, na forma gasosa, obtinha-se o precipitado de diuranato de amônio com ótimas condições para filtração. O precipitado de diuranato de amônio, obtido dessa forma, arrastava sempre ion sulfato, o que poderia ser inconveniente no que diz respeito à pureza do material. Entretanto, é conhecido o fato (17) de que a presença de sulfato em UO_3 obtido por desnitrificação de nitrato de uranila melhora apreciavelmente as condições de redução de UO_3 a UO_2 . O precipitado de diuranato de amônio obtido nas condições descritas, com o ion sulfato coprecipitado, mostrou-se com excelentes características relativamente à sua operação de redução a UO_2 , bem como à sinterabilidade deste último (18).

Como a precipitação do urânio com o amoníaco não é tão específica quanto a precipitação com o peróxido de hidrogênio, procurou-se tornar aquela primeira tão eficiente, sob o ponto de vista de especificidade, quanto a segunda. Para isso juntava-se cerca de 2 a 3% de EDTA, calculado sobre o U_3O_8 , à solução de sulfato de uranila a ser tratada com o amoníaco.

As experiências para a determinação dos fatores de descontaminação na precipitação do diuranato de amônio foram conduzidas tomando-se amostras de U_3O_8 , já purificado, dissolvendo-as em ácido nítrico, acertando-se a concentração para cerca de 120 gramas por litro, ajustando-se o pH, nas várias experiências, de 1,5 até 2,5, juntando-

-se o cation marcado, cuja descontaminação estava em estudo, e em seguida o EDTA, conforme mencionado.

Aquecia-se a solução a cêrca de 70°C e começava-se a passar o amoníaco gasoso ou em solução, conforme o caso. Em paralelo foram conduzidas experiências análogas tão sômente que a precipitação era feita com água oxigenada, para se fazer uma comparação com a descontaminação obtida na precipitação do diuranato de amônio em presença de EDTA e na precipitação, sabidamente específica, com água oxigenada.

O precipitado de diuranato de amônio, ou o de peróxido de urânio, era filtrado e contava-se o filtrado comparando-se com a contagem da solução original do cation marcado cuja descontaminação se estudava. As contagens eram feitas fazendo-se a varredura ao redor do pico principal do radioisótopo e calculando-se a área correspondente.

As Tabelas V e VI indicam os resultados obtidos usando-se os radioisótopos cobalto-60, sendo a medida feita no pico de 1,17 Mev e neodímio-147, fazendo a medida no pico de 0,53 Mev.

Observa-se pela Tabela V que o arrasamento do cobalto pelo precipitado de diuranato de amônio é muito grande, quer quando a precipitação é levada a efeito com solução de hidróxido de amônio, quer quando com amoníaco gasoso; os fatores de descontaminação são da ordem de 1,2 e 1,5. Por outro lado, quando a precipitação é levada a efeito em presença de EDTA, obtem-se fatores de descontaminação que variam entre 5 e 12, o que constitue uma purificação adicional bastante boa.

Tabela V

Descontaminação de cobalto na precipitação do diuranato de amônio em presença e em ausência de EDTA. Percentagem de cobalto na solução a precipitar,

$$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{U}_3\text{O}_8 = 0,03\%$$

Atividade juntada*	Atividade no ppt*	Atividade no filtrado*	Tempo de complexação (horas) **	FD***	Modo de pptar.	OBS
29	24	5	-	1,2	NH ₄ OH sol	s/EDTA
31	25	6	-	1,2	" ⁴	"
38	7	31	0,5	5	"	c/EDTA
31	3	28	0,5	10	"	"
35	6	29	0,5	6	"	"
37	3	34	0,5	12	"	"
35	5	39	29	7	"	"
34	4	30	29	9	"	"
35	3	32	31	12	"	"
35	6	29	31	6	"	"
25	17	8	-	1,5	NH ₃ gás	s/EDTA
22	14	8	-	1,6	" ³	"
38	7	31	0,5	5	"	c/EDTA
31	3	28	0,5	10	"	"
35	6	29	0,5	6	"	"
37	3	34	0,5	12	"	"
35	5	30	29	7	"	"
34	4	30	29	9	"	"
35	3	32	31	12	"	"
35	6	29	31	6	"	"
31	7	24	6	4	"	"
34	2	32	6	17	"	"
93000	37	92963	-	2 500	H ₂ O ₂	s/EDTA
102000	34	101 970	-	3 000	" ²	"

* Área no fotopico, em unidades de base x cm.

** Tempo que medeia entre colocar o EDTA para complexar a impureza e o instante da precipitação.

*** FD: fator de descontaminação

A descontaminação que se obtém quando se precipita o peróxido de urânio com água oxigenada é grande como era de se esperar, conforme se vê pelas duas últimas linhas da Tabela V. Não se obtém um fator de descontaminação tão grande, quanto no caso de precipitação com água oxigenada, com o sistema amoníaco-EDTA. Entretanto o fator de descontaminação para este último caso é suficiente para uma descontaminação adicional, especialmente levando-se em conta que a purificação propriamente dita dá-se nas colunas iônicas e não na operação de precipitação.

No caso do cobalto haveria a possibilidade de formação de complexo com o amoníaco, bastante estável. Nesse caso a ação do EDTA seria inútil. Entretanto, verifica-se pela Tabela V, que nas condições de operação conforme descritas, a ação do EDTA é eficiente e que o fator de descontaminação, quando este complexante está presente, é bem maior do que na ausência do mesmo.

A Tabela VI indica a ação do EDTA na descontaminação do neodímio. A descontaminação é nula sem o EDTA e praticamente total, dentro dos erros experimentais, quando aquele complexante está presente.

Tabela VI

Descontaminação de neodímio na precipitação do diuranato de amônio em presença e em ausência de EDTA. Percentagem de neodímio na solução a precipitar, $\text{Nd}_2\text{O}_3 / \text{U}_3\text{O}_8 = 1\%$

Atividade juntada	Atividade no ppt	Atividade no filtrado	Tempo de complexação (horas)	FD	Modo de pptar.	OBS
528	0	530*	0,5	∞	NH ₄ OH sol	c/EDTA
346	0	350	0,5	∞	" 4	"
450	440	4	-	1	"	s/EDTA
362	362	2	-	1	"	"

*A diferença para mais na atividade colocada está dentro dos erros experimentais.

VI.1-MODO OPERATÓRIO DA PRECIPITAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO

Constatados os fatos mencionados relativos à precipitação do diuranato de amônio e os quais mostraram que esta precipitação poderia ser eficientemente utilizada para a recuperação do urânio das soluções de sulfato de uranila, a saber: obtenção de um precipitado facilmente filtrável e com ótimas características para a posterior redução a UO_2 ; uma descontaminação adicional do urânio em virtude da presença do EDTA quando da precipitação, pode-se estabelecer as condições ótimas da precipitação do diuranato de amônio.

Aos eluidos da soluna catiônica, constituídos por solução de sulfato de uranila na concentração de cerca de 150 g/l em U_3O_8 , adiciona-se 3% de EDTA calculado sobre o U_3O_8 presente. Inicia-se a agitação e aquecimento da solução. Quando a temperatura atinge a cerca de 40°C começa-se a passar o amoníaco gasoso, lentamente. A precipitação não se inicia imediatamente em virtude de haver neutralização, primeiramente, do ácido sulfúrico do eluido o qual está em pH ao redor de 1,8. - Quando a temperatura está ao redor de 70°C desliga-se o aquecimento e continua-se a passar o amoníaco até que o pH esteja compreendido entre 7,0 e 7,5. Suspende-se então a passagem do amoníaco e continua-se a agitação - por mais meia hora; deixa-se decantar, remove-se o sobrenadante e filtra-se o vácuo, A lavagem do precipitado é feita, quando o mesmo estiver - quase sêco, com solução de nitrato de amônio a 2% e pH entre 7,0 e 7,5. A secagem do precipitado é feita a 70°C durante 24 horas. A densidade aparente do diuranato de amônio obtido nestas condições é, em média 1,5 g/ml.

VII-DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As várias experiências levadas a efeito, e descritas na Parte I, levam à conclusão da possibilidade de purificação de compostos de urânio por intermédio de uma única espécie de resina, a saber, a resina catiônica.

A impossibilidade de efetuar-se análises - espectroscópicas em cada fase do processo de purificação levou-nos a acompanhar o mesmo marcando-se os elementos-impurezas com os respectivos isótopos radioativos, e então seguindo o andamento da experiência pela medida de radioatividade nas várias fases do processo. Este método de trabalho apresenta, sob certos aspectos, razoáveis vantagens sobre o controle de impurezas por análises espectrográficas. Em particular, permite o conhecimento de onde se encontra a impureza em qualquer ponto ou fase do processo, seja pela medida da atividade de uma solução, de um precipitado, de uma coluna iônica, passando-se um contador Geiger na parte externa da mesma, seja pela radioautografia que dá, por exemplo, a distribuição de um elemento-impureza na coluna de resina iônica, sem a necessidade de desmontá-la e de demoradas análises químicas de várias porções da resina. Apresenta ainda o método, além de um controle do andamento da purificação, meios de se calcular com muita facilidade o valor do fator de descontaminação para os vários elementos cuja eliminação seja de interesse, conforme se viu no caso da determinação do fator de descontaminação das terras raras nas colunas iônicas e de outros elementos na precipitação do diuranato de amônio. Por outro lado o método por intermédio dos isótopos radioativos, é, evidentemente, inferior ao método espectrográfico quando se trata de controle rotineiro de produção. Para este controle o método espectrográfico é superior pois dá, ao mesmo tempo, informação a respeito de vários elementos. Entretanto, para a série de trabalhos relatados na Parte I, antes de ter-se o método definitivamente desenvolvido, e quando se estava justamente à procura deste método, a técnica dos isótopos radioativos é mais conveniente que a de análises por espectrografia.

©
Viu-se que a técnica desenvolvida de purificação por meio da resina catiônica somente, associada à técnica de complexação prévia dos elementos-impurezas com o EDTA, conduz a resultados perfeitamente positivos e que os metais alcalinos, alcalino-terrosos, metais pesados, elementos aniônicos, podem ser eliminados usando-se somente uma coluna catiônica e o EDTA.

No caso de matérias primas que contenham

terras raras, verificou-se que a impossibilidade de saturação, da coluna catiônica, em condições tais que os complexos terras-EDTA fôsem suficientemente estáveis, trouxeram a necessidade de uma variante na solução previamente encontrada para o problema da purificação. Para este caso, de matérias primas com terras raras, não é suficiente a passagem através de uma única coluna, da solução previamente complexada com EDTA. As experiências de radioautografia e do exame da distribuição das terras ao longo das colunas de resina, com contadores Geiger passados externamente nessas colunas, mostrou que a purificação, relativamente às terras, pode ser conduzida com o auxílio de uma pequena coluna de resina catiônica colocada antes da coluna de purificação propriamente dita. Nesta se faz passar a solução sem a mesma ter sido tratada previamente com EDTA. Verificou-se além disso, que o uso da pequena coluna, com cerca de 20%, em resina, da quantidade colocada na coluna de purificação propriamente dita, permite também a eliminação do tório já nesta fase do processo.

As experiências relatadas no Capítulo VI - estabeleceram as condições de recuperação do urânio das soluções de sulfato de uranila providas das colunas iônicas, precipitando-o na forma de diuranato de amônio. Embora essa precipitação, sob o ponto de vista da especificidade, seja bastante inferior ao processo antigo e adotado mesmo nos primeiros trabalhos sobre purificação de urânio, conduzidos na França e nos Estados Unidos (21), foi mostrado que a mesma pode ser conduzida em condições tais que contribua também para o processo de purificação, ao mesmo tempo que recupera o urânio das soluções providas das colunas. Foi mostrado também que essa precipitação pode ser conduzida de forma a contornar o inconveniente grave, sob o ponto de vista de produção, da má filtrabilidade do precipitado de diuranato de amônio. Além disso, as condições de precipitação são tais que o impasse geralmente surgido quando se obtém um bom precipitado, de diuranato de amônio, para filtração, o mesmo tem más qualidades para a redução, com hidrogênio, a UO_2 . Viu-se que se consegue não só um bom precipitado para filtração, como também um bom precipitado para a redução posterior a UO_2 . Além disso conseguiu-se aumentar bastante o caráter da especificidade, que em geral não é bom, para esta precipitação do diuranato de amônio, pela adição de EDTA à solução de sulfato

to de uranila a precipitar. Dessa maneira a operação de precipitação com a moníaco não é inferior à operação de precipitação do urânio com água oxigenada, além de ser uma operação muito mais barata no caso do amoníaco do que no caso da água oxigenada.

Tôdas essas experiências conduzidas em escala de laboratório mostram a viabilidade do método. Restava, entretando, o problema de aplicar êsses métodos às condições de produção pròpriamente ditas em escala não mais de dezenas ou centenas de gramas de materiais manuseados. Isto é, restava o problema clássico do desenvolvimento, sob o ponto de vista de Engenharia Química, dos métodos estudados e provados como e requíveis em pequena escala. O passo seguinte seria, portanto, a construção de uma Usina Pilôto, construção essa que se basearia nos dados obtidos no laboratório. Os estudos relativos ao projeto e operação desta Usina Pilôto passarão a ser descritos na Parte II.

PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE URÂNIO ATÔMICAMENTE PUROS
NO
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

PARTE II

OPERAÇÃO DA USINA PILOTO

VIII-INTRODUÇÃO

O problema pôsto para a construção da Usina Pilôto pode ser sintetizado no seguinte: seria necessário a construção da Usina de forma a produzir cêrca de 250 quilos de U_3O_8 por mês podendo-se dispôr de colunas de resina com capacidade, no máximo, para 150 litros de resina por coluna, sendo que a disponibilidade de espaço permitiria a instalação de apenas três colunas.

A disponibilidade dos recipientes para dissolução da matéria prima, estoque de soluções, tanques de alimentação para as colunas de resinas, tanques de precipitação, era tal que se deveria considerar recipientes de volumes, no máximo, iguais a 280 litros. Quanto à natureza dos materiais de construção, problema extremamente importante a partir do ponto em que o gráu de purificação já fôsse bastante grande, êsses materiais deveriam ser suficientemente inertes ao ataque das várias soluções em processamento. Ficava assim drásticamente reduzida a possibilidade de escolha.

Seria necessário que o tamanho das colunas fôsse tal que permitisse o manuseio de massas correspondentes à produção mencionada, e, ao mesmo tempo, um escoamento suficientemente rápido dessas soluções para se obter aquela produção. Para se ter uma pressão hidrostática suficiente para aquêle escoamento rápido não se podia jogar muito com a diferença de altura entre o tôpo da coluna e o tanque de alimentação, em

virtude da limitação imposta pelo pé direito do salão disponível para montagem da Usina. O problema era um pouco complicado porque necessitava-se de colunas de cêrca de três metros de comprimento e acima das colunas alturas convenientes que permitissem a colocação dos tanques de alimentação das mesmas. Por outro lado, dever-se-ia dispôr de cêrca de um metro entre o fundo da coluna e o solo para instalarem-se os tanques de recepção das soluções efluentes. A solução encontrada foi utilizar-se uma parte do salão reservado antes para instalação de uma "hot-cave", até a chegada do equipamento - desta instalação, e colocar-se as colunas no alçapão existente entre esta sala e o porão correspondente. Poude-se assim dispôr de uma altura de cêrca - de três metros acima do tôpo das colunas, para instalação dos tanques de alimentação, e de cêrca de um metro entre o fundo das colunas e a sala onde foram dispostos os tanques de recepção.

A instalação deveria contar com adequada proteção aos operadores no que diz respeito à possibilidade de inalação de material pulverulento que contivesse urânio. As operações correspondentes ao desempacotamento, queima e dissolução do diuranato de sódio, deveriam ficar isoladas em local provido de exaustão e renovação de ar. Os operadores deveriam trabalhar com proteção adequada nesta fase das operações, a saber, uso de máscaras, luvas de borracha, galochas ou sapatos reservados sômente para trabalho na Usina, bem como os aventais ou macacões. As mesmas precauções e cuidados deveriam ser observados na secção de secagem e embalagem do produto acabado. Os locais reservados à estocagem de matéria prima, bem como de produto acabado, deveriam ter exaustão adequada, e a correspondente renovação de ar, para evitar o acúmulo de radônio e, em consequência, dos descendentes dêste que se depositariam nas paredes, chão, etc.. Dever-se-ia evitar o uso de toalhas, de papél ou de pano, para não aumentar o volume dos resíduos a serem manuseados pelos Serviços de Proteção Radiológica. Os locais onde seriam instalados os vários tanques de soluções, as colunas iônicas e os filtros, deveriam ser também providos de exaustores e renovadores de ar para evitar, também nestas áreas, os problemas correlacionados com a liberação de radônio.

IX-MATERIA PRIMA

A matéria prima usada para a Usina Pilôto era constituída por diuranato de sódio de grau técnico tendo sido fornecida ao Instituto de Energia Atômica pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. Essa matéria prima era obtida como sub-produto, no processamento de areias monazíticas, pela Firma Orquima S/A. De acordo com análise feita pela firma em questão a composição média da mesma é a apresentada na Tabela VII, (22).

Tabela VII

Composição média do diuranato de sódio usado como matéria prima, segundo ref. (22).

	%
U_3O_8	79,5
B	0,0002
Cu	0,001
V	0,004
Mo	0,0005
As	0,01
PO	0,3
SO ₄	1,5
F ₄	0,02
Halogênios	0,015
ThO ₂	0,3 a 8
Terras raras	0,2
Sm+Eu+Gd+Dy	0,02
Fe	0,1
Cd	0,007
Pb	0,015
Ti	0,015
SiO ₂	1,4
Na ₂ O	9,2

O material tinha ainda matéria orgânica sendo que a perda de peso a 250°C durante 36 horas era de 3,7%, em média.

A matéria orgânica mostrou-se ser bastante inconveniente quando da operação de dissolução do diuranato de sódio em virtude de formar grande quantidade de espuma.

Em geral as matérias primas, cujos tratamentos estão descritos na literatura atual existente (vêr, p.ex.ref. 17), não contêm tório e terras raras e somente há pouco tempo a produção comercial de minérios nos quais as terras e o tório estão em concentrações significativas, começaram a receber atenção nos Estados Unidos (pag. 177, ref. 17). Os concentrados americanos do Novo México, Colorado, Utah, Arizona, os australianos, bem como os africanos do Congo Belga e África do Sul, não apresentam aquêles elementos na sua composição, (ref. 17 pag. 13). Somente os concentrados Canadenses de Blind-River e Bancroft têm tório e terras-raras, o tório na porcentagem que vai de 0,01 a 0,85% e as terras de 15 a 80 partes por milhão. Quer quanto às terras quer quanto ao tório, a matéria prima em trabalho difere mesmo da canadense.

O processamento descrito no presente trabalho foi desenvolvido tendo em vista a presença de tório e terras em porcentagens em geral não encontradas nos demais minérios. Para uma matéria prima sem tório e terras o presente processo poderá ser simplificado; em particular poderá ser eliminada uma das colunas iônicas destinadas exclusivamente à retenção do tório e terras e substituída por outra idêntica às chamadas de purificação propriamente ditas, aumentando-se assim a produção para uma mesma instalação. A presença de sílica, acima de uma certa porcentagem, introduziu também uma complicação adicional no processamento no que diz respeito à dissolução do diuranato de sódio, conforme se verá no Capítulo XI relativo à Linha de Produção.

Em geral os inconvenientes causados pela presença de substâncias insolúveis nos concentrados, no caso dos processos em que se usa extração por solventes, (17), surgem também, conforme nossa observação, no caso do processo de resina iônica causando entupimento das colunas. Isso exige lavagem em sentido inverso das colunas e por esta razão toda vez que se lidava com matéria prima com mais de 0,5% de sílica adotava-

-se a técnica de aquecer-se a solução de nitrato de uranila, após a dissolução do diuranato de sódio, de modo a flocular a sílica (17).

Adotando-se as precauções mencionadas, a saber, o aquecimento da solução decorrente do ataque com ácido nítrico, do diuranato de sódio, e o uso de uma coluna retentora para o tório e terras raras, além das colunas de purificação propriamente ditas, todas elas catiônicas, é possível o aproveitamento e purificação do urânio da matéria prima constituída pelo diuranato de sódio.

X-MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Os materiais de construção dos vários equipamentos a serem usados no processamento deveriam servir para as seguintes operações ou aparelhamentos: queima da matéria orgânica do diuranato de sódio para facilitar a dissolução e evitar formação de espuma; dissolução do diuranato de sódio já queimado, com ácido nítrico; misturadores para estes tanques de dissolução; material para construção das colunas iônicas as quais deveriam ter dimensões aproximadas de três metros de comprimento por vinte e cinco centímetros de diâmetro; materiais para os tanques de recepção das soluções efluentes das colunas iônicas bem como material para a canalização de transporte das soluções desses tanques para a seção de precipitação do diuranato de amônio; bombas para a movimentação das soluções da seção de dissolução aos tanques de alimentação das colunas iônicas, bem como dos tanques de recepção das soluções efluentes das colunas para a seção de precipitação; tanques para a precipitação do diuranato de amônio, precipitação esta que deveria ser levada a efeito a quente; misturadores para os tanques de precipitação e bombas para o transporte da suspensão de diuranato de amônio, após a precipitação, para a seção de filtração; material para construção dos filtros a vácuo da seção de filtração e, finalmente, material para secagem do bôlo de diuranato de amônio.

Depois que as soluções passam pelas colunas iônicas, todos os recipientes, canalizações, bombas, tanques de precipitação, misturadores, filtros, e recipientes de secagem devem ser de mate-

riais não atacáveis, de um modo quasi absoluto, pelas soluções ou precipitados em contacto com os mesmos, pois as soluções efluentes das colunas iônicas, contendo o urânio, já o tem em alto grau de pureza.

As disponibilidades do parque industrial de São Paulo e a imposição de ser o material não atacável pelas soluções ou precipitados em contacto com o mesmo, limitava a escolha a dois tipos: ou materiais de aço inoxidável ou materiais de plástico (cloreto de polivinila, nylon e polietileno). O uso de aço inoxidável ficaria extraordinariamente caro, não só pelo próprio material como também em virtude da mão de obra de construção de tubulações, tanques, válvulas, torneiras etc. A alternativa de material plástico parecia ser a mais plausível especialmente levando-se em conta a existência, na praça de São Paulo, de tubos de cloreto de polivinila com as dimensões necessárias para a construção das colunas iônicas como também para as tubulações de transporte dos líquidos. Os tanques de recepção das soluções com material já purificado poderiam eventualmente ser tanques de ferro emborrachado e não de aço inoxidável. A construção desses recipientes, entretanto, é cara e os mesmos têm o inconveniente de, após algum acidente com os misturadores que rompam uma pequena parte do revestimento de borracha, ficarem completamente inutilizados.

Encontramos, entretanto, tanques de polietileno com volumes de cerca de 280 litros os quais substituíram, com vantagens, os tanques emborrachados. A resistência mecânica desses tanques de polietileno é muito boa especialmente se se protegem as partes laterais dos mesmos com uma guarnição de ferro.

Os tanques para precipitação do diuranato de amônio poderiam também ser feitos de polietileno. São tanques com forma cilíndrica, com a capacidade de cerca de 200 litros, e o material tem a classificação da "dureza média" pelos fabricantes deste tipo de plástico. Apesar da operação ser conduzida a quente não há deformação dos tanques e os mesmos vêm se comportando excelentemente bem desde o início de operação da Usina, substituindo mesmo, com vantagens, em particular no que diz

respeito a preço, os tanques de aço inoxidável que se pensara usar a princípio.

A canalização para o transporte da suspensão do diuranato de amônio precipitado, para os filtros, não pode ser feita de clorêto de polivinila em virtude d'êste material amolecer e ser um pouco atacado pela suspensão quente do diuranato de amônio, pois a filtração era conduzida antes do material esfriar-se. Foi substituída então esta canalização por outra, de nylon, que vem resistindo bem o contacto com a suspensão quente de diuranato de amônio.

Os filtros foram construídos de aço inoxidável e lona como material filtrante propriamente dito. A secagem do bolo de diuranato de amônio é feita em bandejas de aço inoxidável com dimensões de cerca de um metro por um metro, e dez centímetros de altura. A estufa usada para secagem é toda ela revestida, internamente, com chapas de aço inoxidável.

Os tanques de alimentação das colunas são do mesmo tipo dos tanques de recepção do material purificado, isto é, polietileno de dureza média, bem como os tanques de dissolução que são iguais aos de precipitação.

Os misturadores para os tanques de dissolução e para os tanques de precipitação são de aço inoxidável não havendo soldas em nenhum ponto, sendo que as pás são presas às hastes por meio de parafusos também de aço inoxidável. As resistências elétricas para aquecimento também são de aço inoxidável.

Com exclusão da canalização de transporte da suspensão de diuranato de amônio para os filtros, todas as demais canalizações são de clorêto de polivinila.

As bombas para o transporte das soluções são do tipo rotativas, com rotor de nylon, e a de transporte da suspensão de diuranato de amônio do tipo de membrana. As partes internas dos dois ti

40.

pos de bombas, em contacto com as soluções ou suspensões, são de aço inoxidável.

A queima do diuranato de sódio é feita em bandejas de aço inoxidável iguais às em que é feita a secagem do produto acabado, isto é, do diuranato de amônio. A estufa para queima do diuranato de sódio tem o revestimento comum de chapas de ferro e não de chapa de aço inoxidável.

O material de embalagem e empacotamento do produto acabado é constituído por sacos de polietileno e barricas de fibra.

XI-LINHA DE PRODUÇÃO

(Flow-Sheet)

A linha de produção adotada na Usina Pilôto está esquematizada na Figura X. A parte atualmente em operação está representada em linhas cheias e a parte correspondente à produção de tetrafluoreto de urânio, possível de ser conduzida na mesma instalação, está representada em linhas pontilhadas.

A queima do diuranato de sódio é feita a 250°C durante 24 horas, usando bandejas de aço inoxidável para conter o material. Durante esta fase da operação os operadores trabalham com capacetes tipo "escafandro" e luvas de borracha de cano longo. Esta operação, bem como a dissolução do material, é conduzida em uma sala isolada do restante da Usina, provida de exaustão a qual dá uma vazão de cerca de 500 pés cúbicos por minuto.

Terminada a queima, as bandejas são levadas aos tanques de dissolução os quais são de polietileno, forma cilíndrica, e com capacidade para 200 litros. A dissolução é feita a frio com ácido nítrico 1:1, juntando-se a quantidade de ácido necessária para que o pH seja igual a 1,6 ou 1,7. Para a quantidade de diuranato de sódio correspondente a cerca de 50 a 60 quilos, o volume final é de cerca de 200 litros,

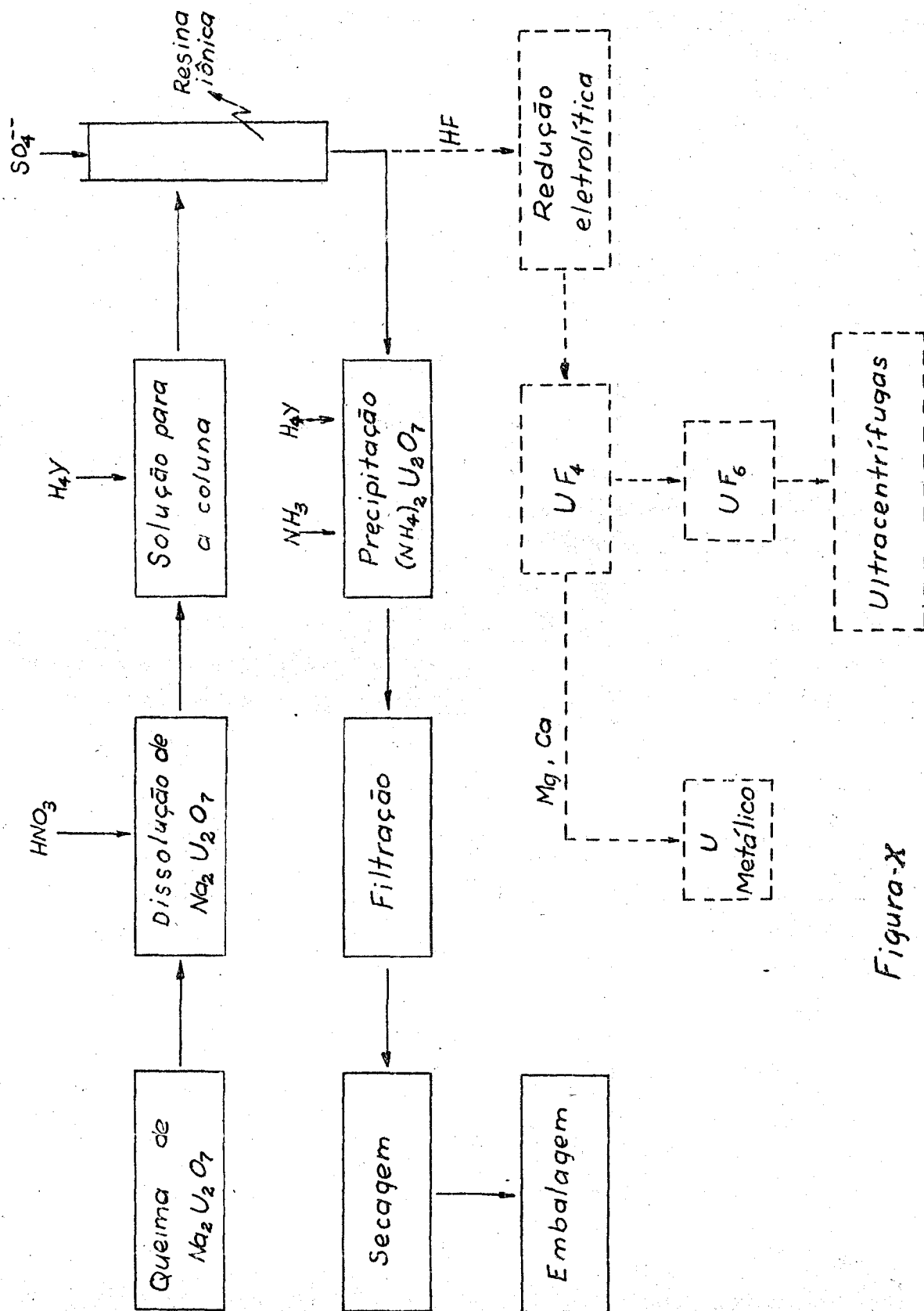


Figura-X

dando a concentração, em U_3O_8 , ao redor de 250 gramas por litro. Deixa-se a suspensão decantar, decantação esta que é mais ou menos fácil dependendo da porcentagem de sílica no lote de diuranato de sódio que está sendo dissolvido. No caso de lote com porcentagem de sílica ao redor de 2,5% tem sido necessário o aquecimento da solução a cerca de 80°C para provocar a coagulação da sílica. Este aquecimento é feito por intermédio de duas resistências elétricas, de aço inoxidável, de 2,5 kw cada.

O resíduo decantado contendo tório, terras raras, sílica coagulada, e matérias insolúveis, é filtrado em malha de algodão (pano) e estocado para eventual recuperação de tório e terras, bem como da pequena quantidade de urânio que não se dissolveu.

Após a separação do resíduo, a solução clarificada de nitrato de uranila é bombeada para a caixa de alimentação da coluna iônica número I, retentora de tório e terras raras. A concentração em U_3O_8 é acertada para cerca de 60 gramas por litro e o pH acertado, com soda ou ácido nítrico, para 1,7 a 1,8. Inicia-se a passagem da solução através da coluna de resina com uma vazão correspondente a 60 litros por hora. Esta coluna, conforme se viu na Parte I, é destinada somente a reter o tório e as terras raras, e apenas cerca de 15% do urânio da solução fica também prêso na mesma. Dessa maneira é possível passar através dessa primeira coluna mais de uma carga, correspondendo a um total de 120 quilos de U_3O_8 . Os efluentes desta coluna são recebidos nos tanques de polietileno de cerca de 280 litros e bombeados para os tanques de alimentação das colunas número II e III para a purificação dos demais elementos que não tório e terras raras. A "frente" do efluente da coluna retentora de tório e terras raras é desprezada e só se começa a coletar a solução efluente quando a mesma fica ligeiramente amarela.

As colunas número II e III estão em paralelo, isto é, a solução vinda da coluna I alimenta uma ou outra coluna independentemente. A capacidade das colunas II e III é de 25 quilos de U_3O_8 cada uma.

Após transportar a solução efluente desta coluna, com urânio, para os tanques de alimentação das colunas de purificação pròpriamente ditas, adiciona-se o sal sódico de EDTA à solução, na proporção de 5% sôbre U_3O_8 , reacertando-se então o pH para 2,5, com soda ou ácido nítrico, e a concentração em U_3O_8 a cêrca de 60 gramas por litro. Essa solução fica em repouso durante cêrca de doze horas sendo então passada através da coluna de purificação pròpriamente dita. Os efluentes dessa coluna são separados em três frações: a frente, sem urânio, é desprezada; o corpo, com muito pouco urânio, é encaminhado para recuperação com soda; e a cauda, já com urânio em contração apreciável, é encaminhada para reciclagem.

Terminada a carga lava-se a coluna com 260 litros de solução do sal de amônio de EDTA, na concentração de 100 mg por litro, sendo o pH desta solução igual a 2,5; êste é acertado para êste valor com amoníaco ou ácido nítrico, dependendo do caso. O efluente desta lavagem contém o urânio correspondente à solução existente nos interstícios da resina e é usado então para carga seguinte. Terminada a lavagem com EDTA lava-se com água; o volume desta lavagem, feita para retirar o EDTA, corresponde ao volume livre da coluna, isto é, cêrca de 70 litros. O efluente dessa lavagem contém muito pouco urânio, em concentração de alguns miligramas por litro, e é então encaminhado para recuperação com soda. Faz-se então uma lavagem em sentido inverso ("back-wash") com água o que provoca a eliminação de alguma sílica que eventualmente se precipite nos interstícios da resina. Esta precipitação de sílica ocorria comumente quanto a matéria prima correspondia a lotes com cêrca de 2,5% de sílica, quando não se aquecia a solução de nitrato de uranila após a dissolução do diuranato de sódio. Para os lotes com 0,5 % de sílica não se notou precipitação visível de sílica. Terminada a lavagem em sentido inverso a coluna é lavada ainda com solução de ácido nítrico 0,1 a 0,2 molar usando-se um volume de lavagem correspondente a 200 litros. Esta lavagem, conforme se viu na Parte I, é feita para eliminar-se o fósforo adsorvido fisicamente na resina.

Os efluentes da lavagem nítrica, contendo urânio na concentração de 1 a 2 gramas por litro, voltam aos tanques de dis solução do diuranato de sódio, ou então são usados para diluir a solução de carga da coluna I.

A eluição da coluna II ou III é feita com sulfato de amônio 0,5 molar sendo o pH acertado a 1,8 com amoníaco ou ácido sulfúrico, levando-se a eluição até o ponto em que tenha sido retirado todo o urânio da coluna. O eluído é dividido em duas frações. A frente, até aparecer o urânio, é desprezada e o corpo e cauda, constituídos pela so lução de sulfato de uranila, são encaminhados para a precipitação do diura nato de amônio. Esta é levada a efeito após ter-se juntado, à solução de sulfato de uranila, EDTA na proporção de 2 a 3% relativamente ao U_3O_8 .

Terminada a eluição com sulfato de amônio 0,5 molar elui-se ainda com sulfato de amônio um molar, a pH 1,8, sendo - que esta última solução é constituída pelo sulfato de amônio formado na pre cipitação do diuranato de amônio. A eluição com sulfato de amônio um mo- lalar tem a finalidade de limpar a coluna de uma eventual contaminação de tó rio e terras e que não foram completamente eliminados na coluna número I. Esses eluídos são desprezados, lavando-se em seguida a coluna com água até não haver mais indicação da presença de sulfato, desprezando-se a água de lavagem. O condicionamento da resina da coluna II ou III é feito com cerca de 70 litros de solução de nitrato de amônio 0,01 molar e a pH igual a 2,5, estando então as colunas prontas para nova carga.

As recuperações de urânio das soluções - muito diluídas, constituídas pelas frentes e caudas de efluentes das colu- nas, são feitas sempre com soda sendo que se despreza o sobrenadante. Após ter-se acumulado quantidade suficiente de precipitado de diuranato de só - dio, obtido nas recuperações, esse diuranato é dissolvido com ácido nítri- co, até pH igual a 2,5, no próprio tanque de recuperação; transfere-se a solução resultante para as caixas de alimentação das colunas II e III, isto é, as de purificação pr opriamente ditas, acertando-se então as condições para as cargas, conforme já descrito. Essas soluções a serem recuperadas - estão livres de tório e terras pois já passaram pelas colunas I ou II ou III

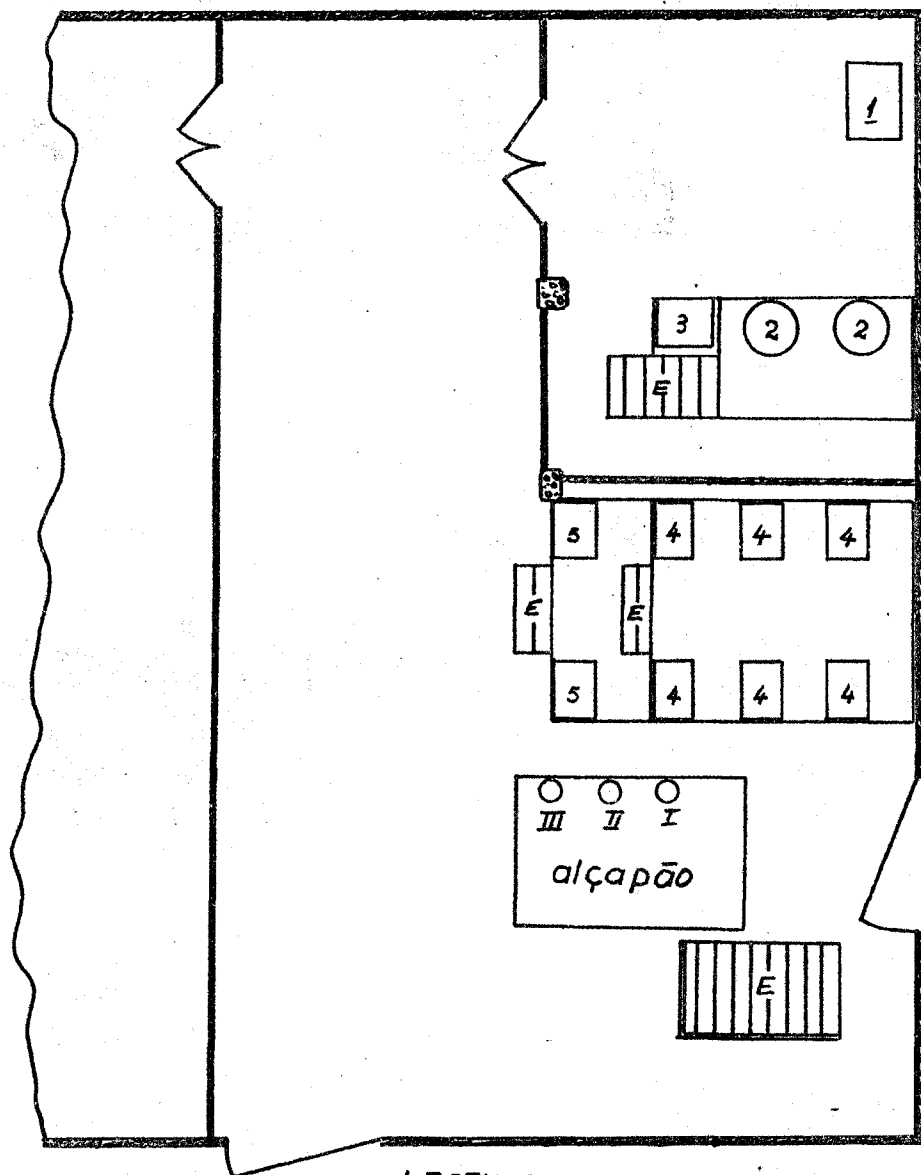
A coluna I, de retenção de tório e terra raras, só é eluída quando pela mesma já passaram cerca de 120 quilos de U_3O_8 . A eluição é feita primeiramente com solução de sulfato de amônio 0,25 molar e pH igual a 2,5, usando-se como solução eluente o sulfato de amônio sobrenadante obtido na precipitação final do diuranato. O eluido tem um volume aproximado de 300 litros e contém praticamente todo o urânio absorvido na coluna I. O tório e as terras da coluna I não são eluídos com a solução de sulfato de amônio 0,25 molar e a pH igual a 2,5. Este eluido é aproveitado para carga das colunas II e III, aos poucos, juntamente com a solução de nitrato de uranila que percola, no início da carga, através da coluna I.

Em seguida faz-se a eluição para recuperação do tório e terras raras, usando-se solução de sulfato de amônio um molar - sendo o pH igual a 1,8. Essa solução de sulfato de amônio é constituída também pelo sobrenadante da precipitação do diuranato de amônio. O eluido desta operação, com um volume correspondente a cerca de 200 litros, contém todo o tório e terras raras os quais são então precipitados com soda. Separa-se o líquido por decantação, o sobrenadante é desprezado, e o tório e terras são estocados. Faz-se então uma lavagem da coluna, em sentido inverso, com água, até eliminação total do ion sulfato, e em seguida com cerca de 70 litros de ácido nítrico 0,01 molar para recondicionar a coluna.

Tôdas as soluções são preparadas com água de ionizada a qual é obtida da estação de tratamento de água para a piscina do reator do IEA e na qual se fez uma derivação, com canalização de clorêto de polivinila, encaminhando a água da estação de tratamento, situada no porão do prédio do reator, para os prédios dos laboratórios onde se encontra instalada a Usina Pilôto.

As Figuras XI e XII apresentam a planta da instalação da Usina e a Figura XIII detalhes das operações segundo a linha de produção descrita.

Disposição dos componentes da Usina Piloto
-andar térreo em escala de 1:100 aproximadamente



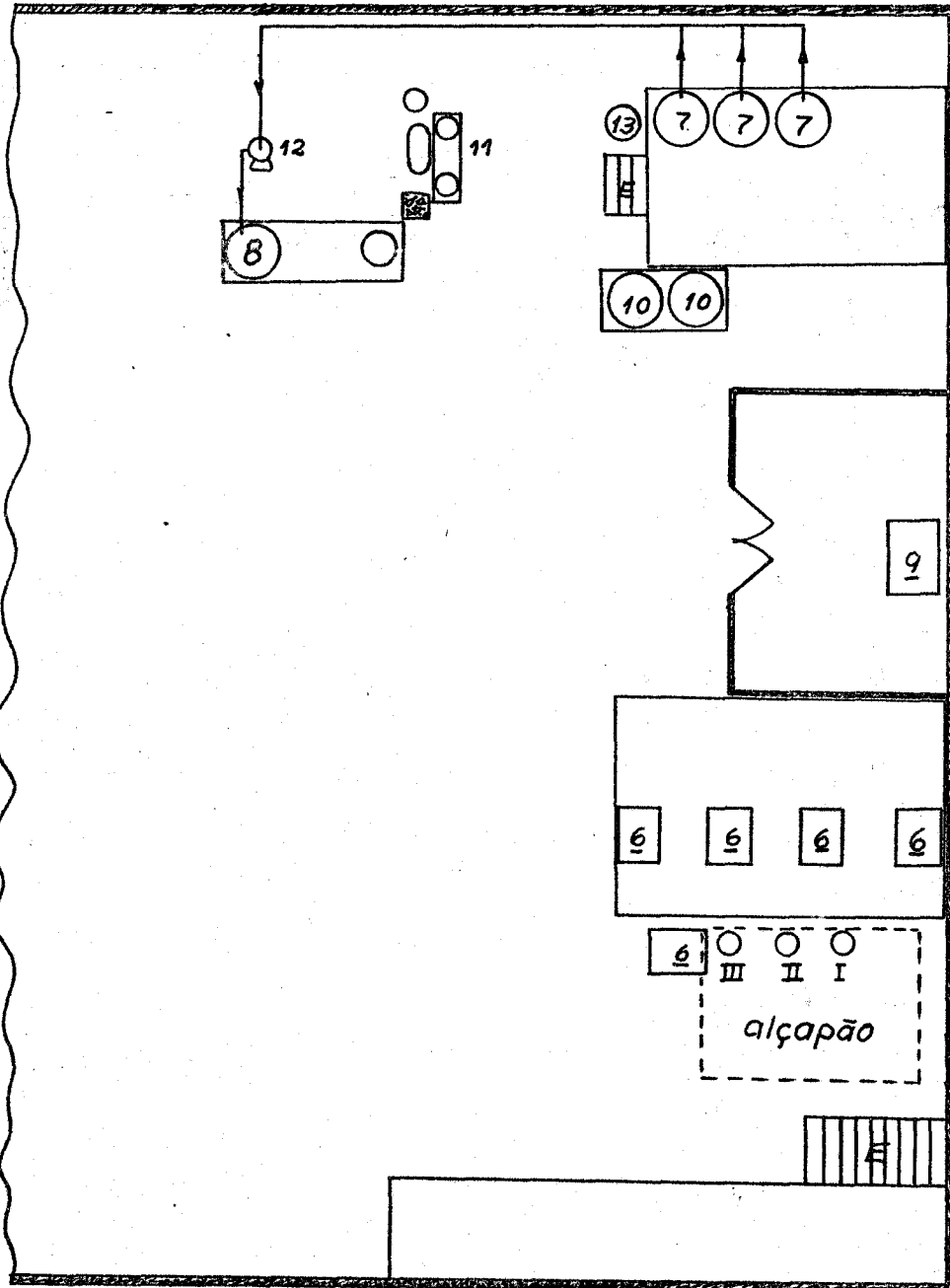
LEGENDA

- 1- Estufa para queima do D.U.S. 2- Tanques de dissolução.
 3- Solução filtrada de 2. 4- Tanques de alimentação.
 5- Tanques auxiliares. E- Escadas.
 I- Coluna para retenção de Th. e Terras raras.
 II- Coluna de purificação propriamente dita.
 III- Coluna de purificação propriamente dita.

44.B

FIGURA XII

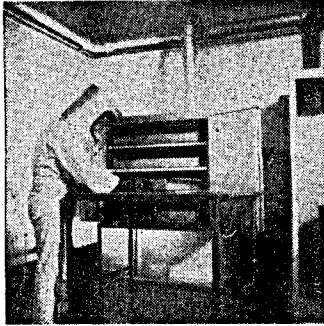
Disposição dos componentes da Usina Piloto
- Sub-solo - em escala de 1:100 aproximadamente



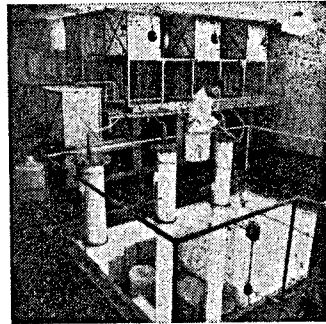
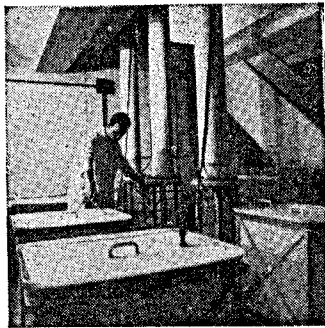
LEGENDA

- | | |
|--|-------------------------------------|
| 6 - Tanques de recepção das soluções efluentes das colunas | 8 - Filtração DUA |
| 7 - Tanques para precipitação DUA | 10 - Tanques para recuperação de U. |
| 9 - Estufa para secagem DUA | 12 - Bomba de diafragma. |
| 11 - Instalação central de vácuo | |
| 13 - Cilindro de qds Amoniaco | |

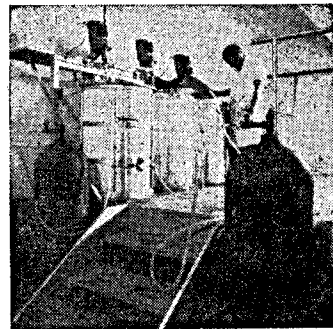
FIGURA XIII



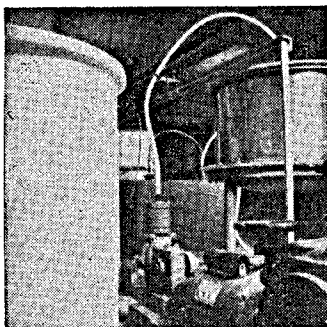
1 — Queima do DUS

2 — Alimentação das
colunas

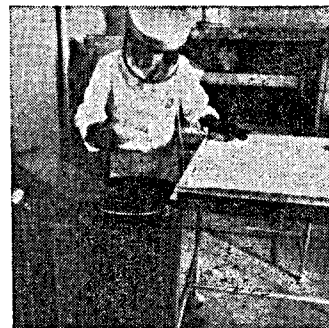
3 — Recepção dos efluentes



4 — Precipitação do DUA



5 — Filtração do DUA



6 — Secagem e embalagem

XII- PRECIPITAÇÃO E FILTRAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO

Terminada a eluição da coluna II ou da coluna III as soluções de sulfato de uranila são bombeadas para a secção de precipitação constituída por três tanques cilíndricos de polietileno e de capacidade de 280 litros cada um, todos êles providos de misturadores de aço inoxidável e resistências elétricas para aquecimento, também de aço inoxidável.

A concentração de urânio na solução de - sulfato de uranila obtida como eluído das colunas iônicas é de 120 à 140g/l em U_3O_8 e a precipitação é levada a efeito nessas condições de concentra - ção sem ser necessário nenhuma diluição.

Inicia-se a agitação da solução de sulfa- to de uranila e contemporâneamente o aquecimento. Adiciona-se o sal de amô- nio de EDTA na proporção de 3% calculado sôbre U_3O_8 e quando a temperatura atinge aproximadamente 40° C, começa-se a passar o amoníaco gasoso. As primeiras porções de amoníaco são consumidas na neutralização da acidez livre da solução e a temperatura sobe ràpidamente, em consequência da neutraliza- ção, a cêrca de 60° C . Controla-se a vazão de amoníaco de tal forma que a precipitação pròpriamente dita inicie-se à temperatura correspondente a 65 ou 70° C. O amoníaco é introduzido, na vazão de cêrca de 5 gramas por minu- to, borbulhando primeiramente em glicerina contida num frasco de lavagem - sendo que não se fez a diluição do amoníaco com ar.

A introdução do amoníaco é feita por um - tubo de aço inoxidável de 1,5 centímetros de diâmetro e ligado ao tanque do amoníaco por tubulação de polietileno. A ponta do tubo de aço inoxidável é fechada e o mesmo é provido de quatro fileiras de pequenos furos diame- tralmente opostos feitos ao longo de cêrca de 8 centímetros do tubo, a partir da base. O diâmetro dos furos é de cêrca de 1 a 2 milímetros.

Atingida a temperatura de 70° C desliga - se o aquecimento, continuando-se a passagem do amoníaco até pH compreendi-

46.

do entre 7 e 7,5 não permitindo nunca que este pH ultrapasse a 7,5, pois que o diuranato de amônio formado nestas condições, sem apresentar melhores característicos para redução a UO_2 , forma um precipitado dificilmente filtrável.

Atingido o pH ótimo mencionado interrompe-se a passagem do amoníaco e continua-se a agitação por mais meia hora. Deixa-se decantar durante cêrca de meia hora, removendo-se então a solução sobrenadante, constituída por sulfato de amônio, que será usada para eluição da coluna I ou para eluição correspondente à cauda das colunas II ou III.

Removida quase a totalidade do sobrenadante agita-se o precipitado, manualmente e com agitadores constituídos por pás de aço inoxidável e bombeia-se a suspensão ainda quente, através de canalização de nylon, para a secção de filtração.

O precipitado é filtrado em lona adaptada em filtro de aço inoxidável com as dimensões aproximadas de 60 centímetros de diâmetro por 50 centímetros de altura. Quando o precipitado está quase sêco lava-se com quatro frações, de dez litros cada uma, de solução de nitrato de amônio a 2% e a pH entre 7 e 7,5. Entre cada lavagem deixa-se o precipitado ir quase a sêco e após a última lavagem seca-se bem a vácuo. Em seguida o precipitado é removido manualmente, usando-se canecas de plástico, para bandejas de aço inoxidável e secado a $70^{\circ} C$ durante vinte e quatro horas. Terminada a secagem o material é embalado em sacos de polietileno.

XIII - ANÁLISES DE CONTROLE PARA AS OPERAÇÕES DE USINA

Para as determinações analíticas necessárias ao andamento das várias operações da Usina, tais como determinação da concentração das soluções a alimentarem as colunas, medidas e acertos de pH, umidade de precipitados, etc. são tomadas alíquotas de 500 mililitros, no caso das soluções, e enviadas ao Laboratório de Química Analítica. As concentrações das soluções, expressas sempre em U_3O_8 são determina

das polarográficamente. Terminada a análise a solução correspondente é recolhida em garrações de vidro de cêrca de 20 litros os quais, quando cheios, são devolvidos à Usina para recuperação do urânio.

Determina-se a concentração da solução decorrente do ataque do diuranato de sódio com ácido nítrico; a concentração dessa solução após diluição para alimentação das colunas; a concentração das soluções efluentes da coluna I; a concentração das soluções de sulfato de uranila, decorrentes das eluições das colunas II e III destinadas à precipitação do diuranato de amônio, dando, ao todo, cinco determinações de concentrações, polarográficamente, para um "run" completo da Usina. Determina-se ainda, rotineiramente, o grau de umidade de cada partida do diuranato de amônio, sendo que as análises relativas ao contrôlê de pureza serão discutidas na parte relativa aos resultados analíticos.

XIV - DROGAS QUIMICAS USADAS

Os ácidos sulfúrico e nítrico usados na Usina Pilôto são de grau analítico e fornecidos pela Companhia Nitroquímica Brasileira acompanhados dos respectivos certificados de análise. Duas análises típicas são apresentadas nas Tabelas VIII e IX.

Tabela VIII

Análise Típica de Ácido Nítrico

	%
Ácido Nítrico	82,43
Resíduo	0,0025
Ferro	0,00010
Metais Pesados	0,000056
Clorêto	Negativo
Sulfato	0,00060
Pêso específico	1,460
Côr	Ligeiramente amarela

Tabela IXAnálise Típica de Ácido Sulfúrico

	%
Ácido Sulfúrico	98,64
Resíduo	0,0023
Ferro	0,00007
Métals pesados	0,00037
Clorêto	negativo
Substâncias redutôras	0,0016
Nitrato	0,00076
Pêso específico	1,830
Côr	Incolor

O amoníaco gasoso usado para a precipitação do diuranato de amônio é também fornecido pela mesma firma em cilindros de ferro com 68 quilos de pêso líquido.

O EDTA, de grau técnico, é fornecido pela firma "Geigy Industrial Chemicals" e é purificado, nos próprios Laboratórios do IEA, por dissolução com amoníaco e reprecipitação com ácido clorídrico.

XV - CONSUMO DE DROGAS QUÍMICAS

O consumo médio de drogas está representado na Tabela X. Note-se que o consumo em ácido nítrico pode ser consideravelmente reduzido se a instalação de purificação é feita junto à usina de beneficiamento do minério. Nêste caso, se o concentrado de urânio é obtido como solução de nitrato de uranila e não como o precipitado de diuranato de sódio, prescindir-se-ia da operação de dissolução do diuranato, com a economia correspondente do ácido usado para dissolução. A obtenção do concentrado de urânio na forma de nitrato é possível se a eluição da coluna aniônica que absorve o complexo negativo decorrente do ataque ácido, do minério, com ácido sulfúrico, fôr feita com ácido nítrico.

O consumo de drogas pode também ser reduzi-

do se em vez de usar-se a resina iônica na forma de coluna fixa, a mesma fôr usada em movimentação em contra-corrente com as soluções de carga ou de eluição. Principalmente o rendimento das operações de eluição é aumentado com o sistema em contra-corrente.

Tabela X

Consumo de Drogas Químicas em
Quilo de Droga por Quilo de -
U₃O₈ Produzido

	Disso- lução DUA	Elui- ção Col. I	Elui- ção Col. II	Preci- pita- ção do DUA	Carga Col. II	Lava - gem Col. II ou III	Condiciona - mento		Água deio niza da	Total
							Col. I	Col. II		
HNO ₃	1,0	-	-	-	-	0,11	0,05	0,05	-	1,21
H ₂ SO ₄	-	0,16	0,67	-	-	-	-	-	-	0,83
NH ₃	-	-	0,22	0,17	-	-	-	0,025	-	0,42
EDTA	-	-	-	0,03	0,05	0,001	-	-	-	0,081
H ₂ SO ₄ técnico	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,04
NaOH técnico	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,04

XVI - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As finalidades de construção de uma Usina Pilôto são bem apanhadas por Jordan (23).

A necessidade para construção e operação de uma usina pilôto vem de três origens: primeiro, por não ser possível - predizer com certeza o efeito, num processo químico, de um aumento na escala de operação e no tamanho da aparelhagem. É quase impossível projetar uma usina completa, lançando mão dos dados do laboratório sômente. Uma U-

sina Pilôto, cujo tamanho é intermediário entre o Laboratório e a Usina de Produção, serve para verificação das teorias e resultados obtidos em Laboratório. Permitirá aos experimentadores avaliar o efeito de uma mudança - quando na escala de operação e permitirá obter dados úteis para o projeto da Usina de Produção propriamente dita.

9 A segunda razão provém do fato de se necessitar uma certa quantidade do produto final para que as suas propriedades e usos possam ser examinados criticamente. Isso só pode ser conseguido se os Laboratórios puderem dispôr de quantidades substanciais do produto e com as quais então irão trabalhar.

A terceira razão consiste no exame de quais os materiais que serão produzidos também na Usina Pilôto, além do produto principal, e que poderão ser considerados, como sub-produto e, portanto, - com interêsse econômico.

A construção da Usina Pilôto do IEA foi orientada mais pelas razões um e dois; isto é, procurou-se obter informações de caráter tecnológico relativas ao método de produção desenvolvido na Parte I dêste trabalho, bem como treinar pessoal para êste tipo de trabalho, finalidade das mais importantes numa organização como o Instituto de Energia Atômica. Assim é que, especificamente, vem servindo a Usina Pilôto para estudo e exame dos problemas tecnológicos relacionados com a dificuldade eventual de dissolução do material original, maior ou menor facilidade de filtração do material não dissolvido, eliminação preliminar de algumas impurezas no processo de dissolução, condições de trabalho das colunas de resinas iônicas, condições de precipitação do DUA, impurezas introduzidas nas soluções em processamento pelo material de construção dos vários equipamentos. Tem ainda servido a Usina para o estudo da movimentação dos líquidos nas canalizações de plástico e nas bombas de recalque; estudo de estanqueidade dos tipos de canalização e válvulas; estudo da reprodutibilidade do processo em escala pilôto quando comparado com o processo desenvolvido em escala de laboratório; treinamento do pessoal a tomar conta das vá -

rias operações da usina, projeto das modificações necessárias para obtenção, como produto final, de tetrafluorêto de urânio, em vez de DUA, ou obtenção - contemporânea dos dois compostos.

A segunda razão determinante de construção de usinas pilôto também teve importância capital na decisão do IEA executar tal projeto. Para que os metalurgistas pudessem executar algumas experiências relativas à redução de compostos de urânio a óxido cerâmico UO_2 ou para que pudessem estudar condições de redução desses mesmos compostos a urânio metálico, seriam necessárias, evidentemente, quantidades superiores àquelas que um laboratório pode produzir. Além disso, no caso particular do IEA, havia também o interesse da construção de um reator sub-crítico, pelo grupo de físicos de reatores, preenchendo assim, uma vez mais, a finalidade mencionada do IEA que é treinamento de pessoal, treinamento este que abrangeria desde os Químicos de Laboratório, Engenheiros Químicos e Técnicos da Usina Pilôto e Engenheiros Metalurgistas e Físicos de Reatores, estes para construção de um reator sub-crítico.

Permitiu também a operação da usina examinar se as condições de trabalho no que diz respeito à segurança e higiene, problemas extremamente importantes no caso de trabalho com materiais uraníferos em virtude dos conhecidos efeitos de envenenamento causados por compostos de urânio.

É comum que, depois de feitas as adaptações de uma Usina Pilôto, se deseje usá-la como uma Usina de Produção e então esta Usina passaria a trabalhar em bases rotineiras. Desde que a Usina passou a ser uma unidade de produção pode se pressupor que os trabalhos de desenvolvimento já cessaram e que a maioria do pessoal técnico pode ser transferido a outra tarefa. Nada entretanto está mais longe da verdade. Uma Usina Pilôto usada como Usina de Produção, apesar de seu tamanho pequeno, está sujeita a todas as dificuldades de uma Usina de Produção. Necessitará tantos homens - quanto uma usina de produção, supervisão e manutenção constantes, sendo que os trabalhos de engenharia deverão ser, provavelmente, mais engenhosos do que os de uma Usina de Produção. Não é porque o trabalho experimental, por hipó-

tese, já está terminado que não se necessitará mais de engenheiros. Muda-se apenas a natureza dos deveres destes homens, pois a operação contínua de uma Usina Pilôto trará sempre novos problemas e êsses têm que ser resolvidos.

PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE URÂNIO ATOMICAMENTE PUROS
NO
INSTITUTO DE ENERGIA ATOMICA

PARTE III

RESULTADOS ANALÍTICOS E QUALIDADE DO PRODUTO

XVII - INTRODUÇÃO

O grau de pureza de compostos de urânio, ou de urânio metálico, destinados a fins nucleares, deve ser analisado em função de dois critérios principais, a saber: primeiro, a influência que a impureza terá no processo de manufatura do elemento combustível; segundo, a influência que a impureza terá nas características nucleares propriamente ditas.

Relativamente ao primeiro característico, alguns elementos que não seriam prejudiciais sob o ponto de vista nuclear, tais como carbono, enxofre, hidrogênio e fósforo, devem ser mantidos em baixas proporções em virtude do efeito de endurecimento do urânio metálico laminado a frio. Pela mesma razão, mas de um modo menos pronunciado, ferro, cromo, níquel, cobalto, cobre, manganês e vanádio devem também ser mantidos em baixas proporções. Molibdênio forma um fluorêto volátil o qual é prejudicial nas bombas de difusão para separação dos isótopos urânio-235 e urânio-238. Os elementos que formam fluorêtos não voláteis causam problemas tecnológicos de formação de pó quando da oxidação de tetrafluorêto de urânio, com flúor, a hexafluorêto de urânio, (31).

Os requisitos de pureza de urânio metálico, ou de seus compostos, podem variar, dependendo do uso que se irá fazer do material ou, eventualmente, até do estágio das operações de purificação, pois um dado elemento que contamine o produto numa certa fase, poderá ser automaticamente eliminado na fase de obtenção do produto final, tal seja, urânio metálico, ou tetrafluorêto de urânio, ou hexafluorêto de urânio ou

óxido cerâmico UO_2 . Por exemplo, se a finalidade de um conjunto de operações de purificação é levar a um produto tal como tetrafluorêto de urânio para ser posteriormente utilizado para redução a urânio metálico com magnésio, seria desnecessário, se isso fôsse conveniente em benefício de simplificação ou barateamento do processo, a descontaminação muito alta do magnésio na operação anterior à formação de fluorêto duplo de sódio e urânio.

Segundo Rodden (24) deve-se levar em conta o destino a ser dado ao urânio, ou composto, sendo que a última palavra será dada pelos Físicos de Reatores que dirão se o material serve para um ou outro tipo de reator. Há casos de reatores, por exemplo, em que é de interesse adicionar-se boro ao elemento combustível para aumentar a vida do mesmo. Este é o caso específico, por exemplo, do Engineering Test Reactor, ETR, no qual se incorpora quantidades apreciáveis de boro ao elemento combustível (25).

Relativamente à influência que as impurezas terão nas características nucleares propriamente ditas, procura-se fazer com que a quantidade e a natureza dessas impurezas sejam tais a causar a menor absorção possível de neutrons, especialmente no caso de elementos combustíveis feitos com urânio natural onde a disponibilidade de material físsel, U-235, é limitada. A absorção prejudicial de neutrons pelas impurezas dar-se-á em dois casos: primeiro, no caso de elementos presentes em pequenas quantidades no material uranífero, mas que tenham grande secção de choque para absorção; segundo, quando a secção de choque de absorção de neutrons não é grande mas a quantidade de elemento-impureza ultrapasse um certo limite a partir do qual a absorção de neutrons já é significativa, apesar daquela pequena secção de choque.

XVIII - "EQUIVALENTE EM BORO"

A mera soma das quantidades de impurezas para indicar a qualidade de um material nuclear é pouco representativa.

Para se ter uma noção quantitativa de a valiação do efeito da presença de pequenas quantidades de elementos com a ta secção de choque, ou da presença de grandes quantidades de elementos - com baixa secção de choque, é conveniente tomar-se um elemento químico cuja combinação quantidade-secção de choque seja bastante conhecida no -que diz respeito a seu efeito prejudicial no urânio que constitui o elemento combustível.

O elemento químico que se pode tomar co mo índice é o boro. Por ser êste elemento conhecido pela sua eficiência a centuada na absorção de neutrons, usa-se o "equivalente em boro" como uni dade para a caracterização da capacidade de absorção de neutrons de uma substância.

São perfeitamente conhecidas as dificul dades encontradas, e devidas principalmente a êsse elemento, quando do i nício da produção maciça de urânio nos Estados Unidos (10) e (21). As pri meiras partidas de urânio, metálico ou na forma de compostos, não podiam ser usadas em virtude da alta proporção de boro, proporção essa acima de algumas partes por milhão. Êsse boro surgia no produto final ou pela im possibilidade de sua eliminação quando da purificação do material uranife ro ou por ser introduzido no urânio da operação de redução por calcioter- mia, em virtude do cálcio já estar contaminado pelo boro. A maioria dos métodos analíticos para avaliação das qualidades do urânio foram desenvol vidas tendo o elemento boro em mente (10) e (21). O método espectrográfi- co de destilação por carregador (11) foi desenvolvido, inicialmente, ape- nas para a determinação de boro. Ficou-se, assim, conhecendo bastante o e -feito prejudicial do boro e o quanto uma outra dada impureza afetava as propriedades nucleares de um material, quando comparadas com uma certa quantidade de boro que se sabia prejudicial.

O "equivalente em boro" é definido como a quantidade dêste elemento necessária para provocar a mesma absorção de neutrons causada pela quantidade de elemento-impureza existente no mate- rial em estudo (urânio, tório, grafite, berílio, etc.). O equivalente em

boro é correspondente ao chamado "coeficiente de perigo" (10), tão somente que neste último caso o elemento referência é constituído pelo urânio.

Indicando por s_i a secção de choque para absorção de neutrons lentos, de um elemento-impureza i , expressa em $\text{cm}^2/\text{átomo}$; por A_i o valor do átomo-grama desse elemento i ($\text{g}/\text{átomo-grama}$); por N o número de Avogadro, ter-se-á que a área S_i , em cm^2 , que um grama do elemento apresenta ao fluxo de neutrons (ou mais rigorosamente, a probabilidade do processo nuclear correspondente à absorção dos neutrons por um grama do elemento-impureza) é

$$S_i = \frac{s_i}{A_i/N} \quad \text{cm}^2/\text{g}$$

Se m_i é o número de gramas de elemento-impureza presentes em um milhão de gramas do urânio (ou um seu composto) que constitue o elemento combustível, ter-se-á que a probabilidade de reação nuclear mencionada, ou seja, o efeito da impureza na absorção de neutrons será

$$\text{efeito do elemento-impureza } i = S_i m_i$$

Analogamente, se S_B é a expressão análoga, para o boro, à expressão de S_i vista para o elemento-impureza i , e sendo m_B o número de gramas de boro presentes em um milhão de gramas de urânio, tem-se

$$\text{efeito da impureza-boro} = S_B m_B$$

O "equivalente em boro", que é a massa de boro capaz de causar o mesmo efeito que a massa m_i de elemento-impureza, será obtido igualando-se as expressões correspondentes aos efeitos do boro e da impureza i e calculando-se a massa m_B de boro, i.e.,

$$S_B m_B = S_i m_i$$

e portanto o "equivalente em boro" $m_B = EB$ será:

$$\text{equivalente em boro} = EB = m_B = m_i S_i / S_B$$

ou seja

$$EB = m_B = m_i (s_i / A_i) / (s_B / A_B)$$

Tomando os valores numéricos para as constantes s_B e A_B do boro como

$$s_B = 755 \text{ barns}$$

e

$$A_B = 10,82 \text{ g}$$

tem-se

$$EB = m_B = m_i \frac{s_i / A_i}{69,77} \quad \text{g de impureza} / 10^6 \text{ g U}$$

A determinação do valor numérico do "equivalente em boro" para um dado material uranífero (urânio metálico ou óxido cerâmico, por exemplo), cujas características de absorção parasítica de neutrons tenham se mostrado como convenientes para permitir a utilização desse material como elemento combustível, indicará o valor limite a que deve satisfazer o "equivalente em boro" de um outro material uranífero que se pretende usar como elemento combustível. Evidentemente, só terá significado o "equivalente em boro" considerado para todos elementos-impurezas, isto é, só terá significado o "equivalente em boro total" o qual será a somatória dos equivalentes para cada elemento. Dessa maneira poderá haver compensações nas quantidades de elemento-impurezas entre dois materiais que satisfaçam a condição de serem, ambos, atômicamente puros. Por exemplo, sob o ponto de vista nuclear, a quantidade de cádmio (ou o "equivalente em boro" para cádmio) poderá ser eventualmente alta desde que o urânio em estudo não tenha gadolínio, e vice-versa. O importante é que a somatória dos vários EB não ultrapasse um certo limite predeterminado, o qual tenha sido judiciosa e criticamente determinado experimentalmente.

O valor numérico do "equivalente em boro total" que tem sido costume adotar é o correspondente ao de padrões Merck

58.

Darmstadt (26) com a especificação de EB (total) = 1,2 para as impurezas expressas em partes por milhão, referidas a urânio metálico, (ou $1,2 \times 10^{-4}$ quando as impurezas são expressas em percentagem).

XIX-RESULTADOS ANALÍTICOS DO DUA PRODUZIDO NA USINA PILOTO

Conforme já foi assinalado, ponto de extrema importância seria o controle analítico do material produzido. A falta de equipamento de espectrografia ótica, no IEA, adequado para este tipo de análises forçou-nos a procurar comprovação da qualidade de nosso material em laboratórios ou grupos de pesquisadores com tradição comprovada nessa linha de trabalhos de controle. Algumas partidas foram analisadas pelo "New Brunswick Laboratory", da Comissão de Energia Atômica Americana, por gentileza de C.J. Rodden e outras pela "General Atomic, Division of General Dynamics" nos Estados Unidos.

Os métodos de análises adotados em ambos laboratórios não permitiam a análise das terras raras e o adotado pela General Dynamics não analisava ainda o fósforo. Foi necessário então o desenvolvimento do método analítico para este último elemento, usando a técnica de diluição isotópica (19), e a determinação dos fatores de descontaminação - para as terras raras usando também a técnica dos materiais marcados, conforme descrito em IV-3 na Parte I do presente trabalho. Dessa maneira os valores em partes por milhão apresentados nas tabelas que seguem são obtidos diretamente para todos elementos, inclusive para o fósforo, nas amostras de diuranato de amônio purificado, e para as terras raras por intermédio do fator de descontaminação determinado em IV-3.

Como o fator de descontaminação é o fator global para todas as terras, não seria possível o cálculo das descontaminações dos elementos de alta seção de choque para absorção de neutrons lentos, - isto é, samário, gadolínio, disprósio e európio. Entretanto, o método de purificação proposto no presente trabalho não fraciona as terras raras e portanto a proporção desses elementos relativamente ao total de terras ain

da eventualmente presente no material puro, é a mesma da do material original, isto é, 0,1 do total de terras, de acordo com a análise apresentada em (22). Melhor ainda, para se ter o valor de cada elemento mencionado em separado e não dos quatro em conjunto, pode-se tomar, aproximadamente, a proporção desses elementos na composição das terras raras da monazita brasileira, de acordo com a análise dada por Krumholz e colaboradores (27). A Tabela XI dá a proporção daqueles elementos de acordo com (27).

Tabela XI

Proporção de Sm, Eu, Gd e Dy, -
Relativamente ao Total de Ter-
ras Raras, na Monazita Brasi -
leira (27).

Sm_2O_3	3%
Eu_2O_3	0,06%
Gd_2O_3	1%
Dy_2O_3	0,4%

Como as terras totais representam cerca de 0,2% (0,25% relativamente a U_3O_8) no diuranato de sódio original, de acordo com (22), a proporção das terras de alta seção de choque na matéria prima é, aproximadamente, a dada na Tabela XII .

Tabela XII

Proporção de Sm, Eu, Gd e Dy no
Diuranato de Sódio Original. -

	Porcentagem	ppm
Sm_2O_3	0,075	75
Eu_2O_3	0,00015	1,5
Gd_2O_3	0,0025	25
Dy_2O_3	0,0010	10

A combinação dos fatores de descontaminação dados

nas Tabelas II e IV da Parte I do presente trabalho, e mais ainda a descontaminação adicional obtida na precipitação do DUA com amoníaco gasoso em presença de EDTA, Tabela V, dá um fator de descontaminação total maior que 10^6 . Admitindo um coeficiente de segurança para as operações da Usina, quando comparadas com as de Laboratório, da ordem de 10^2 , ter-se-á o fator de descontaminação para as terras como sendo maior que 10^4 . Tomando-se, portanto, este valor para o fator de descontaminação ter-se-á a proporção dos elementos de terras raras de alta secção de choque apresentada na Tabela - XIII.

Tabela XIII

Quantidades de Sm, Eu, Gd e Dy no DUA Puro
Calculadas com o Fator de Descontaminação
Igual a 10^4 (ppm relativamente a U_3O_8).

	ppm
Sm ₂ O ₃	0,009
Eu ₂ O ₃	0,0002
Gd ₂ O ₃	0,004
Dy ₂ O ₃	0,001

XX - DETERMINAÇÃO DO "EQUIVALENTE EM BORO" PARA O URÂNIO PRODUZIDO NA USINA PILOTO.

A Tabela XIV dá os valores dos "equivalentes em boro" parciais e total para o DUA produzido na Usina Pilôto. As secções de choque s_i para o cálculo foram tiradas de Rodden (10), bem como as massas atômicas. As impurezas são dadas em partes por milhão referidas a U - e são os valores médios das análises da "General Atomic" e do "New Brunswick Laboratory". Para as terras raras os valores são os obtidos com o coeficiente de descontaminação igual a 10^4 e para o fósforo o resultado analítico é o obtido por análise direta do DUA pelo método propôsto em (19).

Tabela XIV

Equivalente em Boro do DUA Produzido na Usina Pilôto

	* ppm	** s	*** EB
B	<0,1	755	<0,1000
Gd	<0,01	39100	<0,036
Sm	0,01	8250	0,008
Eu	<0,001	4370	<0,001
Dy	0,001	1100	0,001
Cd	<0,1	3315	<0,042
In	<0,2	190	<0,007
Au	<0,5	98	<0,004
Li	<1	71	<0,147
Ag	<0,1	62	<0,001
Co	<2	37	<0,018
Mn	20	13,2	0,007
Pd	<0,5	8,0	<0,001
Sb	<5	5,5	<0,0003
As	<5	4,1	<0,004
Th	10	7	0,001
Tl	<2	3,3	<0,001
Cr	<5	2,9	<0,004
Ni	<1	4,6	<0,011
Cu	<1	3,69	<0,001
Ga	<1	2,77	<0,006
V	42	5,1	0,059
Fe	20	2,53	0,01
Ge	<0,5	2,35	<0,001
K	45	1,97	0,032
Sn	<0,5	0,6	<0,001
Pb	4,6	0,17	0,001
Zn	<5	1,06	<0,001
Ba	<20	1,74	<0,002
Mo	<1	2,5	<0,0001
P	11	0,9	0,001
Al	15	0,23	0,002
Si	81	0,13	0,006
Bi	<0,5	0,032	<0,0001
Be	<0,05	0,01	<0,0001
Mg	<50	0,063	<0,002
			<0,42

* ppm relativamente a urânio metálico.

** s Secção de Choque em barns

*** EB equivalente em boro

A guisa de comparação apresentam-se na Tabela XV as proporções de impureza em urânio de várias origens.

Tabela XV

Comparação de Compostos de Urânio de Várias Origens

	1	2	3	4	5	6	IEA
Ag	1	n.a.*	0,3	1	n.a	1	< 0,1
B	0,2	<1	0,5	0,1	0,1-0,2	0,2	< 0,1
Cd	0,2	<0,2	0,1	0,1	n.a	0,2	< 0,1
Cr	10	n.a	10	8	20	10	< 5
Cu	10	<1	5	5	20	50	< 1
Fe	35	12	75	40	50 -100	30	20
Mn	5	<4	20	15	10	5	20
Mo	1	<4	2	5	n.a	1	<1
Ni	15	<2	10	8	50	15	<1
Si	20	<10	50	50	80 -100	20	81
V	30	<20	n.a	10	n.a	30	42
Dy	0,10	n.a	n.a	n.a	n.a	0,10	< 0,001
Gd	0,05	n.a	n.a	0,05	n.a	0,05	< 0,01
Th	50	n.a	n.a	n.a	n.a	50	10
Al	n.a	<4	25	25	n.a	n.a	15
C	n.a	n.a	50	n.a	n.a	n.a	n.a
Co	n.a	<1	n.a	5	n.a	n.a	< 2
Mg	n.a	1	30	n.a	n.a	n.a	50
P	n.a	<20	10	50	n.a	50	11
Pb	n.a	<1	5	n.a	n.a	n.a	4,6
Sn	n.a	<1	1	n.a	n.a	n.a	0,5
Zn	n.a	<20	n.a	n.a	n.a	n.a	< 5
Li	n.a	n.a	n.a	0,1	n.a	n.a	< 1
EB**	0,77	<1,18	0,96	0,51	0,76 0,89	0,87	< 0,42

* n.a. análise não indicada

** EB equivalente em boro

1-(U₃O₈) Eldorado Mining and Refining Limited, Catalog March, 1959.

2-(UF₄) Referência (28).

3-(UO₂) Spencer Uranium Dioxide, Nucleonics January, 1960, pg. 14 .

4-(U₃O₈) Merck Darmstadt, Referência (26).

5-(U metálico) Reatores francêses G-2 e G-3, referência (29).

6-(UO₃) Fernald Refinery, referência (3).

IEA- (U₃O₈).

XXI - DISCUSSÃO

A comparação dos valores da última coluna da Tabela XV, isto é, do U_3O_8 - IEA, com os valores das seis primeiras colunas, indica que o produto em questão está dentro das especificações necessárias para se considerar um material como atômicamente puro.

O valor correspondente à sílica, expressa como silício, está mais alto que os correspondentes para as amostras de origem indicada na Tabela XV, com exceção do material usado nos reatores franceses G-2 e G-3. Em verdade este elemento trouxe consideráveis dificuldades aos problemas que tivemos que enfrentar, em especial para a matéria prima correspondente a lotes com mais de 2,5% de sílica. O aquecimento da solução decorrente da dissolução do diuranato de sódio a cerca de 80° C e a lavagem em sentido inverso das resinas, após a carga, deu bons resultados; entretanto, por razões ainda não identificáveis, não tem havido uniformidade quanto a este elemento no produto final e algumas partidas tiveram que ser recicladas por causa da sílica. Entretanto, o silício é material de baixa seção de choque não constituindo assim elemento com o qual se tenha que preocupar sob o ponto de vista nuclear; por outro lado, não tem também constituído problema para a redução do diuranato de amônio a dióxido de urânio, bem como à sinterização do mesmo, de acordo com Souza Santos e colaboradores (18).

O fósforo foi outra impureza que a princípio foi de difícil eliminação, sendo que, ainda na fase de trabalhos de laboratório, a proporção desse elemento no produto final era da ordem de 300 a 500 partes por milhão. A lavagem das colunas de resina com ácido nítrico diluído reduziu as proporções de fósforo de 300 para 40 partes por milhão; posteriormente, quando da lavagem da coluna em sentido inverso, a operação esta feita para eliminação da sílica, a proporção de fósforo caiu de 40 para 10 partes por milhão.

Comparando-se a qualidade do material obtido em laboratório com o obtido em produção propriamente dita, na Usina, nota-se que os elementos cujas proporções aumentaram na fase de produção foram - magnésio, vanádio, manganês e ferro, conforme se verifica pela Tabela XVI.

Tabela XVI

Elementos cuja Proporção no Material Puro é Maior Quando as Operações são Levadas a Efeito na Usina Piloto, em Comparação com as de Laboratório.

	Laboratório (ppm)	Usina (ppm)
Mg	0,9	50
V	<2	42
Mn	4	20
Fe	<2	20

A variação verificada, entretanto, não chega a prejudicar o material, sendo que o equivalente em boro é bem menor que 1,2, conforme se vê pela Tabela XIV; além disso, de acordo com a Tabela XV, verifica-se que estes elementos estão dentro das variações normais para os materiais uraníferos de uma ou outra procedência.

Todas as amostras de DUA produzidas em laboratório deram um conteúdo de vanádio menor que 2 partes por milhão, ao passo que o material da Usina tem apresentado aquele elemento na proporção de 30 a 40 partes por milhão. É possível que haja alguma contaminação de vanádio, quando da precipitação do DUA, vanádio este proveniente do catalisador na fabricação do ácido sulfúrico, de procedência diferente do usado no laboratório. Entretanto, a quantidade não chega a causar preocupações no que diz respeito ao cálculo do equivalente em boro, conforme se vê das Tabelas XIV e XV a menos que esta quantidade venha aumentar, quando então se procurará solucionar o problema.

Algumas partidas foram recicladas por terem sido contaminadas, na operação de precipitação do DUA, com sódio e potássio provenientes de EDTA de grau técnico. Após a purificação do EDTA por

dissolução com amoníaco e reprecipitação com ácido aquêlo problema foi e eliminado.

O cálculo do equivalente em boro, apresentado na última linha da Tabela XV, foi feito para os materiais 1, 2, 3, 4, 5 e 6, usando-se as análises correspondentes a apenas os elementos da Tabela XV, com exceção do produto IEA. Para êste o equivalente em boro foi calculado levando-se em conta um número de elementos razoavelmente maior; êstes elementos são os representados pela análise da Tabela XIV, e são em muito maior número que os elementos usados para o cálculo correspondente relativamente aos produtos de origem indicada na Tabela XV. Apesar disso o valor do equivalente em boro para o produto IEA é muito bom estando bastante aquém do valor 1,2 aceito como limite.

O cálculo do equivalente em boro para as terras raras de alta secção de choque foi feito por intermédio do fator de descontaminação. Estudamos, no momento, o método de diluição isotópica, análogamente ao que foi feito para o fósforo (19), para determinação direta das terras raras no próprio material purificado. Como o equivalente em boro total é bem menor que o valor limite 1,2, isto é, 0,4 restaria uma margem de segurança de 0,8 para o caso da análise direta das terras - darum valor maior que o achado indiretamente pelo fator de descontaminação. As primeiras experiências levadas a efeito, de análise direta das terras no produto final, indicam uma contribuição menor que 0,2 para o equivalente em boro, devida às terras. O equivalente em boro total passaria a ser menor que 0,6, o que ainda está muito aquém do valor limite.

Deve-se notar ainda, o que é de extrema importância, que os resultados analíticos da Tabela XIV, bem como o cálculo do equivalente em boro na mesma Tabela, correspondem a material produzido na Usina Pilôto propriamente dita e não em condições de laboratório onde é mais fácil um contrôle que permita chegar ao grau de pureza que se deseja, praticamente.

REFERÊNCIAS

- 1) Lima, F. W. e Abrão, A.
Purificação de Água para Uso em Instalações Nucleares- Tratamento da Água para o Reator de Piscina do Instituto de Energia Atômica, "Engenharia" nº 191, revista do Instituto de Engenharia de São Paulo.
- 2) Lima, F. W., Pagano, C. e Abrão, A.
Recuperação do Césio-137 da Água dos Reatores de Piscina. XI Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Salvador, Bahia, julho de 1959. Ind. Eng. Chem. International, Ed., 25, 147 (1960).
- 3) Lima, F. W., Tognoli Atalla, L., Abrão, A. e Pagano, C.
Fission Products in the Water of the Brazilian Swimming Pool Reactor 2ª Conferência Internacional de Usos Pacíficos de Energia Atômica, Genebra, 1958, página 532, vol. X.
- 4) Lima, F. W.,
Separação Industrial de Elementos Físseis, "Engenharia", janeiro de 1959.
- 5) Lima, F. W., Abrão, A. e Pagano, C.
Análises por Ativação Levadas a Efeito com o Reator de Piscina do Instituto de Energia Atômica, Parte I. Anais da Assoc. Brasil. Quim. XVIII, 211 (1959).
- 6) Lima, F. W., Tognoli Atalla, L., Abrão, A. e Pagano, C.
Análises por Ativação Levadas a Efeito com o Reator de Piscina do Instituto de Energia Atômica, Parte II, Uso da Técnica de Espectrometria de Raios Gama, Anais da Assoc. Brasil. Quim. XIX, 41 (1960)
- 7) Lima, F. W.,
Separação e Identificação de Produtos Formados na Fissão de Tório-232, Tese de Concurso de Livre Docência à Cadeira de Físico-Química da Escola Politécnica. Publicação Escola Politécnica, 1956.
- 8) Flaschka, H. A.
EDTA Titrations, Pergamon Press, London, 1959, pag. 23.
- 9) Rodden, C. J.
Recent Development and Current Problems in Analytical Chemistry- Nuclear Materials, Anal. Chem. 31, 1940 (1959).
- 10) Rodden, C. J.
The Role of the Analyst in the Preparation of High Purity Nuclear Materials, J. Chem. Ed. 36, 458 (1959).
- 11) Scribner, B. F., and Mullin, H. R.
Carrier-Distillation Method for Spectrographic Analysis and Its Applications to the Analysis of Uranium Base Materials, J. Research Natl. Bur. Standards, 37, 379 (1946).

- 12) Glendenin, L. E.,
Determination of Strontium and Barium Activities in Fission, Radiochemical Studies, Book 3, Edited by C. D. Coryell and N. Sargarmann McGraw-Hill Book Co., Inc., 1951, page 1460.
- 13) Lima, F. W., Atalla, T. L., Abrão, A.
Produção de Fósforo-32, Livre de Carregador, Usando-se Sulfatos como Alvo para Irradiação, Terceiro Simpósio Inter-Americano Sobre Aplicação de Energia Nuclear para Fins Pacíficos, Rio de Janeiro, 1960, T/028.
- 14) Kraus, K. A., Moore, G. E. and Nelson, F.
Anion-exchange Studies XXI- Th (IV) and U (IV) in Hydrochloric Acid. Separation of Thorium, Protoactinium and Uranium. J. Am. Chem. Soc. 78, 2692 (1956).
- 15) Lima, F. W.
Calculation of Amount of Tracer Separated with Precipitates of Its Radioactive Parent, Anal. Chem. 25, 1924 (1954).
- 16) Majundar, A. K. e Chakrabartty, M. M.,
Bismuthiol I as an Analytical Reagent Estimation of Bismuth and Palladium, Z. Anal. Chem. Band, 2 Heft (1959).
- 17) Harrington, C. D. and Ruelle, A. E.,
Uranium Production Technology, D. Nostrand Co. Inc, New York, 1959, página 63.
- 18) Souza Santos, T. D., Barcellos Leite, P. L. e Simões Lopes, I.
Resultados Experimentais de Produção de Pastilhas de UO_2 Para Uso em Elementos Combustíveis, Terceiro Simpósio de Energia Nuclear Para Fins Pacíficos, Rio de Janeiro, 1960.
- 19) Lima, F. W. e Atalla, L. T.,
Doseamento de Fósforo ao Nível de Partes por Milhão em Compostos de Urânio Atômicamente Puros Pelo Método de Diluição Isotópica. Publicação IEA-41.
- 20) Cacciari, A., de Leone, R. Fizzotti, C. e Gabaglio, M. ©
Preparation of Pure Uranium Metal at CNRN,
2ª Conferência Internacional de Usos Pacíficos de Energia Atômica, Genebra, 1958, vol. 4 p. 30.
- 21) Willhelm, H. A.
Development of Uranium Metal Production in America
J. Chem. Ed. 37, 56 (1960).
- 22) Krumholz, P. e K. Brill
Estudo da Descontaminação de Urânio de Tório das Terras Raras pelo Processo da Extração com Tributíil fosfato,
Terceiro Simpósio Inter-Americano de Energia Nuclear Para Fins Pacíficos. T/022.

68.

- 23) Jordan, D. C.
Chemical Pilot Plant Practice, Interscience Chemical Engineering and Technology Library, New York, 1955.
- 24) Rodden, C. J.
Comunicação Pessoal
- 25) Wolfe, B.
ETR Reactor Core Characteristics and Control Systems, TID-7552, USAEC, 1957.
- 26) Nuclearreine Substanzen, publicação E. Merck - A. G. Darmstadt.
- 27) Krumholz, P. Bril, K. Bril S., Behmoiras, J., Gottdenker, F. and Lima, F. W.,
Brazilian Practice in the Separation of Rare Earths, 2ª Conferência Internacional de Usos Pacíficos de Energia Atômica, Genebra, 1958, vol. 22, página 185.
- 28) Long, R. S., Ellis, D., e Magner, J. E.
Improved Methods for the Preparation of High-Purity Uranium Salts, 2ª Conferência Internacional de Usos Pacíficos de Energia Atômica, Genebra, 1958, trabalho 498.
- 29) Du Bailer, A. T., Etude neutronique de G-2 - G-3, Bull. Informations Scientifiques e Techniques, nº 20, 1 (1958).
- 30) Ryle, B. G. et al.,
TBP Extraction Process- Fernald Refinery in Current Commission Methods for Producing UO_3 , UF_3 and UF_4 , USAEC Report TID-5295 National Lead Co., Ohio, 3^o january, 1956 (p. 73 - 142)
- 31) Higgins, I. R. Neil, W. J. e Mc Neese, L. E.,
The Excer Process. An Aqueous Method for Production of Pure Uranium Tetrafluoride from Crude Uranium Sources, 2º Congresso de Aplicações Pacíficas de Energia Nuclear, Genebra, 1958, trabalho 506.